



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

**Προσρόφηση μίγματος βαρέων μετάλλων από υδατικά
διαλύματα σε φυσικώς και χημικώς τροποποιημένα
βιοεξανθρακώματα φλοιού αμυγδάλου**

ΕΛΕΝΑ ΣΔΟΥΚΟΥ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Δ. Βάμβουκα (επιβλέπουσα)

Επ. Καθ. Δ. Πεντάρη

Δρ. Σ. Σφακιωτάκης

ΧΑΝΙΑ, 2023

Περίληψη

Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η προσρόφηση Sr, Mn, Pb και As, από υδατικά διαλύματα, με χρήση ενεργοποιημένου με ατμό βιο-εξανθρακώματος, που προήλθε από πυρόλυση φλοιού αμυγδάλου, στους 700°C. Το βιο-εξανθράκωμα υπέστη και χημική ενεργοποίηση με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και παιπάλη. Μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης και τα ισόθερμα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Τα πειράματα προσρόφησης διακρίθηκαν σε (α) μονομεταλλικά συστήματα, (β) πολυμεταλλικά συστήματα και (γ) σε συστήματα προσρόφησης του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος, για το As.

Τα πειραματικά δεδομένα του μη τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος για την προσρόφηση του Sr και του Mn, προσομοιάστηκαν καλύτερα από το ισόθερμο μοντέλο του Langmuir, με δοσολογία προσροφητή 4g/L, έχοντας μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 11.8 mg/g και 14.3 mg/g αντίστοιχα. Η προσρόφηση του Pb και του As, προσομοιάστηκε καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, με δοσολογία προσροφητή 4g/L και μέγιστη προσροφητική ικανότητα 38.3 mg/g και 12.5 mg/g αντίστοιχα. Στην ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων, το μοντέλο που προσομοίασε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του Sr και του As, ήταν του Freundlich με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 36.7 mg/g και 53.9 mg/g αντίστοιχα, ενώ η ρόφηση του Mn και του Pb, προσομοιάστηκε καλύτερα από το μοντέλο του Langmuir, με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 24.2 mg/g και 49.7 mg/g αντίστοιχα. Στην ρόφηση του As από το τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και παιπάλη, το μοντέλο του Freundlich προσομοίασε καλύτερα τα δεδομένα, με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 27.9 mg/g, 30.9 mg/g και 52.8 mg/g αντίστοιχα.

Abstract

The aim of the master's thesis was the adsorption of Sr, Mn, Pb and As from aqueous solutions using steam-activated biochar, derived from almond shell pyrolysis at 700 °C. The biochar was also physically and chemically activated with $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and quarry dust. Adsorption kinetics and isotherm model of Langmuir and Freundlich, were studied. Adsorption experiments were distinguished in (a) monometallic systems, (b) multimetallic systems and (c) modified biochar adsorption systems, for As.

The experimental data of the unmodified bio-char for the adsorption of Sr and Mn were best simulated by the Langmuir isotherm model, with adsorbent dosage of 4g/L, having a maximum adsorption capacity of 11.8 mg/g and 14.3 mg/g respectively. The adsorption of Pb and As was best simulated by the Freundlich model, with an adsorbent dosage of 4g/L and a maximum adsorption capacity of 38.3 mg/g and 12.5 mg/g respectively. For the simultaneous adsorption of metals, the model that best simulated the experimental data for the adsorption of Sr and As was Freundlich with an adsorbent dosage of 2g/L and a maximum adsorption capacity of 36.7 mg/g and 53.9 mg/g respectively, while the adsorption of Mn and Pb, was best simulated by the Langmuir model, with an adsorbent dosage of 2g/L and a maximum adsorption capacity of 24.2 mg/g and 49.7 mg/g, respectively. Concerning the sorption of As by biochar modified with $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and quarry dust, the Freundlich model best simulated the data, with an adsorbent dosage of 2g/L and a maximum adsorption capacity of 27.9 mg/g, 30.9 mg/g and 52.8 mg/g respectively.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσοι με βοήθησαν κατά την εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Πρώτα από όλους, ευχαριστώ την καθηγήτρια μου κυρία Δέσποινα Βάμβουκα, που ήταν και η επιβλέπουσα καθηγήτρια της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για την εξάριετη συνεργασία μας και την επιστημονική και υλικοτεχνική στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου.

Επίσης ευχαριστώ την επίκουρη καθηγήτρια κυρία Δέσποινα Πεντάρη για τις πολύτιμες συμβουλές της στα ισόθερμα μοντέλα του Langmuir και του Freundlich.

Ακόμη ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις χρήσιμες συμβουλές του στο κομμάτι της μορφοποίησης του κειμένου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Ελένη Χαμηλάκη, του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, για την πολύτιμη βοήθεια της στις μετρήσεις ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Ακόμη ευχαριστώ πολύ την κυρία Μαρία – Liliana Saru , του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, για τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των μετάλλων.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τους αγαπημένους μου γονείς, Κώστα και Όλγα, τις γιαγιάδες μου, Ελένη και Ευαγγελία καθώς και τους θείους μου, Φρόσω και Οδυσσέα για την ηθική στήριξη, την συμπαράσταση και την κατανόησή τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	9
Κεφάλαιο 2.....	11
2.1 Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Υπολείμματα.....	11
2.1.1 Μέθοδο Παραγωγής	11
2.1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την Απόδοση και τις Ιδιότητες	14
2.1.3 Εφαρμογές	15
2.2 Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων.....	17
2.2.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	17
2.2.2 Προσρόφηση Sr,Mn,Pb,As από υδάτινα διαλύματα.....	18
2.2.3 Προσρόφηση μιγμάτων Sr, Mn, Pb και As από υδάτινα διαλύματα	26
Κεφάλαιο 3.....	27
3.1 Επεξεργασία Αρχικού Δείγματος - Χαρακτηρισμός.....	27
3.1.1 Άλεση και κοκκομετρική ανάλυση.....	27
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	27
3.1.3 Ανάλυση ειδικής επιφάνειας και φάσματος FTIR	29
3.2 Πειραματική Διάταξη Παραγωγής Βιο-εξανθρακώματος.....	32
3.3 Μεθοδολογία Πειραμάτων.....	34
3.4 Μέθοδοι Παραγωγής Βιο-εξανθρακωμάτων.....	35
3.4.1 Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό.....	35
3.4.2 Τροποποίηση με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - ενεργοποίηση.....	35
3.4.3 Τροποποίηση με $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - ενεργοποίηση.....	36
3.4.4 Τροποποίηση με παιπάλη- ενεργοποίηση.....	37
3.5 Πειράματα Προσρόφησης Μετάλλων Sr, Mn, Pb, As- Μοντελοποίηση.....	38
3.5.1 Κινητική προσρόφησης.....	38
3.5.2 Πειράματα ισορροπίας	41
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα και Σχόλια.....	43
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος.....	43
4.2 Προϊόντα Πυρόλυσης/ Ενεργοποίησης με Ατμό και Χαρακτηρισμός.....	43
4.3 Προσρόφηση Sr από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα	47
4.3.1 Κινητική της προσρόφησης.....	47

4.3.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης.....	48
4.4 Προσρόφηση Mn από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα.....	52
4.4.1 Κινητική της προσρόφησης	52
4.4.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης	53
4.5 Προσρόφηση Pb από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα.....	56
4.5.1 Κινητική της προσρόφησης.....	56
4.5.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης.....	57
4.6 Προσρόφηση As από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα.....	60
4.6.1 Κινητική της προσρόφησης.....	60
4.6.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης.....	61
4.7 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Sr, Mn, Pb, As από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα....	64
4.8 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και Ενεργοποιημένο με Ατμό.....	72
4.9 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ και Ενεργοποιημένο με Ατμό.....	77
4.10 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με παιπάλη και Ενεργοποιημένο με Ατμό.....	82
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα.....	87
Βιβλιογραφία.....	89
Παράρτημα.....	95
Ευρετήριο Πινάκων.....	6
Ευρετήριο Σχημάτων.....	7
Ευρετήριο Εικόνων.....	7

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1. Χημική σύσταση (%) παιπάλης.....	37
Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ή στοιχειακή ανάλυση (% ξηρού).....	43
Πίνακας 4.2. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένου βιο-εξανθρακώματος (%επιξηρού).....	45
Πίνακας 4.3. Ειδική επιφάνεια και πορώδες βιο-εξανθράκωμα στους 700°C.....	45
Πίνακας 4.4. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων.....	46
Πίνακας 4.5. Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Sr.....	48
Πίνακας 4.6. Απόδοση προσρόφησης Sr από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.....	49
Πίνακας 4.7. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Sr.....	50
Πίνακας 4.8. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας.....	51
Πίνακας 4.9. Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Mn.....	53
Πίνακας 4.10. Απόδοση προσρόφησης Mn από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.....	53
Πίνακας 4.11. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Mn.....	55
Πίνακας 4.12. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας.....	55
Πίνακας 4.13. Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Pb.....	57
Πίνακας 4.14. Απόδοση προσρόφησης Pb από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.....	57
Πίνακας 4.15. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Pb.....	59
Πίνακας 4.16. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας.....	59
Πίνακας 4.17. Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση As.....	61
Πίνακας 4.18. Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.....	61
Πίνακας 4.19. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του As.....	63
Πίνακας 4.20. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας.....	63
Πίνακας 4.21. Απόδοση προσρόφησης Sr,Mn,Pb,As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.....	65
Πίνακας 4.22. Παράμετροι ανάλυσης FTIR ταυτόχρονης προσρόφησης.....	66
Πίνακας 4.23. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας (προσρόφησης 4g/L).....	71
Πίνακας 4.24. Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.....	72
Πίνακας 4.25. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν την προσρόφηση του As.....	74
Πίνακας 4.26. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετά την προσρόφηση του As.....	74
Πίνακας 4.27. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας (προσρόφησης 4g/L).....	76
Πίνακας 4.28. Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.....	77
Πίνακας 4.29. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ πριν την προσρόφηση του As.....	79
Πίνακας 4.30. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ μετά την προσρόφηση του As.....	79

Πίνακας 4.31. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας (προσρόφησης 4g/L).....	81
Πίνακας 4.32. Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.....	82
Πίνακας 4.33. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος -παιπάλης πριν την προσρόφηση του As.....	84
Πίνακας 4.34. Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος -παιπάλης μετά την προσρόφηση του As.....	86
Πίνακας 4.35. Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας (προσρόφησης 4g/L).....	86

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 4.1.	44
Σχήμα 4.2. Φάσμα FTIR βιο-εξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων.....	46
Σχήμα 4.3. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Sr από το βιο-εξανθράκωμα.....	47
Σχήμα 4.4. FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά τη προσρόφηση του Sr.....	49
Σχήμα 4.5. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Sr από το βιο-εξανθράκωμα.....	51
Σχήμα 4.6. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Mn από το βιο-εξανθράκωμα.....	52
Σχήμα 4.7. FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά τη προσρόφηση του Mn.....	54
Σχήμα 4.8. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Mn από το βιο-εξανθράκωμα.....	55
Σχήμα 4.9. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Pb από το βιο-εξανθράκωμα.....	56
Σχήμα 4.10. FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά τη προσρόφηση του Pb.....	58
Σχήμα 4.11. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Pb από το βιο-εξανθράκωμα.....	59
Σχήμα 4.12. Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του As από το βιο-εξανθράκωμα.....	60
Σχήμα 4.13. FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά τη προσρόφηση του As.....	62
Σχήμα 4.14. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As από το βιο-εξανθράκωμα.....	63
Σχήμα 4.15. FTIR ταυτόχρονης προσρόφησης μετάλλων.....	65
Σχήμα 4.16. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Sr από το βιο-εξανθράκωμα.....	67
Σχήμα 4.17. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Mn από το βιο-εξανθράκωμα.....	68
Σχήμα 4.18. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Pb από το βιο-εξανθράκωμα.....	69
Σχήμα 4.19. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As από το βιο-εξανθράκωμα.....	70
Σχήμα 4.20. FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν και μετά την προσρόφηση του As.....	73
Σχήμα 4.21. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As από το βιο-εξανθρακώματος - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75
Σχήμα 4.22. FTIR βιο-εξανθρακώματος - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ πριν και μετά την προσρόφηση του As.....	78
Σχήμα 4.23. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As από το βιο-εξανθρακώματος - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80

Σχήμα 4.24. FTIR βιο-εξανθρακώματος - παιπάλης πριν και μετά την προσρόφηση του As.....	83
Σχήμα 4.25. Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As από το βιο-εξανθρακώματος - παιπάλης.....	85

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1 Απεικόνιση βιομάζας αγροτικού υπολείμματος.....	12
Εικόνα 2 Μέθοδοι παραγωγής βιο-εξανθρακώματος.....	13
Εικόνα 3 Απεικόνιση ανάλυσης FTIR.....	31
Εικόνα 4 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης πυρόλυσης.....	33
Εικόνα 5 Απεικόνιση τροποποίησης βιο-εξανθρακώματος με $MgCl_2 \bullet 6H_2O$	35
Εικόνα 6 Διάταξη ICP-MS.....	39

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Η κοινωνία πλέον οδηγείται από ένα σύστημα, το οποίο προωθεί την εκβιομηχάνιση της παραγωγής, που έχει ως αποτέλεσμα την ρήξη της μεταβολικής σχέσης του ανθρώπου και της φύσης, τον λεγόμενο <<οικολογικό κύκλο>>. Οι άνθρωποι είναι κομμάτι της φύσης, αλλά με τον τρόπο που ενεργεί μία καπιταλιστική οικονομία, καταναλώνουν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από αυτήν που επιστρέφουν στη φύση και με αυτόν τον τρόπο δημιουργούν ανεπανόρθωτες ισορροπίες. Πραγματοποιείται έτσι ρήξη στον μεταβολικό κύκλο, καθώς τα υπολείμματα που προκύπτουν από τις φυσιολογικές λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού όπως και τα απόβλητα της βιομηχανικής παραγωγής και της κατανάλωσης, δεν επανεισάγονται στο κύκλο της παραγωγής, στο πλαίσιο ενός πλήρους μεταβολικού κύκλου.

Σε ένα σύγχρονο σύστημα αγοράς, η παραγωγική διαδικασία δεν συμβαδίζει με τις πραγματικές ποσοτικές και ποιοτικές ανάγκες των ανθρώπων, ενθαρρύνοντας έτσι το φαινόμενο της υπερσυσσώρευσης προϊόντων και αποβλήτων αντίστοιχα. Η εγγενής τάση του σύγχρονου κόσμου είναι καθαρά αντι-οικολογική, καθώς παράγεται πληθώρα προϊόντων και το περιβάλλον ρυπαίνεται όλο και περισσότερο. Ένα είδος ρύπων είναι τα βαρέα μέταλλα, τα οποία αποτελούν απειλή τόσο του περιβάλλοντος όσο και της ανθρώπινης ζωής, λόγω κυρίως της βιοδιαθεσιμότητας και κινητικότητας τους. Κρίνεται αναγκαία η αντιμετώπιση της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, καθώς δεν αποδομούνται και είναι ικανά να παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα τόσο στο έδαφος όσο και σε υδάτινο περιβάλλον. Δεν επηρεάζονται από θερμικές ή φυσικοχημικές διεργασίες, επιταχύνοντας έτσι την βιοσυσσώρεσή τους στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας. Παράλληλα τα μέταλλα αν αφομοιωθούν από έναν οργανισμό, έχουν την δυνατότητα να αυξάνουν την συγκέντρωσή τους σε αυτόν.

Η απομάκρυνση αυτών των ρύπων με τον συμβατικό τρόπο απορρύπανσης είναι χρονοβόρα και αρκετά ακριβή, επομένως η επιστημονική κοινότητα στράφηκε σε έναν εναλλακτικό τρόπο σταθεροποίησης ή απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, που περιλαμβάνει την *in situ* απορρύπανση, όπως είναι η χρήση προσροφητικών υλικών. Αυτός ο τρόπος αντιμετώπισης δεν απαιτεί την μεταφορά του ρύπου σε άλλη τοποθεσία, αλλά στοχεύει στην ρόφηση του ρύπου από ένα προσροφητικό μέσο. Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, όπου άτομα, ιόντα ή μόρια προσκολλούνται πάνω σε μία επιφάνεια. Το πιο κοινό προσροφητικό μέσο είναι ο ενεργός άνθρακας, λόγω της αποδοτικότητάς του. Όμως, πλέον χρησιμοποιείται το βιο-εξανθράκωμα αντί αυτού, καθώς έχουν παρόμοιες ιδιότητες, είναι οικονομικότερο

κατά την παραγωγή του, γιατί δεν απαιτείται το στάδιο της ενεργοποίησης, όπως συμβαίνει στον ενεργό άνθρακα και συνολικά έχει μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, κρίνοντας το περιβαλλοντικά αποδεκτό.

Το βιο-εξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από πυρόλυση του δείγματος βιομάζας και συγκεκριμένα φλοιού αμυγδαλού, στους 700°C και ύστερα υπέστη φυσική ενεργοποίηση με ατμό. Για τον χαρακτηρισμό του βιο-εξανθρακώματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους μέσω ανάλυσης B.E.T., των οργανικών λειτουργικών ομάδων, μέσω ανάλυσης φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), καθώς και χημικές αναλύσεις, όπως προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.

Εκτός από την φυσική ενεργοποίηση το βιο-εξανθράκωμα υπέστη και χημική ενεργοποίηση μέσω εμποτισμού με κατάλληλα χημικά μέσα, με σκοπό την ενίσχυση της προσροφητικής του ικανότητάς, μόνο για την περίπτωση της προσρόφησης του As. Τα χημικά μέσα, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ και παιπάλη.

Ύστερα, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα, καθώς η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης έχει σκοπό τον προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται προκειμένου να επέλθει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, πληροφορίας απαραίτητης για την μετέπειτα διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης σε ισορροπία. Τα πειράματα προσρόφησης διακρίθηκαν σε (α) προσρόφηση μονομεταλλικών συστημάτων για τη ρόφηση του Sr, Mn, Pb και As, (β) πολυμεταλλικών συστημάτων, όπου τα 4 αυτά μέταλλα συνυπήρχαν, ως μίγματα μετάλλων και (γ) εκείνων που αντιστοιχούν στην προσρόφηση του As, από τροποποιημένο με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ και παιπάλη βιο-εξανθράκωμα.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν το pH, η ποσότητα του προσροφητή (g/L) και η συγκέντρωση των μετάλλων στα υδατικά διαλύματα (1-100 ppm). Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich, με σκοπό την αξιολόγηση του μηχανισμού ρόφησης των βαρέων μετάλλων.

Κεφάλαιο 2

2.1. Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων από Αγροτικά

Υπολείμματα

2.1.1 Μέθοδο παραγωγής

Το βιο-εξανθράκωμα είναι το πλούσιο σε άνθρακα προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης (πυρόλυσης) της βιομάζας.

Οι πηγές προέλευσης της βιομάζας είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας, που είναι συνήθως τα απορρίμματα, τα φυτικά υπολείμματα και τα ζωικά απόβλητα και έχουν στόχο τη παραγωγή βιοκαυσίμων, θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούνται από καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά και διακρίνονται στις γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες (ελαιοκράμβη, ηλίανθος, γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, ζαχαρότευτλα, σιτάρι- κριθάρι, κενάφ, αραβόσιτος καλάμι, μίσχανθος και αγριοαγκινάρα) και στις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες (ευκάλυπτος και ψευδακακία).

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας παράγονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και από κάποια φυσικά γεγονότα. Ο όρος υπολειμματικές μορφές βιομάζας αναφέρεται κυρίως σε απορρίμματα που προέρχονται από παρθένα βιομάζα. Διακρίνονται σε αγροτικά υπολείμματα, δασικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και δημοτικά απόβλητα.

Ως αγροτικά υπολείμματα ορίζονται τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία και εγκαταλείπονται στους αγρούς, ύστερα από τη συγκομιδή τους, είτε τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς [1]. Αυτά τα υπολείμματα είναι μεγάλων διαστάσεων, κάτι που τα καθιστά δύσκολα στη μεταφορά, μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα καλλιεργειών μπορεί να είναι άχυρο κριθαριού, μαλακό άχυρο σίτου, σκληρό άχυρο σίτου, άχυρο ρυζιού, άχυρο δρυός, άχυρο ηλίανθου, κώνοι αραβοσίτου, φύλλα ζαχαρότευτλου, στελέχη αραβοσίτου, στελέχη βάμβακος, στελέχη καπνού, κλαδέματα ελιάς, κλαδέματα μηλιάς, κλαδέματα πορτοκαλιάς, κλαδέματα αμυγδαλιάς, κλαδέματα βερικοκιάς, κλαδέματα λεμονιάς, κλαδέματα αμπέλου καθώς και κλαδέματα κερασιάς.



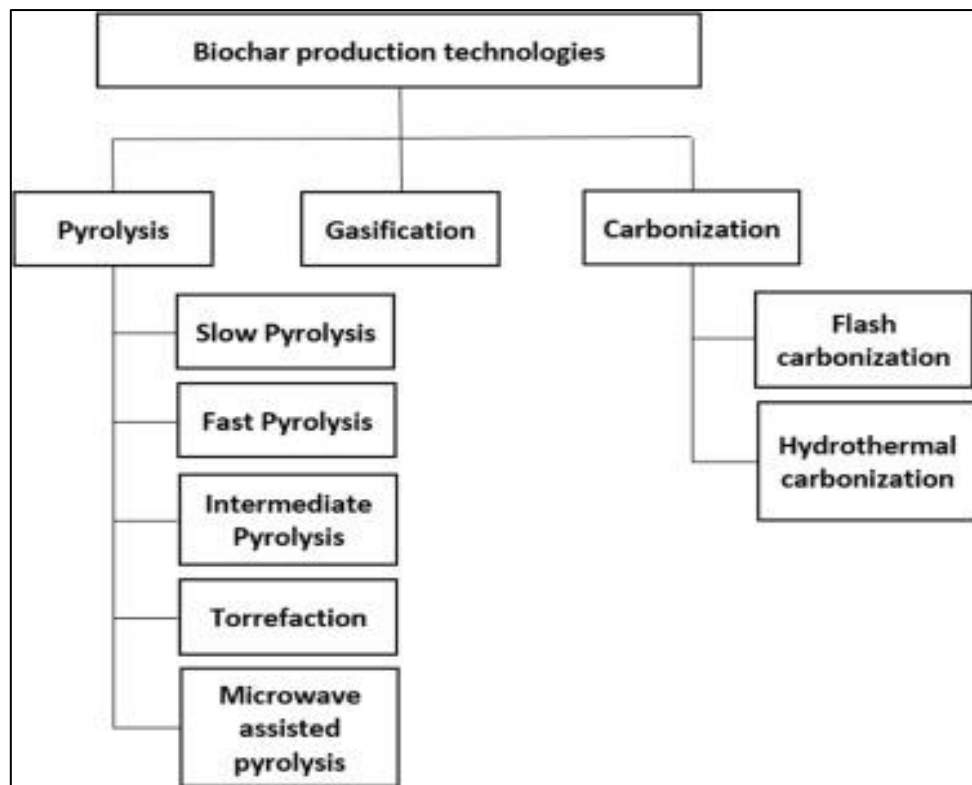
Εικόνα 1 Απεικόνιση βιομάζας αγροτικού υπολείμματος.

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά με διάφορες μεθόδους. Η καταλληλότερη μέθοδος αξιοποίησης εξαρτάται άμεσα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας, το επιθυμητό προϊόν, την διαθέσιμη ποσότητα, καθώς επίσης και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Οι δύο σημαντικότερες μέθοδοι μετατροπής της βιομάζας είναι η θερμοχημική και η βιοχημική επεξεργασία. Στην θερμοχημική μέθοδο χρησιμοποιείται κυρίως ξηρή βιομάζα (υγρασία < 10%) με μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Στις διεργασίες θερμοχημικής επεξεργασίας ανήκει η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση και η πυρόλυση [15]. Η πυρόλυση είναι αυτή που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος. Αντίθετα, στην βιοχημική μέθοδο χρησιμοποιείται βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες ή σάκχαρα και νερό (υγρασία > 40%). Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα και στη συνέχεια ζυμώνονται σε βιο-αιθανόλη, μέσω ενζυμικής δράσης μικροοργανισμών, ή άλλων χημικών διεργασιών [1]. Η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση ανήκουν στις βιοχημικές διεργασίες.

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία άμεσης θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης, απουσία οξυγόνου με σκοπό την παραγωγή α) στερεού (βιο-εξανθράκωμα), β) υγρού (κλάσματα πίσσας) και γ) αέριου προϊόντος.

Το βιο-εξανθράκωμα προέρχεται από αργή πυρόλυση. Η αργή πυρόλυση χαρακτηρίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής και χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης. Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης προέρχεται από ταχεία πυρόλυση, με μικρούς χρόνους παραμονής και μέτρια θερμοκρασία πυρόλυσης (περίπου 500°C).

Βιο-εξανθράκωμα ωστόσο μπορεί να παραχθεί και από άλλες μεθόδους εκτός της πυρόλυσης, όπως με θερμική αναγωγή χωρίς άνθρακα, αεριοποίηση, ταχεία ενανθράκωση, μικροκύματα και υδροθερμική ενανθράκωση.



Εικόνα 2 Μέθοδοι παραγωγής βιο-εξανθρακώματος [35].

2.1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες

Η ποιοτική σύσταση του βιο-εξανθρακώματος διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο στην επικείμενη χρήση του. Ακόμη, καθώς το βιο-εξανθράκωμα προέρχεται από τη πυρόλυση της βιομάζας, υψίστης σημασίας για την αποδοτικότητα και τις ιδιότητές του, παίζουν τόσο το είδος, η χημική σύσταση και δομή της βιομάζας όσο και οι παράμετροι της πυρόλυσης. Παράμετροι της πυρόλυσης είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης.

Αναλυτικότερα, με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, υφίσταται μία μείωση στην απόδοση του βιο-εξανθρακώματος. Παράλληλα, παρατηρείται μεγάλη μείωση της αποδοτικότητας του βιο-εξανθρακώματος σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης <400°C. Αυτό υφίσταται καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες πραγματοποιούνται αντιδράσεις απομάκρυνσης υγρασίας, πτητικών και άλλων μη συμπυκνωμένων αερίων, όπως μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Η θερμοκρασία της πυρόλυσης επιδρά και στα χαρακτηριστικά του βιο-εξανθρακώματος. Για παράδειγμα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, το βιο-εξανθράκωμα που παράγεται θα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και μικρότερη σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Οι υψηλές θερμοκρασίες συμβάλλουν στη διάσπαση των ασθενέστερων δεσμών της δομής του βιο-εξανθρακώματος.

Υπάρχει μία απομάκρυνση των πολικών μορίων και ένας μεγαλύτερος βαθμός ανθρακοποίησης, που συντελούν στην ανάπτυξη αρωματικών δομών. Έτσι, οι υψηλές θερμοκρασίες επιφέρουν βιο-εξανθρακώματα που είναι είτε περισσότερο αρωματικά, είτε λιγότερο πολικά, είτε περισσότερο υδροφοβικά.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης, αυξάνεται το pH του βιο-εξανθρακώματος. Η αύξηση αυτή του pH είναι αλληλένδετη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα και σε αλκάλια, στο τελικό βιο-εξανθράκωμα.

Η ικανότητα του βιο-εξανθρακώματος να προσροφά θρεπτικά συστατικά όπως ασβέστιο, επηρεάζεται από την θερμοκρασία πυρόλυσης. Ειδικότερα η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του βιο-εξανθρακώματος, δηλαδή της ικανότητάς του να προσροφά θρεπτικά συστατικά.

Τέλος, η θερμοκρασία της πυρόλυσης επηρεάζει και τη δομή του βιο-εξανθρακώματος, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία της πυρόλυσης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνειά του.

Ταυτόχρονα, η σύσταση της βιομάζας είναι αλληλένδετη με τη ποσότητα του βιο-εξανθρακώματος που θα παραχθεί. Η ξυλώδης βιομάζα αποτελείται από τα εξής δομικά συστατικά την ημικυτταρίνη, την κυτταρίνη, τη λιγνίνη και τα εκχυλίσμα συστατικά (extractives).

Η κυτταρίνη, όπως και η λιγνίνη, διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες που δεν ξεπερνούν τους 500°C. Η λιγνίνη χαρακτηρίζεται από μία σταθερότητα στη διαδικασία της αποσύνθεσης, όποτε βιομαζικά υλικά που περιέχουν υψηλά ποσοστά λιγνίνης, αποφέρουν μεγαλύτερη απόδοση σε βιο-εξανθράκωμα.

Η βιομάζα περιέχει τέφρα, η οποία επηρεάζει και αυτή αναλογικά την απόδοση του βιο-εξανθρακώματος. Τα πτητικά συστατικά, ο σταθερός άνθρακας, η υγρασία, η τέφρα, η περιεκτικότητα σε N, S, O, C χαρακτηρίζουν το είδος της βιομάζας και διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του βιο-εξανθρακώματος. Όσο πιο πολλά πτητικά έχει η βιομάζα, τόσο μικρότερη απόδοση σε βιο-εξανθράκωμα υπάρχει.

Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας επηρεάζει την αποδοτικότητα. Ιδανικά προτιμούνται ομοιόμορφα και μικρά σε μέγεθος σωματίδια βιομάζας, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση. Όσο μεγαλύτερα είναι τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο χρόνος παραμονής αυτών στην κλίνη, άρα και μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος.

2.1.3 Εφαρμογές

Το βιο-εξανθράκωμα, λόγω της ιδιότητάς του να παραμένει στο έδαφος σταθερό – χωρίς να αποσυντίθεται – για χιλιάδες χρόνια, αλλά και της ικανότητάς του να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους, μπορεί α) να συνεισφέρει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, β) να βελτιώσει τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους και γ) να αποκαταστήσει τα ρυπασμένα εδάφη. Είναι κατάλληλο να προσροφά είτε οργανικούς είτε ανόργανους ρύπους του εδάφους και των υδάτων.

Η προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω σε μία στερεή επιφάνεια. Η δέσμευση αυτή μπορεί να οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις, οπότε διακρίνεται η φυσική και η χημική προσρόφηση. Στη φυσική προσρόφηση, οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ του στερεού και των προσροφούμενων σωματιδίων οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals και είναι ασθενείς δεσμοί της τάξεως 20-50 kJ/mol. Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της προσροφούσας επιφάνειας είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί της τάξεως των 100-400 kJ/mol. Η προσρόφηση χρησιμοποιείται, είτε για τον καθαρισμό αερίων και υγρών από τα ανεπιθύμητα συστατικά που περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις (π.χ. αποχρωματισμός υγρών, ξήρανση αερίων), είτε για την ανάκτηση, από αραιά διαλύματα, χρήσιμων συστατικών (π.χ υδρογονανθράκων) [4].

Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο. Συνεπώς, τα προσροφητικά υλικά για να είναι ικανά να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες προσροφούμενου, πρέπει να διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια [4].

Τα διάφορα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία διαθέτουν μεγάλη ειδική ανά μονάδα βάρους επιφάνεια, γύρω στα 300-1000 m²/g, που οφείλεται όχι τόσο στην εξωτερική, όσο στην εσωτερική επιφάνεια των μακροπόρων, των μεσοπόρων και των μικροπόρων του υλικού, που σχετίζονται με τη δομή αυτού [4].

Το βιο-εξανθράκωμα διαφοροποιείται από άλλα οργανικά υλικά στο τομέα της χρήσης του στο έδαφος. Αναλυτικότερα, λόγω του μεγάλου του πορώδους και της χημικής του φύσης, έχει την ικανότητα να προσελκύει και να διατηρεί το νερό και άλλα θρεπτικά συστατικά, όπως το άζωτο και ο φώσφορος. Λειτουργεί ως λίπασμα αργής αποδέσμευσης. Έτσι, σε εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες και ανεπαρκή αποθέματα νερού, η εφαρμογή του μπορεί να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και να διατηρήσει τις θρεπτικές ουσίες, συμβάλλοντας έτσι σε μία μεγαλύτερη αποδοτικότητα των καλλιεργειών. Χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό, βελτιώνοντας τις ιδιότητες του εδάφους και ως ένας τρόπος απορρύπανσης μολυσμένων με ρύπους εδαφών.

Η ικανότητά του να προσροφά τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους έγκειται στην ικανότητά του να προσροφά κατίοντα ανά μονάδα άνθρακα. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου, στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και στο μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο. Όσο αφορά τη χρήση του ως μέσο κατάλληλο για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, οφείλεται στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του. Η ιδιότητα αυτή το καθιστά κατάλληλο να προσροφά είτε οργανικούς είτε ανόργανους ρύπους του εδάφους

Ο άνθρακας που παραμένει από την πυρόλυση του βιο-εξανθρακώματος, δεσμεύεται και μένει στο έδαφος για εκατοντάδες χρόνια, αποτρέποντας έτσι την απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα ως διοξείδιο του άνθρακα. Για αυτό το λόγο ο άνθρακας του βιο-εξανθρακώματος δεν συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα του να αντιδρά και να αντιστέκεται τελικώς στην αποσύνθεση. Βέβαια κάποια στιγμή, σε χρόνο που είναι δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς, ο άνθρακας που κρατείται στο έδαφος λόγω του βιο-εξανθρακώματος θα οξειδωθεί και αυτός σε διοξείδιο του άνθρακα. Το πόσο ένα βιο-εξανθράκωμα καθίσταται ικανό να δεσμεύσει τον άνθρακα εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής, το είδος βιομάζας, το είδος εδάφους όπου χρησιμοποιείται και τις συνθήκες πραγματοποίησης της πυρόλυσης.

Το βιο-εξανθράκωμα έχει αρκετές ομοιότητες με τον ενεργό άνθρακα, όπως το ότι παράγεται και αυτό με την διαδικασία της πυρόλυσης της βιομάζας και εμφανίζει και αυτό μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Ωστόσο, το βιο-εξανθράκωμα πυρολύεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον γαιάνθρακα λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας του σε πτητικά. Ακόμη δεν ανθρακοποιείται πλήρως, με αποτέλεσμα η επιφάνεια που δεν υπέστη ανθρακοποίηση να μπορεί να δεσμεύει τους ρύπους του εδάφους ή αντίστοιχα των υδάτων. Η επιφάνεια αυτή μπορεί να είναι υδροξυλικές, φαινολικές και καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδες. Αυτά τα χαρακτηριστικά του το καθιστούν ικανό να προσροφά τόσο οργανικούς, όσο και ανόργανους ρύπους του εδάφους και των υδάτων.

2.2. Χρήση Βιοεξανθρακωμάτων για Αποκατάσταση

Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων

2.2.1 Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από λιπάσματα, βιομηχανίες γυαλιού, βιομηχανίες μπαταριών, βυρσοδεψεία, γαλβανιστήρια, φυτοφάρμακα, ορυχεία, μεταλλουργεία και βαφεία. Τα μέταλλα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες [2]:

- Σιδηρούχα (Fe και Mn)
- Μη – σιδηρούχα

Τα μη – σιδηρούχα μέταλλα κατηγοριοποιούνται σε:

- Βαρέα μέταλλα (Cu, Pb, Sn, Zn, Ni)
- Ελαφρά μέταλλα (Al, Mg, Ca, K, Na, Ba, Sr)
- Ευγενή μέταλλα (Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag)
- Σπάνια μέταλλα

Τα σπάνια μέταλλα χωρίζονται σε:

- Μέταλλα υψηλού σ.ζ.(W, V, Ti, Ta, Zr, Nb, Mo)
- Ελαφρά μέταλλα (Be, Rb, Li)
- Διασκορπισμένα μέταλλα (Ge, Ga, Th, In, Rh, Se, Te)
- Σπάνιες γαίες (La, Ce, Tb, Hf, Sm, Y, Ho)
- Ραδιενεργά μέταλλα (Th, Ra, Ac, Po, U)

Η επιλογή των βαρέων μετάλλων είναι σκόπιμη, καθώς οι ανόργανοι ρύποι και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ τοξικά τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία του ανθρώπου. Μάλιστα, έχουν την ικανότητα να αποθηκεύονται και να λειτουργούν προσθετικά σε βάθος χρόνου, στον ανθρώπινο οργανισμό [2].

2.2.2 Προσρόφηση Sr,Mn, Pb, As από υδάτινα διαλύματα

Μη τροποποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

Όπως αναφέρθηκε, το βιο-εξανθράκωμα είναι ικανό να δεσμεύει οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Την θεωρία αυτή έρχονται να πιστοποιήσουν οι Jamil Anwar et al. [9], οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιομάζα από φλούδες μπανάνες, στοχεύοντας στην προσρόφηση του μολύβδου και τη μέτρηση για εκτίμηση μετάλλων μέσω φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης φλόγας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, οι μέγιστες ποσότητες μολύβδου που προσροφήθηκαν (qm), όπως αξιολογήθηκαν από την ισόθερμη Langmuir ήταν 2.18 mg ανά γραμμάριο σκόνης μπανανόφλουδας, αντίστοιχα. Έτσι οι φλούδες μπανάνας που είναι ένα απόβλητο υλικό έχουν καλές δυνατότητες ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων, όπως ο μολύβδος, από το νερό.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά πειράματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων, που χρησιμοποιούν διάφορα είδη βιομάζας ως προσροφητικά υλικά, όπως οι M.A. Hossain et al. [7] που χρησιμοποίησαν αγροτικά απόβλητα και συγκεκριμένα λάχανο, με σκοπό την προσρόφηση Pb(II) από υδάτινα περιβάλλοντα. Αναλυτικότερα, αποξηραμένη και αλεσμένη σκόνη των απορριμμάτων λάχανου χρησιμοποιήθηκε για τη ρόφηση ιόντων μετάλλου. Οι βασικές λειτουργικές ομάδες των αποβλήτων λάχανου, για τη ρόφηση των μετάλλων, ήταν το υδροξύλιο, η αμίνη και οι καρβοξυλικές ομάδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, τα απόβλητα λάχανου προσρόφησαν ικανοποιητική ποσότητα Pb(II), από τα υδάτινα περιβάλλοντα. Ωστόσο, η παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων κατέστειλε τη ρόφηση των μεταλλικών ιόντων στόχου.

Την ρόφηση του μολύβδου (Pb^{2+}) ερεύνησαν και οι Lingqin Liu et al. [19], χρησιμοποιώντας όμως βιο-εξανθράκωμα που προήλθε από μίσχου καλαμποκιού (CSBs). Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του βιο-εξανθρακώματος ήταν στους $450^{\circ}C$ (CSB450) και ήταν ίση με 49.70 mg g^{-1} , θεωρώντας το ένα αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για το μόλυβδο. Για υψηλότερες θερμοκρασίες η προσρόφηση του μολύβδου από το CSB μειώθηκε, καθώς μειώθηκαν οι επιφανειακές του λειτουργικές ομάδες.

Η δέσμευση του Pb από μολυσμένα υδάτινα περιβάλλοντα έγινε αντικείμενο ενδιαφέροντος και από τους Myoung Eun Lee et al. [20], οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα από φύλλο ginkgo (GL), κέλυφος φυστικιού (PS) και φύλλο Metasequoia (ML) και τα παράγωγα βιο-εξανθρακώματά τους GB, PB και MB αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το GB παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του Pb από τα άλλα προσροφητικά. Η μέγιστη προσρόφηση Pb από το GB ήταν ίση με 138.9 mg/g , από το GL ίση με 117.6 mg/g .

Το μόλυβδο (Pb) μελέτησαν σχετικά με το πώς μπορεί να προσροφηθεί από βιο-εξανθράκωμα και οι Tarek M. Abdel et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα, που προήλθε από πεύκο ύστερα από πυρόλυση του τελευταίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βιο-εξανθράκωμα έχει μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, ικανότητα που το καθιστά αποδοτικό προσροφητικό για την δέσμευση των συγκεκριμένων μετάλλων. Αναλυτικότερα η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος ήταν 440 mg g^{-1} , για το Pb, σε $pH=7$ και 520 mg g^{-1} , για το Pb, σε $pH=6$.

Τέλος, αξιοσημείωτο ενδιαφέρον παρουσιάζει η έρευνα των Samya Abdelhadi et al., οι οποίοι σύγκριναν έναν ενεργό άνθρακα (CAC) με ένα βιο-εξανθράκωμα από στερεά απόβλητα ελιάς και συγκεκριμένα από τις ποικιλίες ελιάς των Picual και Σουρή, στοχεύοντας στην προσρόφηση Pb από μολυσμένα υδάτινα περιβάλλοντα. Αναφέρθηκε ότι η επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος ανέρχεται στο $1.65\text{-}8.12 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ για τον ενεργό άνθρακα στα $1100 \text{ m}^2/\text{g}$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, το βιο-εξανθράκωμα είχε μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης για το Pb με περισσότερο από 85 % συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα (CAC). Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η επιφάνεια δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μοναδικός προγνωστικός παράγοντας ρόφησης τοξικών μετάλλων.

Τροποποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

Το τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα δημιουργήθηκε με στόχο την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας του βιο-εξανθρακώματος. Προκύπτει είτε με αλλαγές στη διαδικασία της παραγωγής, είτε με τον εμπλουτισμό των υλικών με χημικά μέσα, πριν ή μετά τη θερμική τους διεργασία. Το βιο-εξανθράκωμα βελτιώνει τις

προσροφητικές ικανότητες, είτε με φυσική, είτε με χημική ενεργοποίηση. Τα χημικά μέσα που εμπλουτίζουν το βιο-εξανθράκωμα αυξάνοντας την ειδική επιφάνειά του και την προσροφητική ικανότητά του, μπορεί να είναι χημικές ενώσεις όπως KOH, ZnCl₂, NaOH, H₂SO₄ και Fe₃O₄.

Ακόμη ο εμπλουτισμός μπορεί να γίνει και με χιτίνη για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, αλλά και με αναερόβια χώνευση της βιομάζας πριν από την πυρόλυση.

Η ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος με εμποτισμό NaOH έχει καλύτερες επιπτώσεις στις ιδιότητες του βιο-εξανθρακώματος και ιδιαίτερα στην προσρόφηση Mn από υδάτινα περιβάλλοντα. Για παράδειγμα οι Qiang An et al., παρασκεύασαν ένα βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με NaOH, το MBC, από φλούδα πόμελο και κατέληξαν ότι η διαδικασία τροποποίησης βελτίωσε σημαντικά τους πόρους στη δομή του MBC και ήταν ωφέλιμη για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης του Mn²⁺ από το MBC. Ακόμη, ο ολικής ανάκλασης μετασχηματισμός Fourier (ATR-FT-IR), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XRS), και η περίθλαση ακτίνων X (XRD), απέδειξαν ότι η διαδικασία τροποποίησης εισήγαγε COO⁻¹ και CO^{(2/3)-} στο (MBC), τα οποία μπορούσαν να αντιδράσουν με το Mn²⁺ και να σχηματίσουν COOMn⁺ και MnCO₃ μέσω ανταλλαγής κατιόντων και επιφάνειας κατακρημνίσεως. Αυτός ίσως να ήταν ο κύριος λόγος, για τον οποίο βελτιώθηκε η απόδοση προσρόφησης Mn από το MBC.

Την ίδια χημική ενεργοποίηση με NaOH (DSB-PB) αλλά και με το οξύ HCl (DSB-PA), χρησιμοποίησαν και οι Zainab Mahdi et al. [14], για την ενεργοποίηση βιο-εξανθρακώματος που προήλθε από την πυρόλυση βιομάζας από σπόρους χουρμά, στοχεύοντας στην δέσμευση του Pb²⁺. Τα αποτελέσματα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξαν ότι, η επεξεργασία τόσο με τη βάση όσο και με το οξύ ενίσχυσε την πορώδη δομή του βιο-εξανθρακώματος. Η φασματοσκοπία υπέρυθρων, αντίστοιχα, έδειξε ότι από την παραπάνω επεξεργασία εμπλουτίστηκαν οι λειτουργικές ομάδες (π.χ φαινολικές ομάδες) στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, στοιχείο που διευκόλυνε την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Η αλκαλική επεξεργασία είχε λιγότερο σημαντικό αντίκτυπο στις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος. Αναλυτικότερα, το DSB-PA έδειξε υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης 0.911 για ρόφηση Pb²⁺. Σε σύγκριση με τον μη-ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα, οι ικανότητες προσρόφησης του DSB-PA για Pb²⁺ αυξήθηκαν κατά 27%.

Το αλεσμένο καλαμπόκι τροποποιήθηκε με CH_3OH και NaOH για διερεύνηση της επίδρασης της χημικής τροποποίησης στην ικανότητα δέσμευσης του Pb(II) . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο Pb(II) που δεσμεύεται από τη βιομάζα εξαρτάται από το pH και η κινητική περιγράφεται κατάλληλα από το μοντέλο Lagergren δεύτερης τάξης. Η μέγιστη ικανότητα δέσμευσης Pb(II) q_{max} που υπολογίστηκε από την ισόθερμη Langmuir ήταν 0.0783 mmol/g. Μετά τη βασική υδρόλυση της βιομάζας, η ικανότητα προσρόφησης του Pb(II) αυξήθηκε από 0.0783 mmol/g σε 0.2095 mmol/g (περίπου 43.4 mgPb/g). Ωστόσο, η ικανότητα δέσμευσης στα εστεροποιημένα καλαμπόκια μειώθηκε σημαντικά από 0.0783 mmol/g σε 0.0381 mmol/g. Η ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έδειξε ότι το υδροξύλιο και οι καρβοξυλικές ομάδες (COO^-) στη βιομάζα παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της δέσμευσης του Pb(II) . Τα δεδομένα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (XPS) έδειξαν ότι ο υπόλοιπος μόλυβδος προσροφάται ως Pb^{2+} και συνδέεται με ομάδες οξειδίων στη βιομάζα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προήλθαν και από την μελέτη των Amali Herath et al.[6], οι οποίοι παρασκεύασαν ένα βιο-εξανθράκωμα τροποποιημένο με KOH , στοχεύοντας στην ενίσχυση της αποτελεσματικότητας αφαίρεσης του Pb , από υδάτινα διαλύματα. Ανακάλυψαν λοιπόν, ότι το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα με KOH (KOHBC) υπέστη αξιοσημείωτη αύξηση της επιφάνειάς του σε 1049 m^2/g από 535 m^2/g που είχε το βιο-εξανθράκωμα πριν την τροποποίηση και τριπλάσια αύξηση του όγκου των πόρων του (Ανάλυση BET). Μελέτες ρόφησης που πραγματοποίησαν στο KOHBC έδειξαν ότι υψηλότερη ικανότητα ρόφησης του μολύβδου, ήταν σε pH 2.0, 4.0 και 6.0 αντίστοιχα. Κατέληξαν ότι το KOHBC παρουσίασε πολύ υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης από το μη ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα.

Ενεργοποίηση βιο-εξανθρακώματος (BC400) από κέλυφος καρυδιάς με μαγνήσιο Mg , μέσω προώθησης ανταλλαγής ιόντων και ικανότητα κατακρήμνισης πραγματοποίησαν και οι Jiawen Wu et al. [7], σκοπεύοντας στην καλύτερη ρόφηση του Pb από υδάτινα περιβάλλοντα και βρήκαν ότι η ικανότητα προσρόφησης των τεσσάρων κλασμάτων του τροποποιημένου MgBC400 αυξήθηκε ιδιαίτερα με την ανταλλαγή ιόντων και την καθίζηση. Μετά την τροποποίηση, η συνολική ικανότητα προσρόφησης (Q_t) του Pb σε βιο-εξανθράκωμα εμποτισμένο με Mg (MgBC400) αυξήθηκε κατά 20 με 30 φορές, σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα (BC400). Στην προσρόφηση Pb , οι τιμές Q_e του MgBC400 ήταν σχεδόν 49 και 59 φορές μεγαλύτερες από αυτές του BC400 , αντίστοιχα. Οι τιμές Q_p του MgBC400 αυξήθηκαν κατά 214.4 mg/g. Η ανταλλαγή ιόντων και η καθίζηση ορυκτών (mineral precipitation) κυριάρχησαν στην προσρόφηση Pb , από το MgBC400 .

Για τη δέσμευση του μολύβδου (Pb) χρησιμοποιήθηκαν και άλλα χημικά στοιχεία για την τροποποίηση του βιο-εξανθρακώματος, στοχεύοντας σε μία καλύτερη ρόφηση, όπως το μαγνήσιο (Mg). Για παράδειγμα οι Salah Jellali et al. [18], χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα από ακατέργαστο πριονίδι (RCS), εμποτισμένο με μαγνήσιο (Mg-B) και κατέληξαν ότι το Mg-B ήταν αρκετά αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του μολύβδου (Pb) σε σύγκριση με το αρχικό RCS.

Εκτός από την ενεργοποίηση με KOH που είναι αρκετά διαδεδομένη, η τροποποίηση των βιο-εξανθρακωμάτων μπορεί να γίνει και με άλλες χημικές ενώσεις. Οι G.J.F. Cruz et al. [13], χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα που προέρχεται από γεωργική υπολειμματική βιομάζα και το ενεργοποίησαν με ZnO, με σκοπό την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας τόσο του As(V) όσο και του Pb(II). Αναλυτικότερα, χρησιμοποίησαν βιο-εξανθρακώματα που προήλθαν από στάχια καλαμποκιού και φλοιό από κόκκους καφέ, παρασκευασμένα με ενανθράκωση σε ήπιες συνθήκες. Ύστερα εμποτίστηκαν αυτά τα βιο-εξανθράκωμα με ZnO, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της καθίζησης. Ο εμποτισμός με ZnO βελτίωσε τις προσροφητικές ικανότητες των βιο-εξανθρακωμάτων και επιτάχυνε τους ρυθμούς προσρόφησης και των δύο ρύπων. Καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με εμποτισμό βιο-εξανθρακωμάτων με ZnO (CC-ZnO), που προέρχεται από καλαμπόκι, φτάνοντας σε μέγιστη ισορροπία ικανότητας προσρόφησης της τάξεως των 25.9 mg/g για το As(V) και 25.8 mg/g για το Pb(II). Τέλος το καλαμποκάλευρο που προέρχεται από ZnO εμποτισμένου βιο-εξανθρακώματος κρίθηκε κατάλληλο προσροφητικό υλικό, τόσο για την απομάκρυνση του As(V), όσο και για του Pb(II), από μολυσμένα ύδατα.

Υπάρχουν ποικίλα παραδείγματα στην διεθνή βιβλιογραφία που σχετίζονται με την χημική τροποποίηση του βιο-εξανθρακώματος, με σκοπό την δέσμευση βαρέων μετάλλων και με διαφορετικά χημικά μέσα ως ενώσεις ενεργοποίησης. Ένα από αυτά είναι η χημική ένωση $ZnCl_2$, με την οποία, οι Zhang Jiang et al. [17], τροποποίησαν το βιο-εξανθράκωμα που προήλθε από υπολείμματα βιοαερίου, στοχεύοντας στην ρόφηση του αρσενικού από μολυσμένα υδάτινα περιβάλλοντα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα παρουσίασε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια της τάξεως των $516.67 \text{ cm}^2/\text{g}$, καθώς και μία καλύτερη πορώδη υφή, συγκριτικά με το αρχικό βιο-εξανθράκωμα. Η ισορροπία προσρόφησης ολοκληρώθηκε με το πέρας των 90 λεπτών. Βρέθηκε ότι το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα έχει μέγιστη ικανότητα ρόφησης $27,67 \text{ mg/g}$ σε $\text{pH}=7$, οπότε θεωρήθηκε ένα αποδοτικό προσροφητικό για το αρσενικό (As).

Την χημική ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος εφάρμοσαν και άλλοι ερευνητές όπως οι Ming Zhang et al. [14], οι οποίοι χρησιμοποίησαν Fe_3O_4 , ώστε να παράγουν ένα τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα από βιομάζα αποβλήτων, που θα στοχεύει στην απομάκρυνση του αρσενικού (As) από μολυσμένα ύδατα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σωματίδια του Fe_3O_4 εναποτέθηκαν ομοιόμορφα στην επιφάνεια του σύνθετου υλικού. Το εμποτισμένο με Fe_3O_4 βιο-εξανθράκωμα εμφάνισε μεγάλη επιφάνεια της τάξεως των $349 \text{ m}^2/\text{g}$, όγκο πόρων της τάξεως του $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ και σίδηρο της τάξεως του $39 \text{ wt.}\%$, για προσρόφηση αρσενικού. Ως προσροφητικό, η υψηλότερη θερμοκρασία ευνοεί την προσροφητική ικανότητα και η διαδικασία προσρόφησης ήταν καλά προσαρμοσμένη στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Το εμποτισμένο με Fe_3O_4 βιο-εξανθράκωμα έδειξε εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης για αρσενικό, με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 204.2 mg/g σε $\text{pH}=8.0$ και η διαδικασία προσρόφησης ακολούθησε ικανοποιητικά το ισόθερμο μοντέλο Freundlich. Ακόμη, το σύνθετο υλικό παρουσίασε έναν μαγνητισμό της τάξεως των 47.67 emu/g , γεγονός που του επέτρεψε να ανακτάται εύκολα από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μετά την διαδικασία της προσρόφησης.

Άλλοι ερευνητές, όπως οι Agrafioti et al. [14] παρήγαγαν τροποποιημένα βιο-εξανθρακώματα με Ca και Fe, με σκοπό την απομάκρυνση του As(V) από υδατικά διαλύματα. Ο φλοιός ρυζιού εμποτίστηκε με CaO σε αναλογία εμποτισμού 0.114, ενώ τόσο ο φλοιός ρυζιού, όσο και το οργανικό κλάσμα στερών αποβλήτων εμποτίστηκαν με FeO και Fe^{3+} σε αναλογίες εμποτισμού 0.114 και 0.23 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, τα τροποποιημένα βιο-εξανθρακώματα παρουσίασαν υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης για το As(V) της τάξεως του ($>95\%$), εκτός από τη περίπτωση του φλοιού ρυζιού εμποτισμένου με FeO, του οποίου η ικανότητα απομάκρυνσης ανέρχεται μόνο στο 58%. Όλα τα τροποποιημένα βιο-εξανθρακώματα εμφάνισαν υψηλή ικανότητα προσρόφησης As(V) σε σχέση με τα μη-εμποτισμένα βιο-εξανθρακώματα. Τέλος από την ανάλυση του Fe που υπάρχει στα διαλύματα ισορροπίας προτάθηκε ότι οι κύριοι μηχανισμοί που βοήθησαν στην απορρόφηση τόσο του As(V), είναι η κατακρήμνιση μετάλλων και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροποποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων και του προσροφούμενου υλικού.

Παρόμοια τροποποίηση βιο-εξανθρακωμάτων με Fe έκαναν οι Braghiroli et al. [15], για την απομάκρυνση αρσενικού (As) από ορυχεία χρυσού. Κατά τη διεξαγωγή της έρευνάς τους χρησιμοποίησαν τα εξής υλικά: βιο-εξανθράκωμα (B), ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα (BC), βιο-εξανθράκωμα εμποτισμένο με Fe (BF), ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα με Fe (BCF,BFC), θερμικά τροποποιημένος δολομίτης (MD), τέφρα ξύλου (WA), τροποποιημένη τέφρα ξύλου (MWA). Αν και τα βιο-εξανθρακώματα που είναι εμποτισμένα με Fe θεωρούνται καλοί προσροφητές, η απόδοσή τους για την απομάκρυνση As(V) ήταν περιορισμένη, πιθανώς λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης αρσενικού σε αυτή τη μελέτη. Το As(V) προσροφήθηκε πλήρως με MD, σε δοκιμή παρτίδας (99.9%) και δοκιμή στήλης (99.6%), μετά από διάστημα μεγαλύτερο των 112 ημερών που βρίσκεται κάτω από το εγκεκριμένο μηνιαίο μέσο όριο που επιτρέπεται από τα Καναδικά κριτήρια.

Ενεργοποίηση βιο-εξανθρακώματος με φορτίο σιδήρου (ILB) από κέλυφος καρυδιάς, πραγματοποίησαν οι Xinhui Duan et al. [22], με στόχο την εφαρμογή του για την απομάκρυνση του αρσενικού (As). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, το ILB με σίδηρο, υπό τη μορφή αιματίτη (Fe_2O_3) και μαγνητίτη (Fe_3O_4), έχει ειδική επιφάνεια $418\text{m}^2/\text{g}$. Η ισόθερμη προσρόφησης αρσενικού ταιριάζει καλά με την ισόθερμη του Langmuir με ικανότητα προσρόφησης μονοστοιβάδας 1.91 mg/g στους 25°C .

Τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν και για την ενεργοποίηση βιο-εξανθρακώματος σε μία έρευνα, με σκοπό την απομάκρυνση του αρσενικού (As), καθώς σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία το οξείδιο του σιδήρου έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικό προσροφητικό με υψηλή συγγένεια προς τα ανόργανα είδη αρσενικού και επιλεκτικότητα στη διαδικασία προσρόφησης. Πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα ελήφθησαν για την απομάκρυνση του αρσενικού, χρησιμοποιώντας ενεργούς άνθρακες εμποτισμένους με οξείδιο του σιδήρου. Η αποτελεσματικότητα αυτή στηρίχτηκε τόσο στην ποσότητα του σιδήρου που εμποτίστηκε, όσο και στην διασπορά και την επιφανειακή προσβασιμότητα αυτού, εντός του ενεργού άνθρακα. Βέβαια η διαδικασία ανάκτησης του ενεργού άνθρακα είναι αρκετά δαπανηρή.

Ενδιαφέρον υπάρχει και για άλλες χημικές ενώσεις ως μέσα τροποποίησης των βιο-εξανθρακωμάτων. Για παράδειγμα υπήρχαν ερευνητές που τροποποίησαν το βιο-εξανθράκωμα με Mg-Al (MABs), με σκοπό την καλύτερη ρόφηση του αρσενικού (As) και του μολύβδου (Pb). Σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής (BET), τα MEBs είχαν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες από τα βιο-εξανθρακώματα. Σε σύγκριση με τα υλικά που ελήφθησαν στους 300°C και στους 700°C, το MAB με θερμοκρασία πυρόλυσης τους 500°C (MAB 500) είχε σημαντική επίδραση ακινητοποίησης και των 2 βαρέων μετάλλων στην περιοχή εξόρυξης Gansu. Συγκριτικά με τα BC, οι αποδόσεις προσρόφησης των As και Pb αυξήθηκαν αρκετά. Τα πειράματα της κινητικής έδειξαν ότι η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των MABs διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο στην διαδικασία προσρόφησης και παρείχε περισσότερες θέσεις προσρόφησης.

Τροποποίηση βιο-εξανθρακώματος με KOH πραγματοποίησαν και οι Hongmei Jin et al. [11]. Αυτή τη φορά όμως για προσρόφηση αρσενικού (As) από υδάτινα περιβάλλοντα. Το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα έδειξε ενισχυμένη ικανότητα προσρόφησης As(V) της τάξεως των 30.98 mg/g, η οποία είναι 1.3 φορές μεγαλύτερη από αυτή των απλών βιο-εξανθρακωμάτων, πριν δηλαδή την ενεργοποίηση με διάλυμα KOH και 2-10 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των τροποποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Οι κύριοι παράγοντες που οδήγησαν σε αυτήν την αυξημένη αποδοτικότητα προσρόφησης του As(V) των ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων ήταν η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος και η αλλαγή της πορώδους υφής στην επιφάνεια των λειτουργικών ομάδων των ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων.

Αλκαλική ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος με χρήση KOH πραγματοποίησαν και οι Niroshika et al. [12] με στόχο την μέγιστη ρόφηση Sr από μολυσμένα ύδατα. Το βιο-εξανθράκωμα προήλθε από ένα μίγμα πρώτης ύλης ξύλου και αποβλήτων τροφίμων. Το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα (WFWK) αύξησε την περιεκτικότητα της επιφάνειας σε οξυγόνο και ενίσχυσε τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες όπως οι καρβοξυλικές και οι υδροξυλικές ομάδες, την επιφάνεια και την πορώδη δομή των τροποποιημένων προϊόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το WFWK εμφάνισε υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης Sr^{2+} (43,0 mg/g), συγκριτικά με το βιο-εξανθράκωμα πριν την ενεργοποίηση. Η απομάκρυνση ακόμη του ραδιενεργού ^{90}Sr ξεπέρασε το 47%, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων όπως το Na^+ και το Ca^{2+} . Τέλος οι λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλικές και υδροξυλικές) που υπάρχουν στο βιο-εξανθράκωμα διευκόλυναν την προσρόφηση του Sr^{2+} .

2.2.3 Προσρόφηση μιγμάτων Sr, Mn, Pb και As από υδάτινα διαλύματα.

Η ρόφηση μιγμάτων διαφόρων μετάλλων από μολυσμένα υδάτινα περιβάλλοντα κέντρισε το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων από την διεθνή βιβλιογραφία, όπως για παράδειγμα των Jong-Hwan Park et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα από άχυρο σουσαμιού (SSB). Η συγκεκριμένα έρευνα πραγματεύεται την ρόφηση του Pb, από μίγματα που συνυπάρχουν αυτά τα μέταλλα μαζί, καθώς και σε συστήματα ενός μετάλλου. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης ενός μετάλλου, έδειξαν ότι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του SSB για το Pb είναι ίση με 102 mg g^{-1} . Αντίθετα τα αποτελέσματα της προσρόφησης των μετάλλων κατά την συνύπαρξή τους ήταν εμφανώς χαμηλότερα., καθώς η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του SSB για το Pb είναι ίση με 88 mg g^{-1} .

Με την προσρόφηση Pb και Zn από ένα μέταλλο, αλλά και από πολυμεταλλικό σύστημα μέσω βιο-εξανθράκωματος, ασχολήθηκαν και οι Derici al. [23], οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα προερχόμενο από γεωργικά απόβλητα και συγκεκριμένα πολτό μήλου (VAAC). Το VAAC είχε αξιοσημείωτη επιφάνεια της τάξεων των $1067.01 \text{ m}^2/\text{g}$, με καλά αναπτυγμένη δομή πόρων. Τα αποτελέσματα τόσο για την προσρόφηση από μονομέταλλο όσο και για το πολυμεταλλικό σύστημα ήταν:

Η προσροφητική ικανότητα του Pb ήταν 15.96 mg/g , του μολύβδου στο πολυμεταλλικό σύστημα Pb, Zn ήταν μικρότερη της τάξεως των 13.23 mg/g , του Zn ήταν ακόμη μικρότερη της τάξεως των 11.72 mg/g και του Zn στο πολυμεταλλικό σύστημα του Zn, Pb ήταν 7.54 mg/g .

Παρατηρήθηκε ότι αν και η προσρόφηση μεμονωμένων μεταλλικών ιόντων μειώνεται σε πολλαπλά συστήματα, τόσο περισσότερα μεταλλικά ιόντα απορροφώνται ($=20.77 \text{ mg/g}$).

Παράλληλα μελέτησαν και άλλοι επιστήμονες την ρόφηση του μολύβδου από υδάτινα περιβάλλοντα, μέσω βιο-εξανθράκωματος όπως οι Xiaoyun et al. [19], οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιο-εξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού (RHBC), καθώς και βιο-εξανθράκωμα από κοπριά (DMBC), στοχεύοντας στην προσρόφηση όχι μόνο του Pb, αλλά και των Cu, Zn και Cd. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το DMBC ήταν πιο αποτελεσματικό στη ρόφηση των 4 μετάλλων από ότι το RHBC, με ικανότητα προσρόφησης άνω των 486 mmol kg^{-1} . Το RHBC έδειξε ισχυρότερα αποτελέσματα όταν τα 4 μέταλλα συνυπήρχαν. Κατά την συνύπαρξη ο Pb επηρεάστηκε λιγότερο και ο Cd αναστάλθηκε περισσότερο.

Κεφάλαιο 3

3.1 Επεξεργασία Αρχικού Δείγματος- Χαρακτηρισμός

3.1.1 Άλεση και κοκκομετρική ανάλυση

Ο τύπος της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπολειμματικής μορφής και συγκεκριμένα φλοιός αμυγδάλου (*Prunus dulcis*), που είναι αγροτικού υπολείμματος βιομάζας. Το δείγμα φλοιού αμυγδάλου, αρχικά αλέστηκε σε μαχαιρόμυλο (Pulverisette 15), της εταιρίας FRITSCH και έπειτα ομογενοποιήθηκε, μέσω του διαχωριστή Jones, κοσκινίστηκε και λήφθηκε κλάσμα <250 μm .

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό του βιο-εξανθρακώματος. Στόχος της προσεγγιστικής ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της κατά βάρος σύστασης του βιο-εξανθρακώματος σε υγρασία, πτητικά συστατικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας της βιομάζας σε υγρασία έγινε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα CEN/TC 335. Ζυγίστηκε 2g βιομαζικού υλικού στον αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 110°C, έως ότου σταθεροποιήθηκε το βάρος του υλικού. Το δείγμα παρέμεινε στο πυριαντήριο για διάστημα 30 λεπτών, σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ζύγιση του υλικού.

- **Προσδιορισμός υγρασίας**

$$\text{Υγρασία}(\%) = \left[\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right] * 100$$

όπου,

W_1 = το βάρος σε g του αρχικού δείγματος πριν την ξήρανση

W_2 = το βάρος σε g του δείγματος μετά την ξήρανσή του

- **Προσδιορισμός τέφρας**

$$\text{Τέφρα}(\%) = \frac{F}{W_2} * 100$$

όπου,

F = το βάρος σε g της τέφρας μετά την καύση

W_2 = το βάρος σε g του δείγματος μετά την ξήρανσή του

Το ποσοστό της τέφρας προσδιορίστηκε σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Ξήρανση κάθε δείγματος (110°C) και τοποθέτηση στο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και στόχο τη καύση του σε θερμοκρασία 550°C. Παραμονή δείγματος

στο πυριαντήριο για διάστημα 30 λεπτών, σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα πραγματοποιήθηκε ζύγισμα του υλικού.

- **Προσδιορισμός πτητικής ύλης**

Η πτητική ύλη προσδιορίστηκε μέσω πειραμάτων πυρόλυσης, χρησιμοποιώντας τον θερμοζυγό TGA-6/DT6 της εταιρίας Perkin Elmer, μοντέλου TG/DTG, με ευαισθησία <5g, ακρίβεια θερμοκρασίας +/- 2°C και ακρίβεια ισορροπίας 0.2% wt. Η απώλεια μάζας κάθε δείγματος και η παράγωγος της μάζας αυτών μετρήθηκαν συνεχώς ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας από 25°C έως 1000 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 °C/min, ο ρυθμός ροής του αζώτου ήταν 35mL/min και ο ρυθμός ροής αζώτου ήταν 45 mL/min. Το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού και η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως τους 110 °C. Η θερμοκρασία αυτή παρέμεινε σταθερή για 15 λεπτά, με σκοπό την αφαίρεση της υγρασίας. Ύστερα, η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά έως τους 850 °C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και παρέμεινε σταθερή σε αυτή τη τιμή για 10min.

$$\text{Πτητική ύλη (\%)} = \left[\frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} \right] * 100$$

όπου,

W_{110} = το βάρος του ξηρού δείγματος (mg), στους 110 °C

W_{850} = το βάρος του δείγματος (mg), στους 850 °C

Η **στοιχειακή ανάλυση** αποτελεί μία ποσοτική ανάλυση των στοιχείων C,H,O,N,S και πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα EN 15104 και EN 15289, μέσω χρήσης του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Seriew, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific. Με σκοπό την καύση του δείγματος, πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του οξυγόνου στον στοιχειακό αναλυτή. Ύστερα τα καύσιμα προϊόντα (CO₂, H₂O, N₂ και SO₂) διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο, ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν από ειδικό ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας που διαθέτει ηλεκτρικά σήματα, ώστε να υπολογιστούν σε ποσοστιαία βάση των C,H,O,N και S.

$$\text{Οξυγόνο (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{Τέφρα (\%)} + \text{C (\%)} + \text{H (\%)} + \text{S (\%)} + \text{N(\%)}]$$

3.1.3 Ανάλυση ειδικής επιφάνειας και φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Ανάλυση ειδικής επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας όλων των κόκκων του, προς τη μάζα του. Για τον χαρακτηρισμό της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση B.E.T., η οποία πήρε το όνομά της από τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller. Η εξίσωση BET που συνδέει την πίεση και τον όγκο του απορροφημένου αερίου είναι:

$$\frac{P}{V * (P - P_0)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0}$$

όπου,

V = ο προσροφημένος όγκος του αερίου

V_m = ο όγκος μονού στρώματος

P = η πίεση ισορροπίας του αερίου

P_0 = η πίεση κορεσμού

C = η σταθερά BET

Σε ένα διάγραμμα $\frac{P}{V * (P - P_0)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_0}$ η παρακάτω εξίσωση είναι γραμμική,

τέμνοντας τον άξονα y στο $\frac{1}{V_m * C}$ με κλίση $\frac{C-1}{V_m * C}$. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται τα C και V_m . Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας SS_w γίνεται χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$SS_w = \frac{V_m * N * A}{M_v * m}$$

όπου,

N = ο αριθμός Avogadro = $6.023 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

V_m = ο όγκος μονού στρώματος

A = το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου

M_v = ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου σε πρότυπες συνθήκες = 22.4 mL

m = το βάρος του δείγματος σε g

Για την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας έγινε χρήση 0.5 g ξηρού δείγματος βιο-εξανθρακώματος και τοποθέτηση αυτού σε κατάλληλο φιαλίδιο. Έγινε χρήση μίας αυτόματης ογκομετρικής συσκευής, τύπου Nova 2200 της εταιρίας (Quantachrome Instruments), με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας μέσω προσρόφησης N₂ στους 77K.

Η ανάλυση BET χρησιμοποιεί διάφορες σχετικές πιέσεις που κυμαίνονται από 0.03-0.3, ώστε να εφαρμόζει τα διάφορα δεδομένα προσρόφησης N₂ στις πιέσεις αυτές. Έγινε απαέρωση των δειγμάτων για χρονικό διάστημα 8-10 ωρών, στους 150°C, σε συνθήκες κενού και πίεσης = 10⁻⁶ torr. Για τον υπολογισμό του όγκου των μικροπόρων έγινε χρήση της t-μεθόδου, ενώ για τον προσδιορισμό του μεγέθους των μεσοπόρων, η θεωρία BJH [29].

Ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

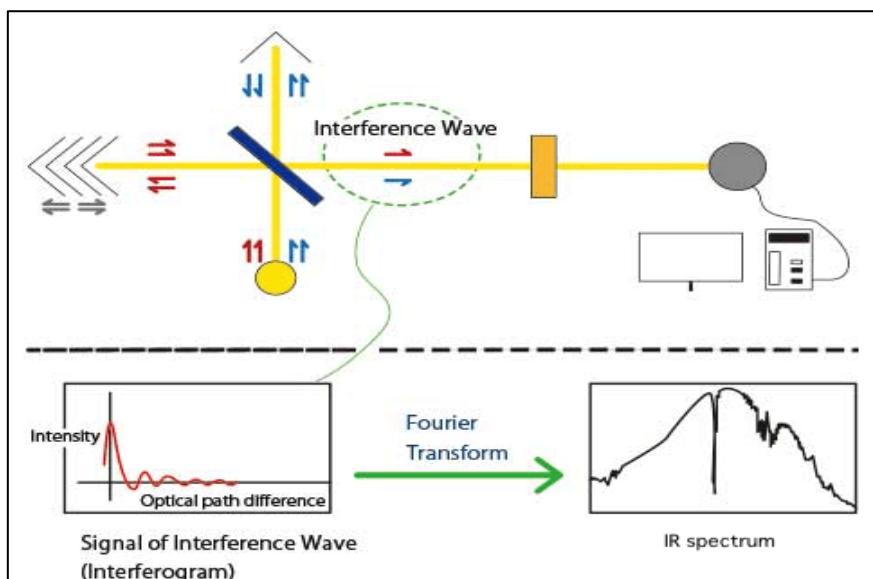
Ο μετασχηματισμός Fourier [30] είναι η πιο κοινή μορφή υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Όλες οι υπέρυθρες φασματοσκοπίες έχουν ως αρχή λειτουργίας ότι, όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) διέρχεται από ένα δείγμα, μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται. Η ακτινοβολία που διέρχεται από το δείγμα, καταγράφεται. Τα φάσματα είναι μοναδικά, καθώς διαφορετικά μόρια έχοντας διαφορετικές δομές, παράγουν διαφορετικά φάσματα. Τα φάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την διάκριση μεταξύ των μορίων. Η FTIR είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος στην φασματοσκοπία υπέρυθρου, γιατί έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης, μικρότερο χρόνο ανάλυσης, μεγαλύτερη μεροληψία συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους και δεν είναι καταστρεπτική μέθοδος, καθώς δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος στο κομμάτι της διαλυτοποίησης.

Τα παραπάνω οφέλη προκύπτουν από την χρήση ενός συμβολόμετρου, το οποίο αποτελεί την υπέρυθρη πηγή και συμβάλει στη μεγαλύτερη ταχύτητα ανάλυσης. Ο μετασχηματισμός Fourier είναι μία μαθηματική συνάρτηση που διαχωρίζει το μήκος κύματος και επιστρέφει τη συχνότητα του κύματος, με βάση το χρόνο. Η έξοδος του συμβολόμετρου δεν είναι το φάσμα φασματοσκοπίας που χρησιμοποιείται, αλλά ένα γράφημα, το λεγόμενο συμβολόγραμμα. Ο μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει το συμβολόγραμμα στο γράφημα φάσματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας που καταγράφεται και χρησιμοποιείται.

Η ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Η ανάλυση FTIR δείχνει τους χημικούς δεσμούς που δημιουργούνται στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος. Δίνει πληροφορίες ύπαρξης ομοιοπολικών δεσμών, οργανικών ενώσεων, αλλά και ανόργανων, όπως οξείδια του ασβεστίου στο βιο-εξανθράκωμα. Όλες αυτές οι πληροφορίες είναι

απαραίτητες για την κατανόηση και την εξήγηση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα βιο-εξανθρακώματα.

Το γράφημα μίας ανάλυσης FTIR, όπως απεικονίζεται και στο **Διάγραμμα 1** καταγράφει το φάσμα με τον κυματικό αριθμό (cm^{-1}) στον άξονα Χ και την διαπερατότητα στον άξονα Υ. Ο αριθμός του κύματος είναι $1/\text{μήκος κύματος}$ και αντιστοιχεί στην ενέργεια της δόνησης των μοριακών δεσμών. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί ενός μορίου απορροφούν την ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος, οποία αλλάζει την δονητική ενέργεια στο δεσμό. Ο τύπος της δόνησης (έκταση ή κάμψη) που προκαλείται από την υπέρυθρη ακτινοβολία εξαρτάται από τα άτομα του δεσμού.

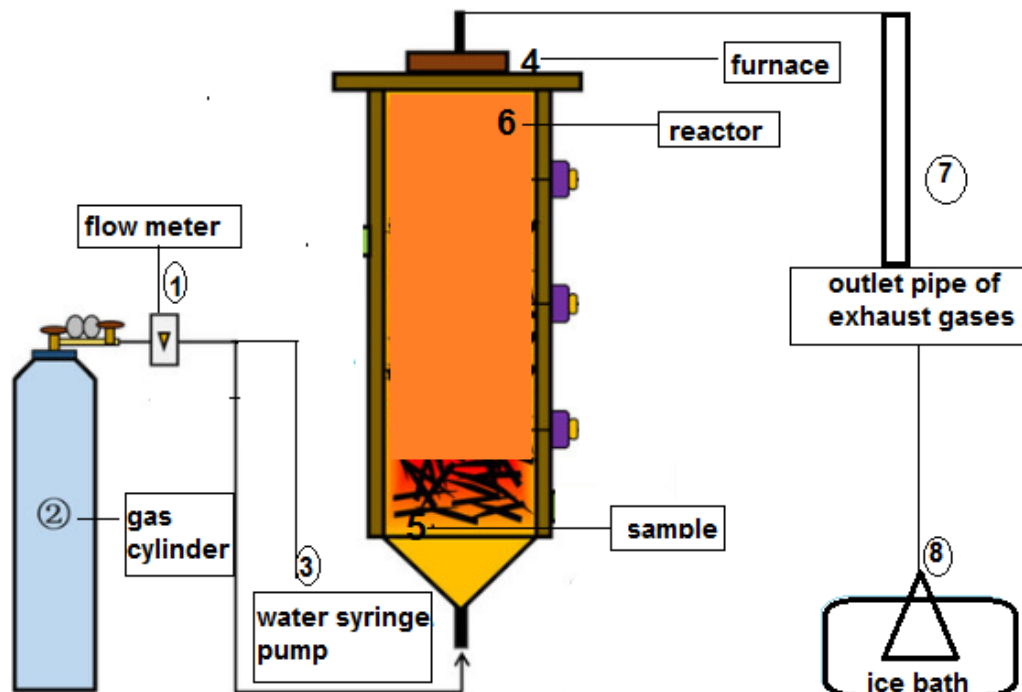


Εικόνα 3 Απεικόνιση ανάλυσης FTIR [19]

3.2 Πειραματική Διάταξη Παραγωγής Βιο-εξανθρακώματος

Όπως έχει αναφερθεί, το βιο-εξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση των μετάλλων παρήχθη μέσω πυρόλυσης, της οποίας η διάταξη απεικονίζεται στην **Εικόνα 4**. Το υλικό του αντιδραστήρα πυρόλυσης ήταν ανοξείδωτος χάλυβας, κυλινδρικού σχήματος, με ειδική πυρίμαχη φλάντζα, για να σφραγιστεί με ασφάλεια το καπάκι του. Μέσω της κάτω οπής του συστήματος, εισέρχεται το αέριο άζωτο, στοχεύοντας στην δημιουργία ανοξικού περιβάλλοντος. Αντίθετα, από την άλλη οπή ήταν συνδεδεμένο το θερμοστοιχείο, με στόχο τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κλίνης, για οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Ταυτόχρονα το καπάκι του αντιδραστήρα διαθέτει ένα σωλήνα εξόδου που είναι συνδεδεμένος με σωλήνα, με σκοπό την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών. Τα βαρέα συμπυκνώσιμα συστατικά, που διέφευγαν, συλλέγονταν σε φιάλη, που περιέχει διαλύτη ισοπροπανόλης και τοποθετείται μέσα σε παγόλουτρο.

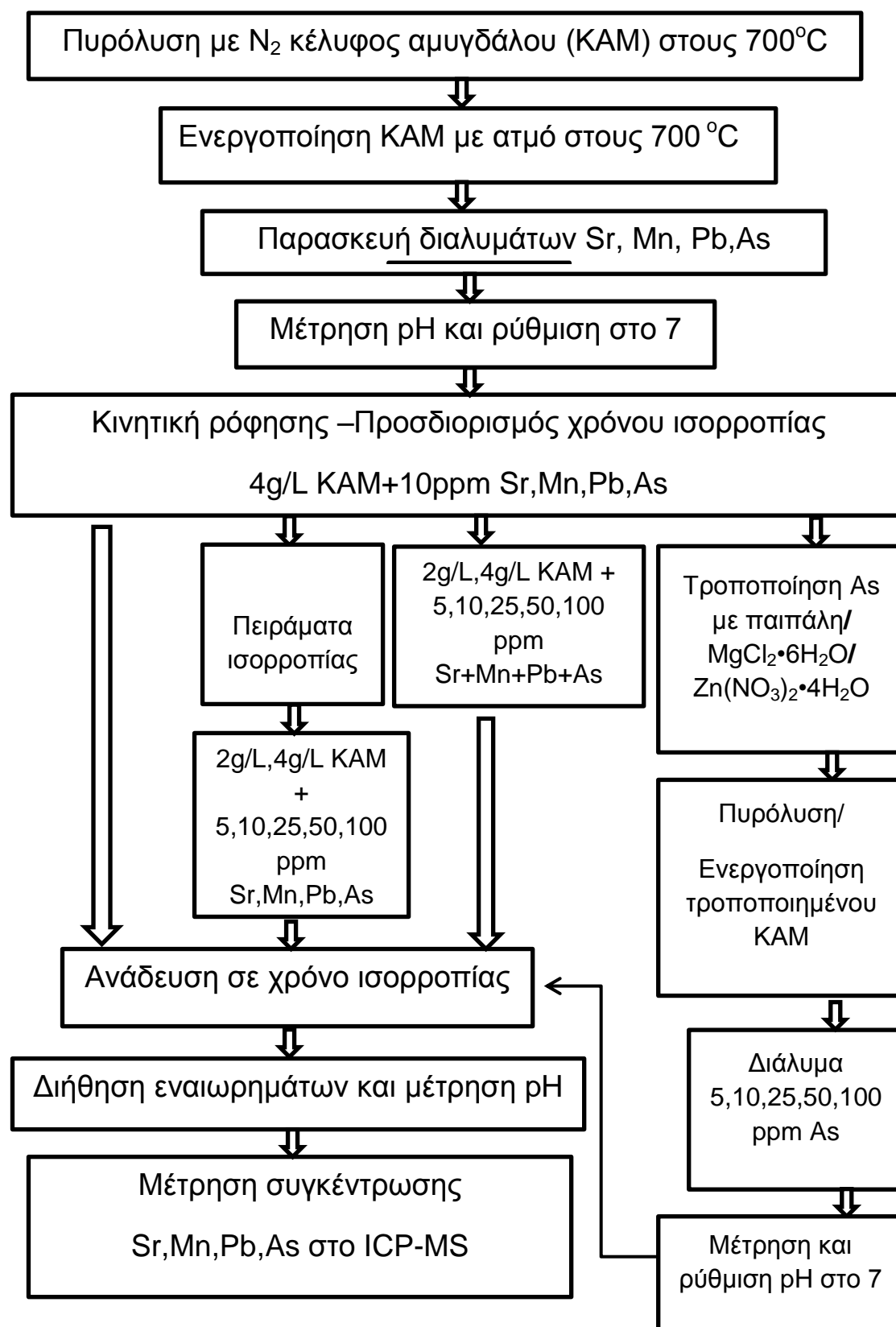
Τα κελύφη αμυγδάλου πυρολύθηκαν στους 700°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και παρέμειναν στον κλίβανο για 30min. Μετά την πυρόλυση και τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας της διεργασίας, το βιο-εξανθράκωμα τοποθετήθηκε ξανά στον αντιδραστήρα και θερμάνθηκε με άζωτο, μέχρι τους 700°C. Έπειτα ξεκίνησε η έγχυση με απεσταγμένο νερό με ρυθμό ροής 0.5mL/min, μέσω αυτόματης αντλίας. Μέσω ενός σωλήνα 2 m, σε μορφή πηνίου γύρω από τον αντιδραστήρα, μετατράπηκε το νερό σε ατμό εντός του φούρνου, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη ροή ατμού, η οποία περιέβαλλε το βιο-εξανθράκωμα. Η ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος με ατμό διήρκεσε 60min και ύστερα το σύστημα ψύχθηκε υπό άζωτο.



Εικόνα 4 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης πυρόλυσης

1. μετρητής ροής
2. Φιάλη φέροντος αερίου N_2
3. Εμβολοφόρος αντλία νερού
4. Φούρνος
5. Δείγμα
6. Αντιδραστήρας
7. Σωλήνας εξόδου αερίων
8. Παγόλουτρο

3.3 Μεθοδολογία Πειραμάτων



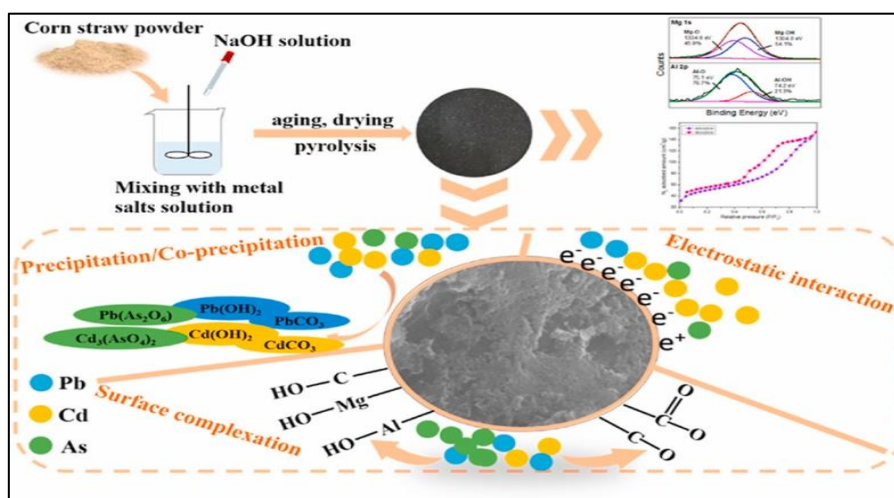
3.4 Μέθοδοι Παραγωγής Βιο-εξανθρακώματος

3.4.1 Πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση περίπου 15g από τον αλεσμένο φλοιό αμυγδάλου και τοποθέτησή του σε ειδική σίτα, μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο. Ακολούθησε σύνδεση της μίας οπής με σωλήνα εισαγωγής αζώτου και η άλλη οπή συνδέθηκε με πλαστικό σωληνάκι εξόδου, που κατέληγε σε δοχείο ισοπροπανόλης, τοποθετημένο μέσα σε παγόλουτρο. Η θερμοκρασία της πυρόλυσης ρυθμίστηκε στους 700°C, όπου παρέμεινε σταθερή για χρονικό διάστημα 30 λεπτών, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στους 10 °C/min και ο ρυθμός της ροής του αζώτου στους 200 ml/min, με σκοπό την επίτευξη συνθηκών απουσίας οξυγόνου. Έγτερα, σταμάτησε η παροχή αζώτου με σκοπό την εκκίνηση της διαδικασίας ενεργοποίησης. Μέσω εμβολοφόρου αντλίας, ώστε να υπάρξει σταθερή παροχή, εισήχθη στον αντιδραστήρα απιονισμένο νερό, το οποίο κατά την είσοδό του ατμοποιούνταν. Το βιο-εξανθράκωμα ενεργοποιήθηκε με ατμό για 60 λεπτά. Με το πέρας των 60 λεπτών, ο φούρνος πυρόλυσης έκλεισε, για να ψυχθεί ο αντιδραστήρας, υπό σταθερή παροχή αζώτου. Τέλος, το ενεργοποιημένο με ατμό βιο-εξανθράκωμα, αφαιρέθηκε, και τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο, όπου και ζυγίστηκε αφού είχε κρυώσει και αποθηκεύτηκε για περαιτέρω χρήση.

3.4.2 Τροποποίηση με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - ενεργοποίηση

Η ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ θεωρήθηκε κατάλληλη [20], για την προσρόφηση του αρσενικού, καθώς αυξάνει τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του βιο-εξανθρακώματος, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 2** με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ρόφηση του μετάλλου.



Εικόνα 5 Απεικόνιση τροποποίησης βιο-εξανθρακώματος με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Για την παρασκευή του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με MgCl_2 , προστέθηκε βιο-εξανθράκωμα, σε αναλογία στερεό/υγρό 1/10, σε διάλυμα $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2M) και αναδεύτηκε για 24 ώρες, σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα στα 200 rpm. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στο 7, μέσω προσθήκης NaOH . Ύστερα από ωρίμανση 24 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου, το εναιώρημα κατακρημνίστηκε, συλλέχθηκε και πλύθηκε 3 φορές, με απιονισμένο νερό. Πραγματοποιήθηκε ξήρανση στο φούρνο στους 70°C , για 12 ώρες. Ύστερα από την ξήρανση το δείγμα πυρολύθηκε και ενεργοποιήθηκε όπως περιγράφεται αναλυτικά στην **Ενότητα 3.4.1**

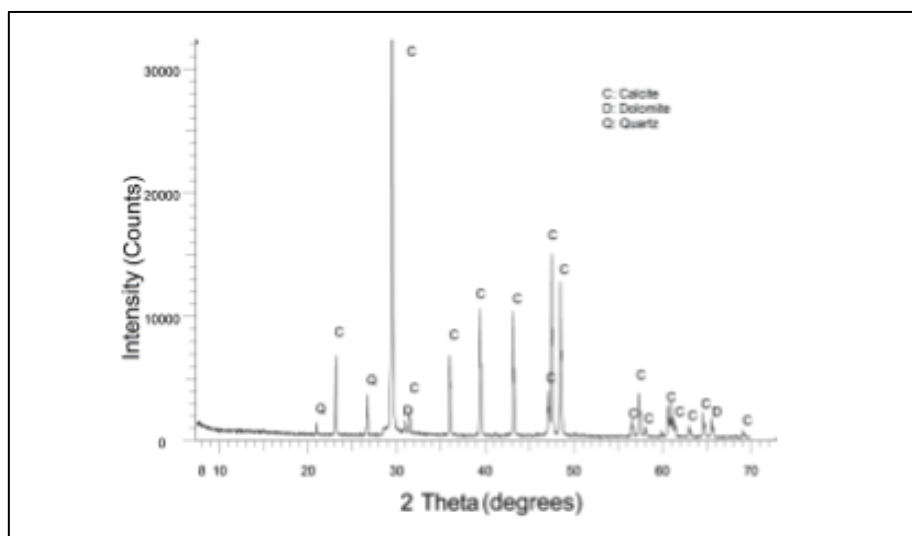
3.4.3 Τροποποίηση με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - ενεργοποίηση

Το νανοσωματίδιο ZnO [8], λόγω του μη τοξικού του χαρακτήρα, χρησιμοποιείται σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Έτσι χρησιμοποιήθηκε για τον εμποτισμό της βιομάζας, στοχεύοντας στην παραγωγή ενός τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος, με υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης των μετάλλων.

Για την παρασκευή του τροποποιημένου με νιτρικό ψευδάργυρο βιο-εξανθρακώματος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κατακρήμνισης, όπου ζυγίστηκε το βιο-εξανθράκωμα, το οποίο αναμείχθηκε με 50 mL διαλύματος NaOH (0.5M). Το μίγμα στερεού – υγρού που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε στον αναδευτήρα Heating Magnetic Stirrer, όπου αναδεύτηκε έως την επίτευξη των 60°C . Μόλις έφτασε σε αυτήν την θερμοκρασία, προστέθηκαν στάγδην 50 mL διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου (0.5M) και αναδεύτηκαν για τα επόμενα 30 λεπτά. Όταν η θέρμανση του διαλύματος έφτασε τους 80°C , συνεχίστηκε η ανάδευση για 2 ώρες, για να εξασφαλιστεί ότι από το διάλυμα ο ψευδάργυρος καταβυθίστηκε ως $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και ZnO . Παρατηρήθηκε ότι, το εναιώρημα παρέμεινε λευκού χρώματος, κατά την διάρκεια της διεργασίας, καθώς κατά την εισαγωγή του διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου, στο λευκό εναιώρημα σχηματίστηκε ίζημα, που ήταν οι $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και ZnO . Τέλος το εναιώρημα, παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων, για διάστημα 30 λεπτών, ώστε να σχηματιστούν τα νανοσωματίδια ZnO , ύστερα διηθήθηκε και το υπόλειμμα πλύθηκε πέντε φορές με απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, το υλικό υπέστη ξήρανση σε φούρνο σε θερμοκρασία 60°C , για 24 ώρες και κοσκίνιση για τη λήψη σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 0.25mm.

3.4.4 Τροποποίηση με παιπάλη – ενεργοποίηση

Η ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος με παιπάλη [46], συνεισφέρει στην προσρόφηση του αρσενικού, καθώς αυξάνει το πορώδες του βιο-εξανθρακώματος, παρέχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης. Για την εκπόνηση αυτής της τροποποίησης, χρησιμοποιήθηκε παιπάλη, που προήλθε από το σύστημα ξήρανσης και αποκονίωσης των λεπτομερών αδρανών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή έτοιμων κονιαμάτων και παραχωρήθηκε από το εργοστάσιο παραγωγής έτοιμων κονιαμάτων της εταιρίας ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ ΑΕ, η οποία στεγάζεται στο Χορδάκι Χανίων. Μέσω της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ (X-Ray Diffraction), χρησιμοποιώντας το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων- Χ τύπου D8-Advance της εταιρίας Bruker AXS, προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση της παιπάλης, η οποία έδειξε ότι το ορυκτό που κυριαρχεί στην δοθείσα παιπάλη είναι ο ασβεστίτης, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίστηκαν επίσης ο χαλαζίας και ο δολομίτης. Ύστερα, όπως απεικονίζεται και στον **Πίνακα 1**, προσδιορίστηκε η χημική σύσταση της παιπάλης, μέσω του φασματομέτρου ακτίνων – Χ διασκορπισμένης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker AXS S2Range.



Διάγραμμα 1 Ακτινοδιάγραμμα περιθλασης ακτίνων - Χ παιπάλης.

Πίνακας 1 Χημική σύσταση (%) παιπάλης

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
94.5	1.7	1.6	<0.2	1.7	0.2	<0.2

Για την τροποποίηση του βιο-εξανθρακώματος η παιπάλη κοσκινίστηκε, ώστε η κοκκομετρία της να μην ξεπερνά τα 90cm. Έπειτα τοποθετήθηκε στον φούρνο, στους 950°C, για 2 ώρες, με σκοπό να μετατραπεί σε οξείδιο του ασβεστίου CaO.

Για την παρασκευή του τροποποιημένου με παιπάλη βιο-εξανθρακώματος, προστέθηκε βιο-εξανθράκωμα, σε αναλογία βιο-εξανθράκωμα-παιπάλη 9:1, σε απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα παρουσία μαγνητικού αναδευτήρα, για ήπια ανάδευση διάρκειας 12 ωρών και στροφών 120 rpm. Έστερα, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80°C, για 2 ώρες υπό ανάδευση και τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα, όπου και παρέμεινε 12 ώρες. Έστερα πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση του ξηρού δείγματος, στον αχάτη και μετέπειτα τοποθέτηση αυτού στον αντιδραστήρα πυρόλυσης, με θερμοκρασία πυρόλυσης τους 750 °C, με σκοπό τη διαπύρωση της παιπάλης. Τέλος ακολούθησε η ενεργοποίηση του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με παιπάλη, με ατμό.

3.5 Πειράματα Προσρόφησης Μετάλλων Sr, Mn, Pb, As

Μοντελοποίηση

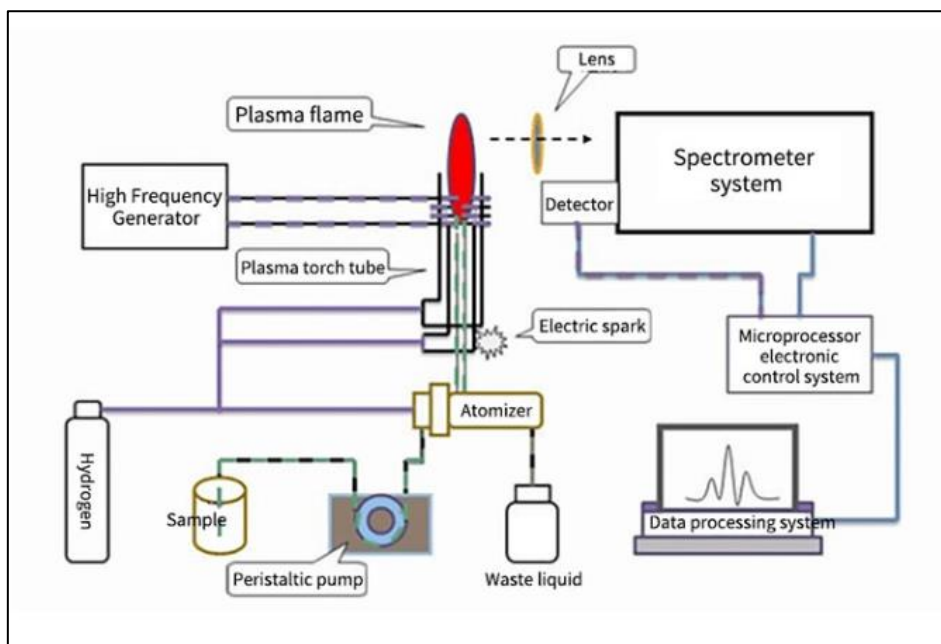
3.5.1 Κινητική προσρόφησης

Το κινητικό πείραμα της προσρόφησης στοχεύει στον προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται, ώστε να επέλθει η ισορροπία μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης. Το χρονικό διάστημα που ισορροπεί κάθε μέταλλο, δηλαδή σταματά να προσροφά, αποτελεί μία απαραίτητη πληροφορία για την μετέπειτα διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης ισορροπίας.

Για την εκπόνηση του κινητικού πειράματος χρησιμοποιήθηκε ως αρχική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων τα 10 ppm και για τα τέσσερα μέταλλα ξεχωριστά (10ppm Sr, 10ppm Mn, 10ppm Pb, 10ppm As).

Κατά την διεξαγωγή του κινητικού πειράματος χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα των 10 ppm κάθε μετάλλου ξεχωριστά. Έπειτα μετρήθηκε το pH του με το πεχάμετρο της εταιρίας Toledo pH – meter και ρυθμίστηκε στο pH=7. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκαν 4g/L βιο-εξανθρακώματος. Το βιο-εξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από πυρόλυση βιομάζας αγροτικού υπολείμματος και συγκεκριμένα κελύφη αμυγδάλου και κατόπιν ενεργοποιήθηκε με ατμό. Το μείγμα που παρασκευάστηκε, τοποθετήθηκε στην συσκευή ανάδευσης στις 200 rpm για τους εξής χρόνους παραμονής: 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min και 300 min. Μετά την πάροδο του απαιτούμενου χρόνου παραμονής, το δείγμα διηθούνταν αμέσως με φίλτρα Whatman (GF/C 47 mm). Μετέπειτα, μετρήθηκε το pH του δείγματος και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, έως ότου προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του σε βαρέα

μέταλλα. Η συγκέντρωση των μετάλλων στα διηθήματα μετρήθηκε από το επαγωγικά συζευγμένο φασματοόμετρο μάζας πλάσματος, μοντέλο ICP-MS 7500cx, της εταιρίας Agilent Technologies, με τη βοήθεια ενός συστήματος μικροκυμάτων, το λεγόμενο Anton Paar Multiwave, με σκοπό την πέψη των δειγμάτων. Το ICP-MS έχει εξαιρετική απόδοση κυρίως κατά την μέτρηση δειγμάτων χαμηλής συγκέντρωσης και το δείγμα εισάγεται σε ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή τα ιόντα δεν βρίσκονται σε κενό. Η δομή του, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 3**, αποτελείται από μία επαγωγικά συζευγμένη πηγή φωτός πλάσματος (ICP), μία διεπαφή, ένα οπτικό σύστημα, μία ράβδο τεσσάρων σταδίων, έναν ανιχνευτή και μία κυψέλη αντίδρασης σύγκρουσης. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα ξεχωριστά.



Εικόνα 6 Διάταξη ICP-MS

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης στοχεύει στον προσδιορισμό της ταχύτητας της προσρόφησης και στο κατά πόσο αυτή επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο διάλυμα. Για τον έλεγχο του ρυθμού της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω μαθηματικά μοντέλα.

- **Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης Lagergren**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

όπου,

qe (mg/g) = η χωρητικότητα της προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε κατάσταση ισορροπίας.

qt (mg/g) = η χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή t, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t.

k₁ (1/h) = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-πρώτης τάξης.

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 1.3, για οριακές συνθήκες t=0, qt=0 και qt=qt, t=t προκύπτει η παρακάτω εξίσωση [25]:

$$qt = qe * (1 - e^{(-k_1*t)})$$

(1.2)

Μέσω λογαρίθμησης της εξίσωσης 1.2 προκύπτει ότι:

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \frac{k_1}{2.303} * t$$

(1.3)

Οι τιμές των k₁ και qe προκύπτουν από την γραφική παράσταση του log(qe-qt) συναρτήσει του t.

• Μοντέλο ψευδο- δεύτερης τάξης Lagergren

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (qe - qt)^2$$

(1.4)

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 1.6, για οριακές συνθήκες, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση [25]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * qe^2} + \frac{t}{qe}$$

(1.5)

όπου,

qe (mg/g) = η χωρητικότητα της προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε κατάσταση ισορροπίας.

qt (mg/g) = η χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή t, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t.

k₂ ((g/(mg*h)) = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-δευτέρας τάξης.

Οι τιμές των k₂ και qe προκύπτουν από την γραφική παράσταση του t/qt.

3.5.2 Πειράματα ισορροπίας

Στόχος των πειραμάτων ισορροπίας είναι ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας του βιο-εξανθρακώματος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (Sr, Mn, Pb και As). Αναλυτικότερα, η διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης γίνεται με σκοπό την εύρεση του ποσοστού (%) κάθε μετάλλου που προσροφά το δείγμα. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το πυρολυμένο και ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα, στην αναλογία των 4g/L και 2g/L. Οι χρόνοι παραμονής που χρησιμοποιήθηκαν καθορίστηκαν από το κινητικό πείραμα, καθώς έγινε γνωστός ο χρόνος που ισορροπεί κάθε μέταλλο ξεχωριστά.

Τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε pH = 7, καθώς λόγω των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η ρύθμιση του pH του διαλύματος σε 7, παρουσίασε μεγαλύτερα ποσοστά ρόφησης των βαρέων μετάλλων.

Γενικά μελετήθηκε η προσρόφηση σε δοσολογία προσροφητή 4g/L και 2g/L αντίστοιχα, κάθε μετάλλου ξεχωριστά, καθώς και η συνύπαρξη όλων των μετάλλων. Μετέπειτα διερευνήθηκε μόνο για το διάλυμα του αρσενικού, καθώς σε αυτό παρατηρήθηκαν τα χαμηλότερα ποσοστά ρόφησης, συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, η προσρόφηση από τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του βιο-εξανθρακώματος είναι: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ και παιπάλη.

Για τη μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης του As, Pb, Sr και Mn, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο Langmuir υποστηρίζει ότι το αέριο σχηματίζει μονοστρώμα, δηλαδή σχηματίζεται μόνο μία στοιβάδα προσροφήματος. Ακόμη θεωρεί ότι ο προσροφητής κατέχει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης και ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής, χωρίς να υφίσταται καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Αντίθετα το μοντέλο Freundlich υποστηρίζει ότι η επιφάνεια προσρόφησης είναι ετερογενής και ότι η προσρόφηση είναι πολυστρωματική, δηλαδή η προσρόφηση στην επιφάνεια πραγματοποιείται σε πολλές στοιβάδες.

- Η **ισόθερμος Langmuir** [25] περιγράφεται από την εξίσωση 1.8:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1.6)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της 1.8 είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (1.7)$$

όπου,

qe (mg/g) = η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού.

Q (mg/g) = η μέγιστη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας, που μπορεί να προσροφηθεί στον προσροφητή, με σκοπό τον σχηματισμό μονοστρωματικής επιφάνειας.

Ce (mg/L) = η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας.

b (L/mg) = η παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του προσροφητή.

Οι τιμές των Q και b προκύπτουν από την γραφική παράσταση του Ce/qe συναρτήσει του Ce.

• Η **ισόθερμος του Freundlich** [25] περιγράφεται από την εξίσωση 1.9:
$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad (1.8)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της 1.9 είναι:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (1.9)$$

όπου,

qe (mg/g) = η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού.

K ((mg/g)*(L/mg)) = η παράμετρος της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί.

1/n = η αδιάστατη παράμετρος, που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης.

Οι τιμές των K και 1/n προκύπτουν από την γραφική παράσταση του logqe συναρτήσει του logCe.

Κεφάλαιο 4

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικού Δείγματος

Η προσεγγιστική ανάλυση του ακατέργαστου υπολείμματος αμυγδάλου, όπως απεικονίζεται και στον **Πίνακα 4.1**, έδειξε ότι το δείγμα φλοιού αμυγδάλου είναι πλούσιο σε πτητική ύλη και άζωτο, με χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και άζωτο και απαλλαγμένο από θείο.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ή στοιχειακή ανάλυση (%ξηρού)

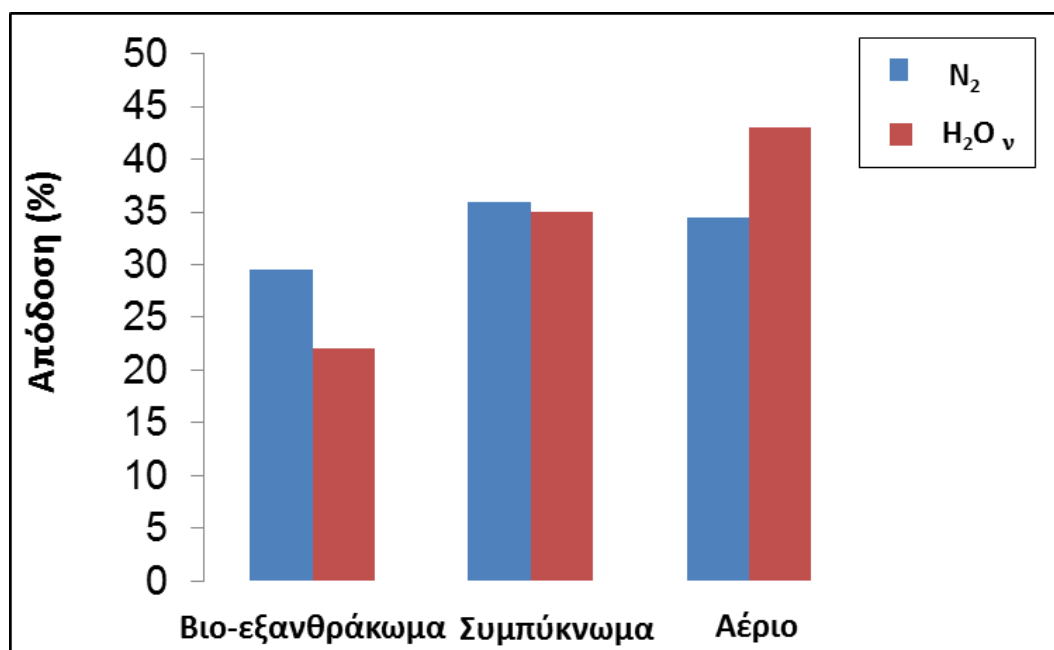
Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ* (MJ/kg)
Κελύφη αμυγδάλου (KAM)	72.8	26.9	0.3	53.7	6.2	0.3	39.8	-	21.4

* Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

4.2 Προϊόντα Πυρόλυσης/ Ενεργοποίησης με Ατμό και Χαρακτηρισμός

Η απόδοση του βιο-εξανθρακώματος (KAM), μετά από πυρόλυση υπό άζωτο ακολουθούμενη από ενεργοποίηση με ατμό στους 700°C, απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.1** και υπέδειξε ότι παρήχθη μικρότερη ποσότητα βιο-εξανθρακώματος ύστερα από την ενεργοποίηση με ατμό, καθώς ελάμβαναν χώρα οι εξής αντιδράσεις αεριοποίησης(1) και (2):





Σχήμα 4.1 Απόδοση (%) προϊόντων πυρόλυσης υπό ενεργοποίηση με N₂/H₂O_v.

Η προσεγγιστική ανάλυση του πυρολυμένου βιο-εξανθρακώματος στους 700°C, όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.2**, έδειξε ότι το βιο-εξανθράκωμα είναι πλούσιο σε οργανική ύλη και άνθρακα, με χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, υδρογόνο και άζωτο και απαλλαγμένο από το θείο. Η θερμική αποσύνθεση στους 700°C, που υπέστη το δείγμα, οδήγησε σε σημαντική μείωση του υδρογόνου και του οξυγόνου, λόγω των αντιδράσεων αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης [10]. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, το δείγμα να μετατραπεί σε ένα στερεό υλικό εμπλουτισμένο με άνθρακα και με υψηλότερη σταθερότητα. Παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του βιο-εξανθρακώματος, συγκριτικά με εκείνη του ακατέργαστου υπολείμματος αμυγδάλου, καθώς αυξήθηκε αρκετά η περιεκτικότητα σε άνθρακα του βιο-εξανθρακώματος.

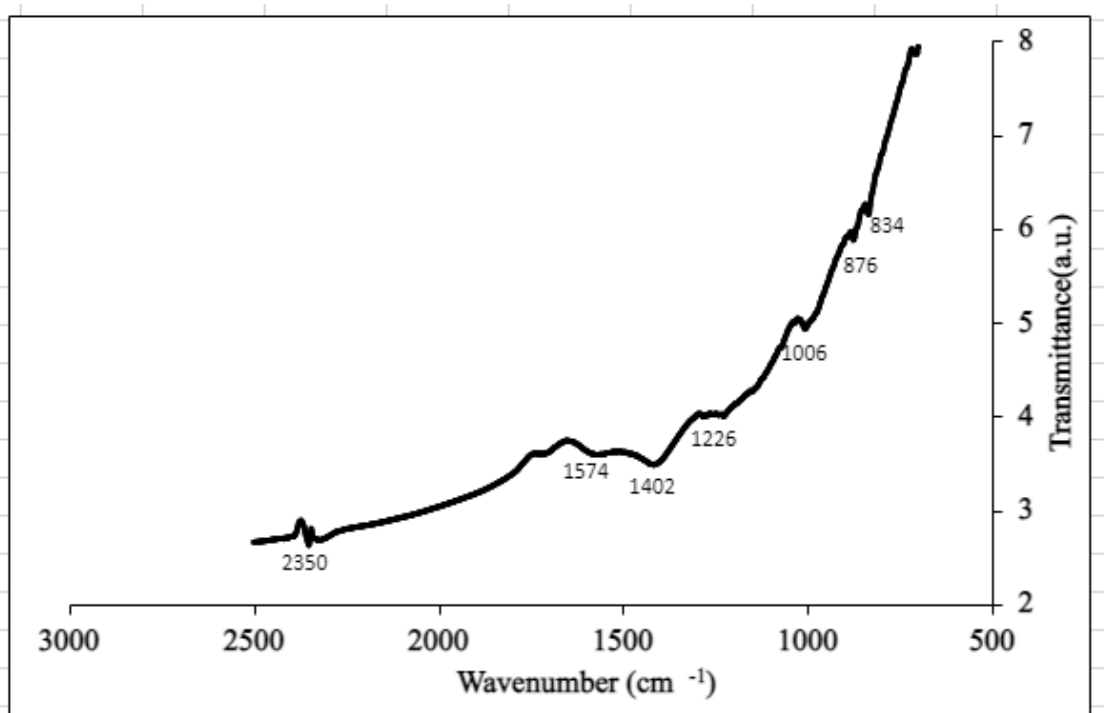
Πίνακας 4.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένου βιο-εξανθρακώματος στους 700 °C (% επι ξηρού)

Δείγμα	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	O	S	Α.Θ.Δ (MJ/kg)
Βιο-εξανθράκωμα	98.6	1.4	83.7	1.4	1	12.4	-	28.5

Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των μικροπόρων και το μέσο μέγεθος των πόρων είναι σημαντικοί παράγοντες για την ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος. Στον **Πίνακα 4.3**, παρουσιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά του βιο-εξανθρακώματος, που προκύπτουν μετά από πυρόλυση σε άζωτο ή από πυρόλυση και ενεργοποίηση με ατμό. Παρατηρήθηκε ότι η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των μικροπόρων ενισχύθηκαν σημαντικά, ύστερα από ενεργοποίηση με ατμό κατά 2.5-3.5 φορές. Τέλος το μέσο μέγεθος πόρων μειώθηκε ελάχιστα μετά την ενεργοποίηση με ατμό.

Πίνακας 4.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες βιο-εξανθρακώματος στους 700 °C

Δείγμα	Μέσο ενεργοποίησης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος μικροπόρων x 10 ² (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος πόρων(Å)
Βιοεξανθράκωμα (KAM)	N ₂	172.7	11.7	26.7
	H ₂ O _v	654.6	33.1	24.6



Σχήμα 4.2 Φάσμα FTIR βιο-εξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων

Οι χημικοί δεσμοί, του βιο-εξανθρακώματος, πριν τη ρόφηση των μετάλλων, όπως απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.4**, μαρτυρούν ότι το βιο-εξανθράκωμα έχει οξυγονωμένη επιφάνεια, λόγω της ύπαρξης καρβοξυλικών ενώσεων. Οι χημικοί δεσμοί, το είδος των χημικών ενώσεων και οι αντίστοιχες συχνότητες που εμφανίζονται, απεικονίζονται στο **Πίνακα 5** του παραρτήματος [51]. Η παρουσία αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων, όπως οι καρβοξυλικές ενώσεις και οι αλκοόλες, που παρατηρούνται στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, ως ενεργές θέσεις προσρόφησης για θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα κατά την διαδικασία της προσρόφησης [9].

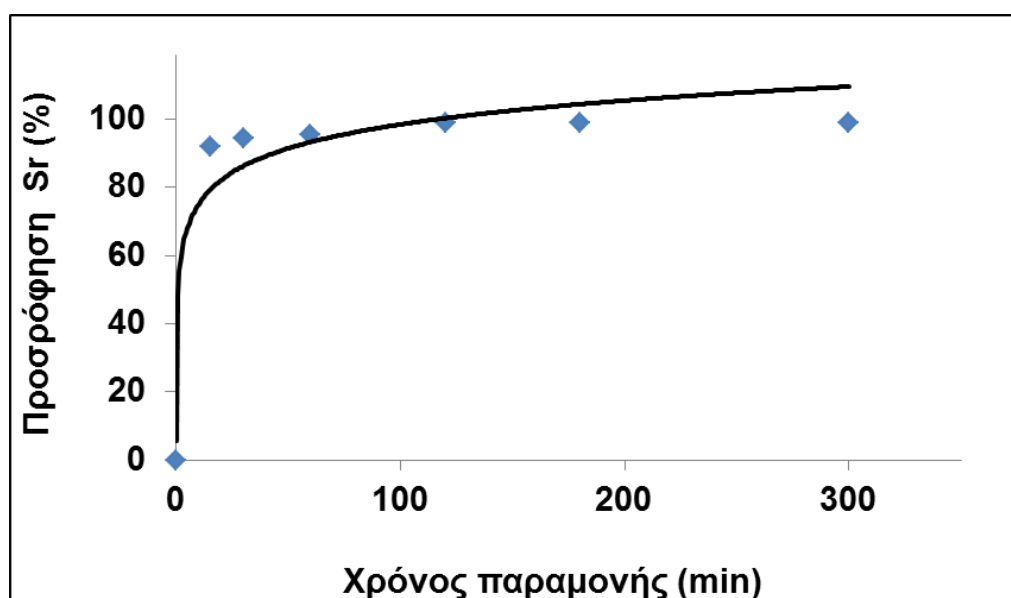
Πίνακας 4.4 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος πριν τη ρόφηση των μετάλλων

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
C-H	αρωματικές ενώσεις	834
CO ₃ ²⁻	καρβοξυλικές ενώσεις	876
C=C	αλκένια	1006
C-O	αιθέρες	1226
C-O ή O-H	καρβοξυλικές ενώσεις ή αλκοόλες	1402
C=C	κυκλοαλκένια	1574
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2356

4.3 Προσρόφηση Sr από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

4.3.1 Κινητική της προσρόφησης

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων Sr από βιο-εξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.3**. Απεικονίζεται ξεκάθαρα πως ο ρυθμός προσρόφησης του Sr, ήταν πολύ γρήγορος εντός των πρώτων 15 λεπτών. Σε αυτό τον χρόνο παραμονής το βιο-εξανθράκωμα με δοσολογία προσροφητή 4g/L, προσρόφησε το 92.5% Sr, από το υδατικό διάλυμα. Η ισορροπία, δηλαδή εκείνο το σημείο όπου το βιο-εξανθράκωμα σταματά να ροφά και έχει επέλθει ο κορεσμός, επιτεύχθηκε σε 3 ώρες για την προσρόφηση Sr. Η έντονη προσρόφηση των ιόντων Sr κατά τα αρχικά στάδια της διαδικασίας μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη θέσεων υψηλής απόδοσης, που είναι άμεσα διαθέσιμες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Γενικά ένας γρήγορος ρυθμός ρόφησης είναι επωφελής για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των αποβλήτων, αυξάνοντας ταυτόχρονα την απόδοση της διαδικασίας, ελαχιστοποιώντας το λειτουργικό κόστος [3]. Για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης του Sr, από το βιο-εξανθράκωμα, εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και τα αποτελέσματα αυτών απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.4**. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσάρμοσε τα πειραματικά αποτελέσματα με υψηλή ακρίβεια για το Sr. Αυτό υποδηλώνει ότι η χημική ρόφηση μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της επιφάνειας προσρόφησης, αποτελεί το στάδιο ελέγχου του ρυθμού και ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων, στην επιφάνεια του προσροφητή [3].



Σχήμα 4.3 Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Sr από το βιο-εξανθράκωμα

Πίνακας 4.5 Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Sr

Μοντέλο ψευδο- πρώτης τάξης	q_e (mg/g)	K₁(1/h)	R²
	2.479	0.012	0.516
Μοντέλο ψευδο- δεύτερης τάξης	q_e (mg/g)	K₂(g/mgh)	R²
	2.479	0.402	1

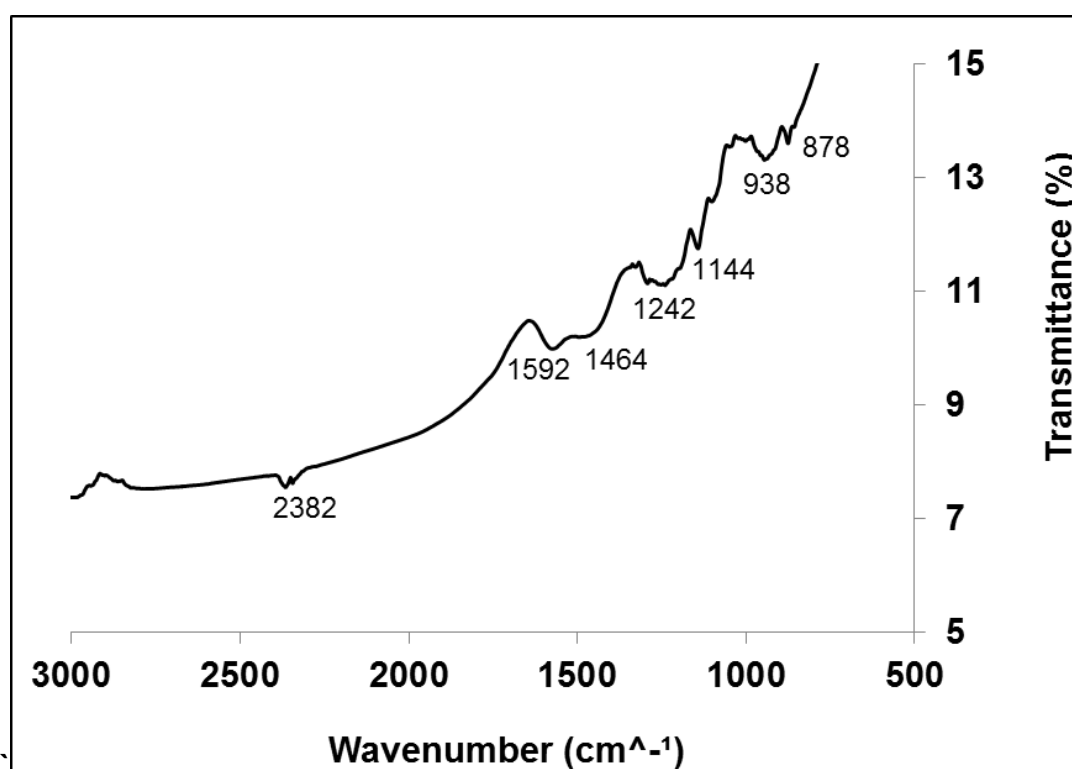
4.3.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του Sr, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.5**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ήταν αρκετά υψηλή και αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωση Sr, φτάνοντας το 99.1%, στα 10ppm. Σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις η πρόσληψη του μετάλλου μειώθηκε, λόγω του σταδιακού κορεσμού των ενεργών θέσεων ρόφησης. **Στον Πίνακα 4.5**, απεικονίζεται επίσης και το pH του υδατικού διαλύματος μετά την προσρόφηση του Sr. Το pH είναι μία παράμετρος που διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη ρύθμιση της χημικής συμπεριφοράς του ιόντος στο διάλυμα. Το pH πριν τη προσρόφηση του μετάλλου ήταν αλκαλικό (10.2), λόγω του εμπλουτισμού του βιο-εξανθρακώματος σε αλκαλικά μέταλλα [10]. Παρατηρήθηκε μία μικρή πτώση στο pH, μετά την προσρόφηση του Sr, υποδηλώνοντας ότι η επιφάνεια ρόφησης παρέμεινε αρνητικά φορτισμένη, ευνοώντας την ηλεκτροστατική έλξη του Sr.

Πίνακας 4.6 Απόδοση προσρόφησης Sr από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση Sr (%)	pH*
1	98.9	9.8
5	93.2	9.6
10	99.1	9.5
25	68.8	9.3
50	58.5	9.1
75	57.2	8.9
100	49	8.6

* μετά τη ρόφηση του Sr

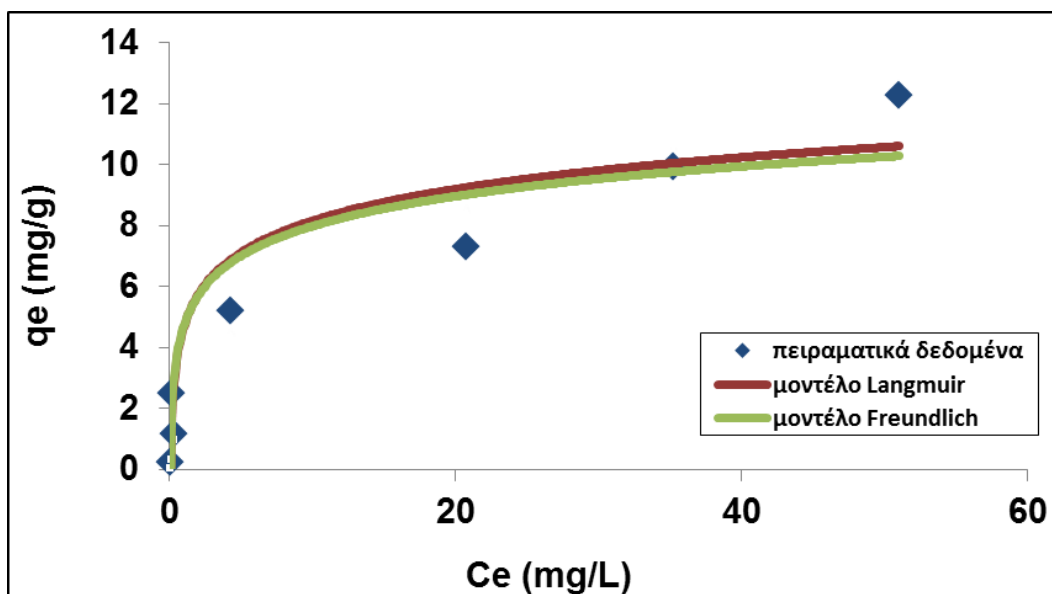


Σχήμα 4.4 FTIR βιο-εξανθράκωματος μετά την προσρόφηση του Sr

Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθρακώματος, μετά την προσρόφηση του Sr απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.7** και υποδηλώνουν ότι τα περισσότερα είδη των ενώσεων που εμφανίστηκαν στο βιο-εξανθράκωμα, ομοιάζουν με εκείνα του **Πίνακα 4.4** με μία μικρή μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η ανταλλαγή ιόντων και ο συντονισμός των d- ηλεκτρονίων του μετάλλου με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή συντελούν στη ρόφηση κατιονικών μετάλλων [3]. Τα αλκαλικά ορυκτά από τα οποία αποτελείται το βιο-εξανθράκωμα, έχουν την δυνατότητα να διαλυθούν στο νερό, αυξάνοντας έτσι την ανταλλαγή ιόντων, στις επιφανειακές θέσεις προσρόφησης. Ακόμη τα υψηλά ποσοστά ρόφησης του Sr, μπορούν να αποδοθούν στον εμπλουτισμό του βιο-εξανθρακώματος με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως διαπιστώθηκε από το φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.4**), οι οποίες διευκολύνουν την ηλεκτροστατική έλξη ή την συμπλοκοποίηση του Sr στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος. Μετά την προσρόφηση του Sr, εμφανίστηκαν νέες κορυφές, στα 1144 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε αλειφατικούς αιθέρες ή αλκοόλες, στα 1242 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία αλκυλ-αρυλ-αιθέρων στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος και στα 1464 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε αλκάνια.

Πίνακας 4.7 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Sr

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
CO_3^{2-}	καρβοξυλικές ενώσεις	878
C=C	αλκένια	938
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1144
C-O	αλκυλ-αρυλ-αιθέρες	1242
C-H	αλκάνια	1464
C=C	κυκλοαλκένια	1592
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2382



Σχήμα 4.5 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Sr, από το βιο-εξανθράκωμα

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων Sr στην επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.5** και στον **Πίνακα 4.8**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Langmuir, υποδεικνύοντας το σχηματισμό μόνο μίας στοιβάδας προσρόφησης. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του αμυγδάλου ήταν 12.3 mg/g.

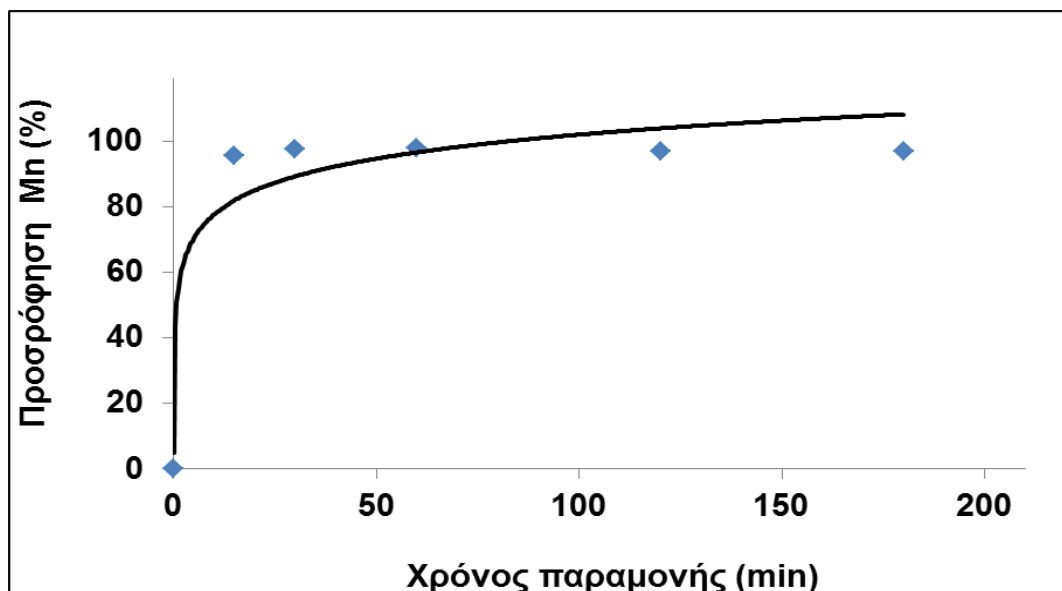
Πίνακας 4.8 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
11.820	0.258	0.945	2.514	0.404	0.893

4.4 Προσρόφηση Mn από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

4.4.1 Κινητική της προσρόφησης

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων Mn από βιο-εξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.6**. Απεικονίζεται ξεκάθαρα πως ο ρυθμός προσρόφησης του Mn, ήταν πολύ γρήγορος εντός των πρώτων 15 λεπτών. Σε αυτό τον χρόνο παραμονής το βιο-εξανθράκωμα προσρόφησε το 95.5% Mn, από το υδατικό διάλυμα. Η ισορροπία, δηλαδή εκείνο το σημείο όπου το βιο-εξανθράκωμα σταματά να ροφά και έχει επέλθει ο κορεσμός, επιτεύχθηκε σε 2 ώρες για την προσρόφηση Mn, όπως και στην περίπτωση του Sr. Η έντονη προσρόφηση των ιόντων Mn κατά τα αρχικά στάδια της διαδικασίας μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη θέσεων υψηλής απόδοσης, που είναι άμεσα διαθέσιμες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης του Mn, από το βιο-εξανθράκωμα, εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και τα αποτελέσματα αυτών απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.9**. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσάρμοσε τα πειραματικά αποτελέσματα με υψηλή ακρίβεια για το Mn. Αυτό υποδηλώνει ότι η χημική ρόφηση μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της επιφάνειας προσρόφησης, αποτελεί το στάδιο ελέγχου του ρυθμού και ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων, στην επιφάνεια του προσροφητή [3].



Σχήμα 4.6 Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Mn από το βιο-εξανθράκωμα

Πίνακας 4.9 Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Mn

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης	q_e (mg/g)	K₁(1/h)	R²
	2.445	0.004	0.023
Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	q_e (mg/g)	K₂(g/mgh)	R²
	2.445	0.413	1

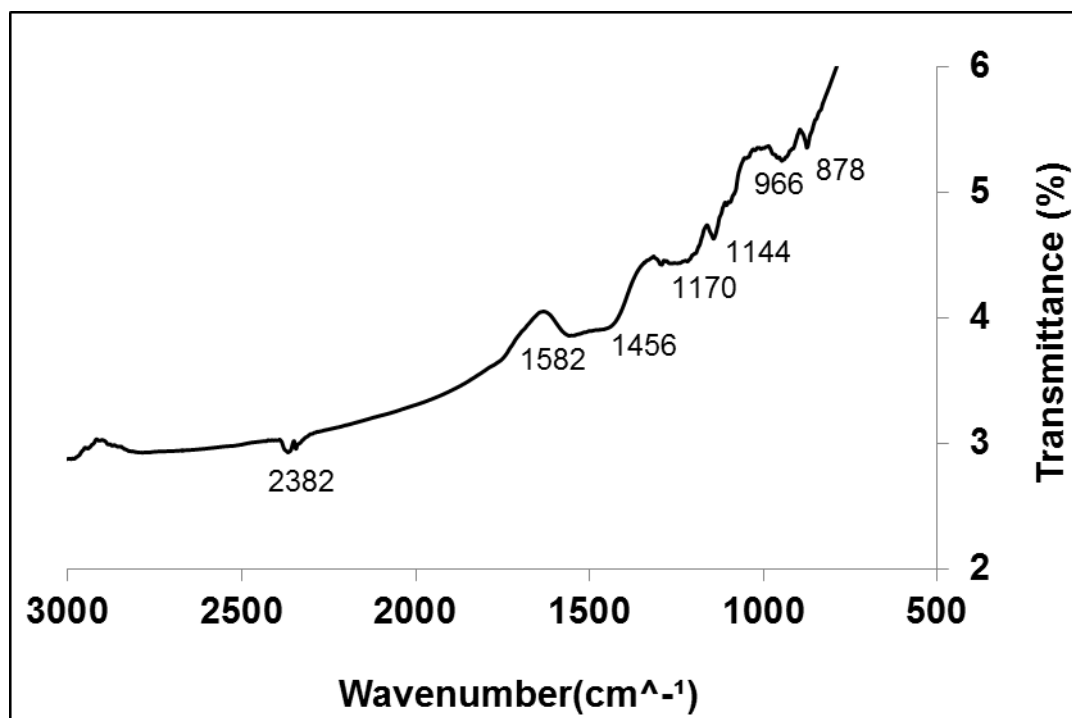
4.4.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του Mn, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.10**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν υψηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του Mn που μελετήθηκαν, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης της τάξεως του 97.8%, στα 10ppm. Η ικανότητα προσρόφησης αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωση του Mn, υποδηλώνοντας ότι μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου, θα μπορούσε να παρέχει περισσότερα προσροφητικά ιόντα στο βιο-εξανθράκωμα. Ακόμη, είναι προφανής ο κορεσμός της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος, στην αρχική συγκέντρωση των 100ppm. Στον **Πίνακα 4.10** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων Mn. Όπως και στην περίπτωση του Sr, το αλκαλικό pH του διαλύματος είχε σαν αποτέλεσμα να αναπτυχθούν περισσότερα αρνητικά φορτία στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, ευνοώντας την ηλεκτροστατική έλξη με κατιόντα Mn ή την συμπλοκοποίηση με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες. Η μείωση του pH σε αρχικές συγκεντρώσεις πάνω από 10ppm, υποδηλώνει ότι καθίζηση ανθρακικού μαγγανίου δεν ήταν πιθανή [10].

Πίνακας 4.10 Απόδοση προσρόφησης Mn από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση Mn (%)	pH*
1	97.5	10.5
5	90.9	10.4
10	97.8	10.0
25	97.8	9.6
50	97.5	8.9
75	80.1	8.6
100	53.4	8.2

* μετά τη ρόφηση του Mn

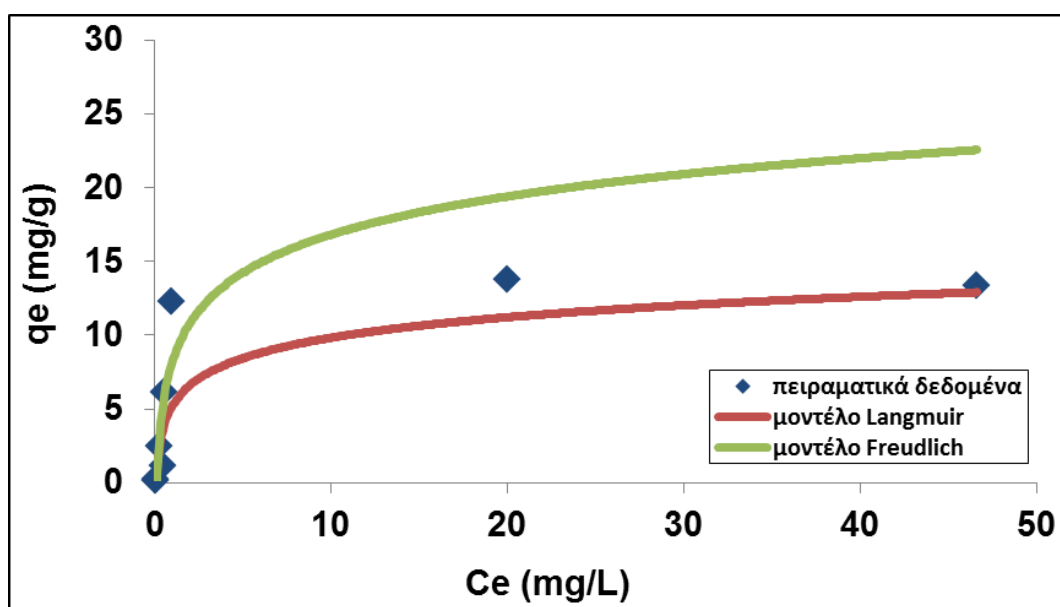


Σχήμα 4.7 FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Mn

Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθρακώματος, μετά την προσρόφηση του Mn απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.11** και υποδηλώνουν ότι η επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος παρέμεινε οξυγονωμένη και μετά την ρόφηση του Mn. Αυτό ευνοεί την συμπλοκοποίηση του Mn με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, όπως απεικονίζονται στο φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.7**). Επίσης παρατηρήθηκε μία μικρή μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος μετά την προσρόφηση του Mn. Αυτό υποδηλώνει ότι άλλος πιθανός μηχανισμός ρόφησης μπορεί να είναι ο συντονισμός των d- ηλεκτρονίων του μετάλλου με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή [30]. Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 4.11**, μετά την προσρόφηση του Mn εμφανίστηκαν νέες κορυφές, στα 966 cm^{-1} , επισημαίνοντας την παρουσία αλκενίων, στα 1144 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε αλειφατικούς αιθέρες ή αλκοόλες, στα 1170 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία εστέρων και στα 1456 cm^{-1} , δεικνύοντας την ύπαρξη αλκανίων στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος.

Πίνακας 4.11 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Mn

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
CO ₃ ²⁻	καρβοξυλικές ενώσεις	878
C=C	αλκένια	966
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1144
C-O	αλκοόλες ή εστέρες	1170
C-H	αλκάνια	1456
C=C	κυκλοαλκένια	1582
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2382



Σχήμα 4.8 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Mn, από το βιο-εξανθράκωμα

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων Mn στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.8** και στον **Πίνακα 4.12**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Langmuir, υποδεικνύοντας το σχηματισμό μόνο μίας στοιβάδας προσρόφησης. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του αμυγδάλου ήταν 13.4 mg/g.

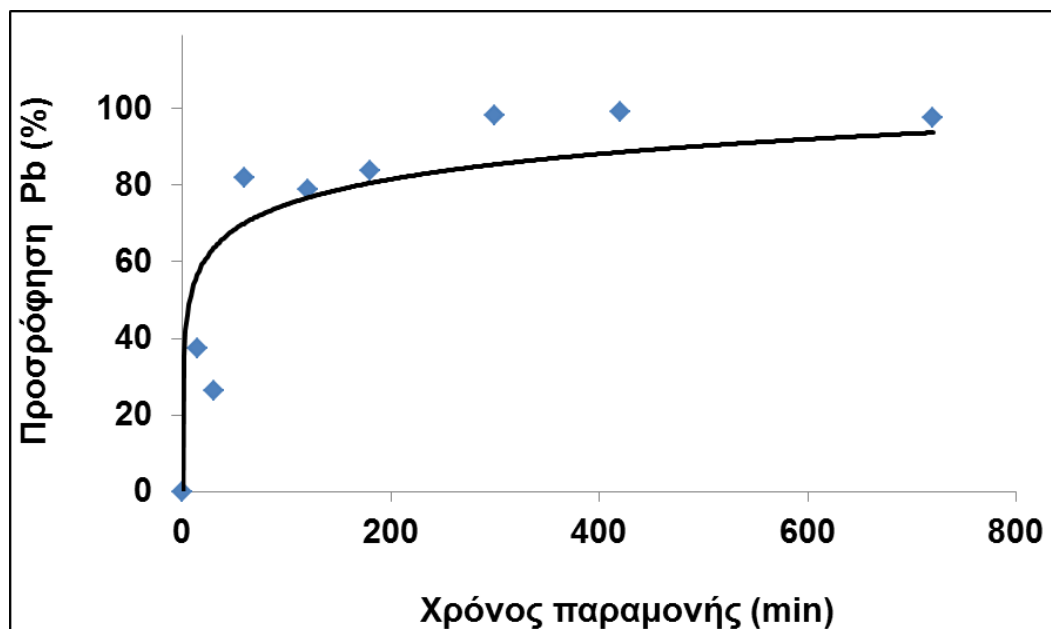
Πίνακας 4.12 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Q(mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
14.306	0.396	0.977	2.913	0.604	0.704

4.5 Προσρόφηση Pb από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

4.5.1 Κινητική της προσρόφησης

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων Pb από βιο-εξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.9**. Όσο αφορά την ρόφηση του Pb, απαιτήθηκε μεγαλύτερος χρόνος παραμονής για την επίτευξη τόσο υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης του μετάλλου, από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, εντός 15 λεπτών το βιο-εξανθράκωμα προσρόφησε το 35.5% Pb. Ακόμη χρειάστηκαν 12 ώρες, για να επέλθει η ισορροπία για την προσρόφηση Pb. Για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης του Pb, από το βιο-εξανθράκωμα, εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και τα αποτελέσματα αυτών απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.13**. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσάρμοσε τα πειραματικά αποτελέσματα με υψηλή ακρίβεια για το Pb. Αυτό υποδηλώνει ότι η χημική ρόφηση μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της επιφάνειας προσρόφησης αποτελεί το στάδιο ελέγχου του ρυθμού και ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων, στην επιφάνεια του προσροφητή [3].



Σχήμα 4.9 Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του Pb από το βιο-εξανθράκωμα

Πίνακας 4.13 Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση Pb

Μοντέλο ψευδο- πρώτης τάξης	q_e (mg/g)	K_1 (1/h)	R^2
	2.499	0.007	0.245
Μοντέλο ψευδο- δεύτερης τάξης	q_e (mg/g)	K_2 (g/mgh)	R^2
	2.499	0.398	0.999

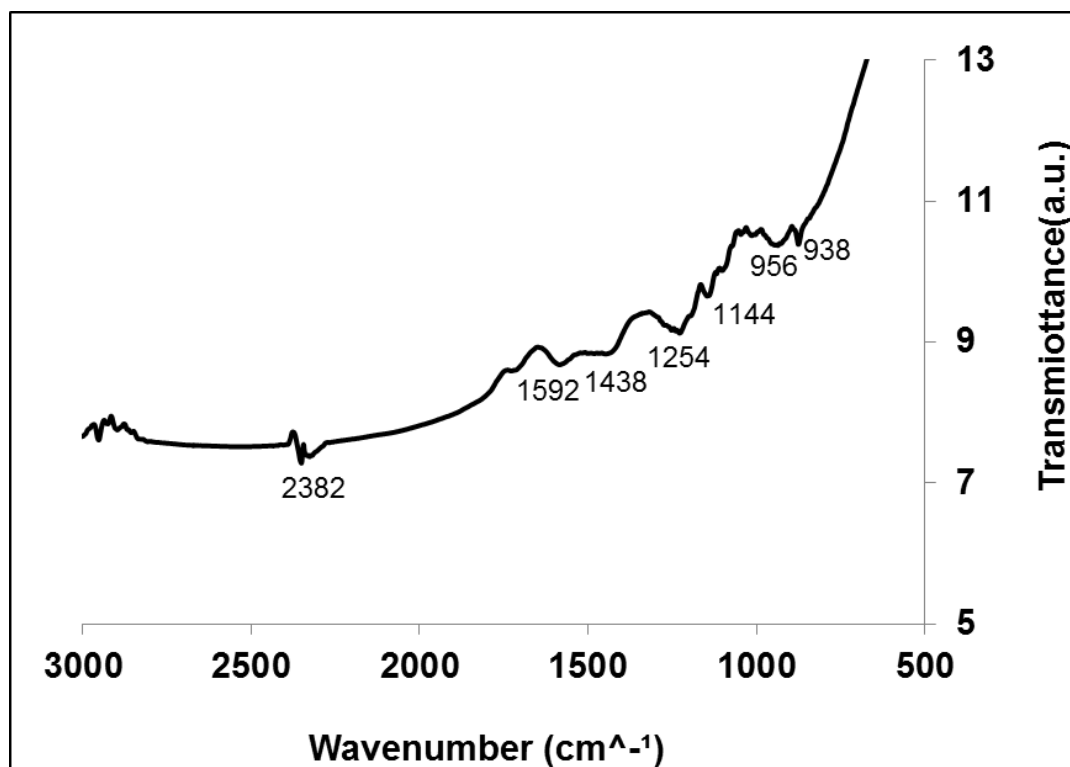
4.5.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του Pb, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.14**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν πολύ υψηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του Pb που μελετήθηκαν, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης της τάξεως του 99.7%, στα 5ppm. Στον **Πίνακα 4.14** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων Pb. Παρατηρήθηκε μικρή μείωση του pH από την αρχική συγκέντρωση του 5ppm. Το αλκαλικό pH του διαλύματος μετά την προσρόφηση ευνόησε την ύπαρξη περισσότερων αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, και συνεπώς την ηλεκτροστατική έλξη με κατιόντα Pb.

Πίνακας 4.14 Απόδοση προσρόφησης Pb από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση Pb (%)	pH*
5	99.7	9.45
10	99.2	9.33
25	99.3	9.35
50	99.1	9.37
75	98.7	9.30
100	98.7	9.24

* μετά τη ρόφηση του Pb

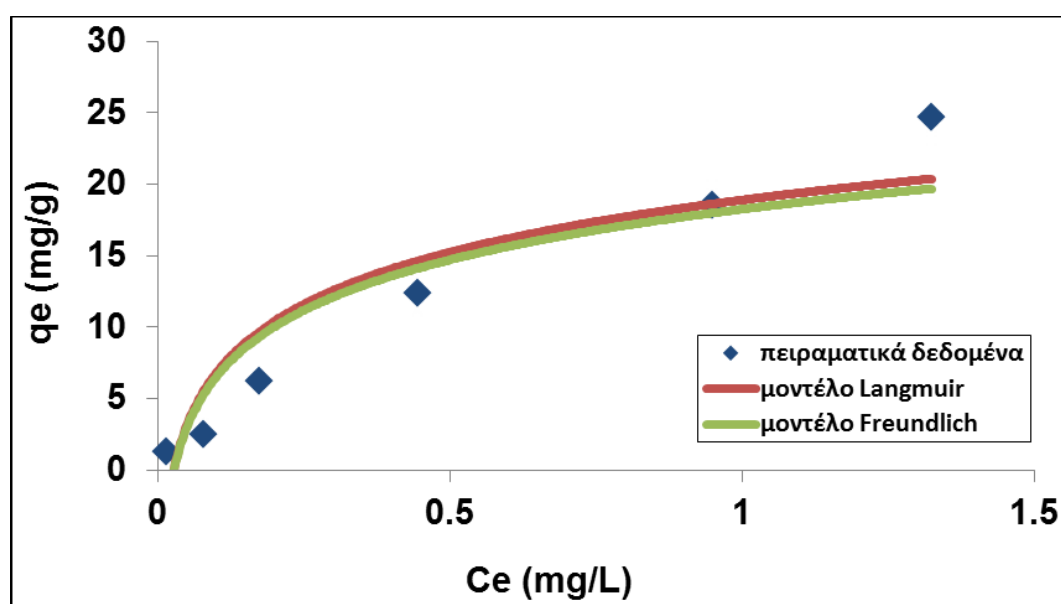


Σχήμα 4.10 FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Pb

Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθρακώματος, μετά την προσρόφηση του Pb απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.15** και υποδηλώνουν ότι η επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος παρέμεινε οξυγονωμένη και μετά την ρόφηση του Pb. Αυτό ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη ή την συμπλοκοποίηση του Pb με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, του βιο-εξανθρακώματος όπως απεικονίζονται στο φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.10**). Παρατηρήθηκε επίσης μία μικρή μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με το φάσμα πριν τη ρόφηση του μετάλλου. Μετά την προσρόφηση του Pb, εμφανίστηκαν νέες κορυφές, όπως η κορυφή του καρβοξυλικού οξέος, στα 1438 cm^{-1} και εκείνη των αλκυλ-αρυλ-αιθέρων, στα 1254 cm^{-1} . Επίσης η κορυφή των αλκενίων στα 938 cm^{-1} και 956 cm^{-1} αντίστοιχα, εμφανίστηκε στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος.

Πίνακας 4.15 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του Pb

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
C=C	αλκένια	938
		956
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1144
C-O	αλκυλ-αρυλ-αιθέρες ή αρωματικοί εστέρες	1254
O-H	καρβοξυλικό οξύ	1438
C=C	κυκλοαλκένια	1592
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2382



Σχήμα 4.11 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Pb, από το βιο-εξανθράκωμα

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων Pb στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.11** και στον **Πίνακα 4.16**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στρωμάτων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του αμυγδάλου ήταν 24.7 mg/g.

Πίνακας 4.16 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

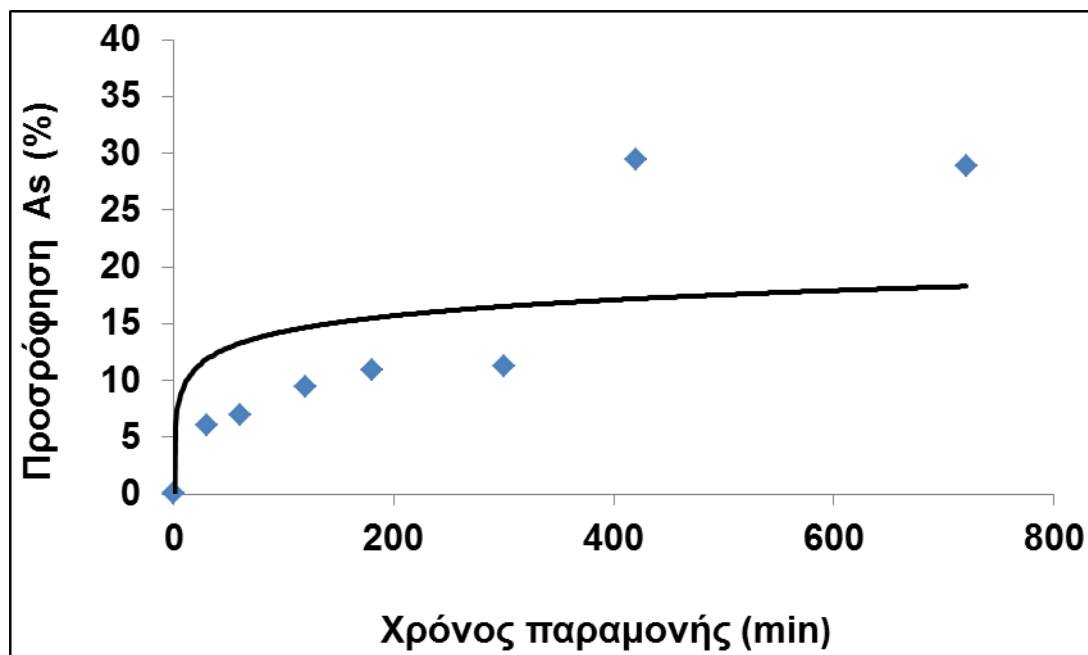
Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Q(mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
38.314	1.145	0.839	19.593	0.709	0.984

4.6 Προσρόφηση As από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

4.6.1 Κινητική της προσρόφησης

Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ρόφηση των ιόντων As από βιο-εξανθράκωμα που προέρχεται από φλοιό αμυγδάλου απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.12**. Για την προσρόφηση του As, χρειάστηκε ακόμη μεγαλύτερος χρόνος παραμονής του βιο-εξανθρακώματος και του μετάλλου. Ο ρυθμός προσρόφησης του As ήταν πολύ αργός, καθώς εντός των πρώτων 15 λεπτών, το βιο-εξανθράκωμα αφαίρεσε το 8% As. Η ισορροπία επιτεύχθηκε σε 24 ώρες για την προσρόφηση του As. Όλες αυτές οι διακυμάνσεις στους χρόνους παραμονής αναδεικνύουν την ισχυρή εξάρτηση της κινητικής της προσρόφησης από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του βιο-εξανθρακώματος.

Για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης του As, από το βιο-εξανθράκωμα, εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και τα αποτελέσματα αυτών απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.17**. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσάρμοσε τα πειραματικά αποτελέσματα με υψηλή ακρίβεια για το As. Αυτό υποδηλώνει ότι η χημική ρόφηση μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της επιφάνειας προσρόφησης, αποτελεί το στάδιο ελέγχου του ρυθμού και ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος του αριθμού των ενεργών θέσεων, στην επιφάνεια του προσροφητή [3].



Σχήμα 4.12 Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του As από το βιο-εξανθράκωμα

Πίνακας 4.17 Παράμετροι κινητικών μοντέλων για προσρόφηση As

Μοντέλο ψευδο- πρώτης τάξης	q_e (mg/g)	K_1 (1/h)	R^2
	0.733	0.009	0.427
Μοντέλο ψευδο- δεύτερης τάξης	q_e (mg/g)	K_2 (g/mgh)	R^2
	0.733	0.973	0.559

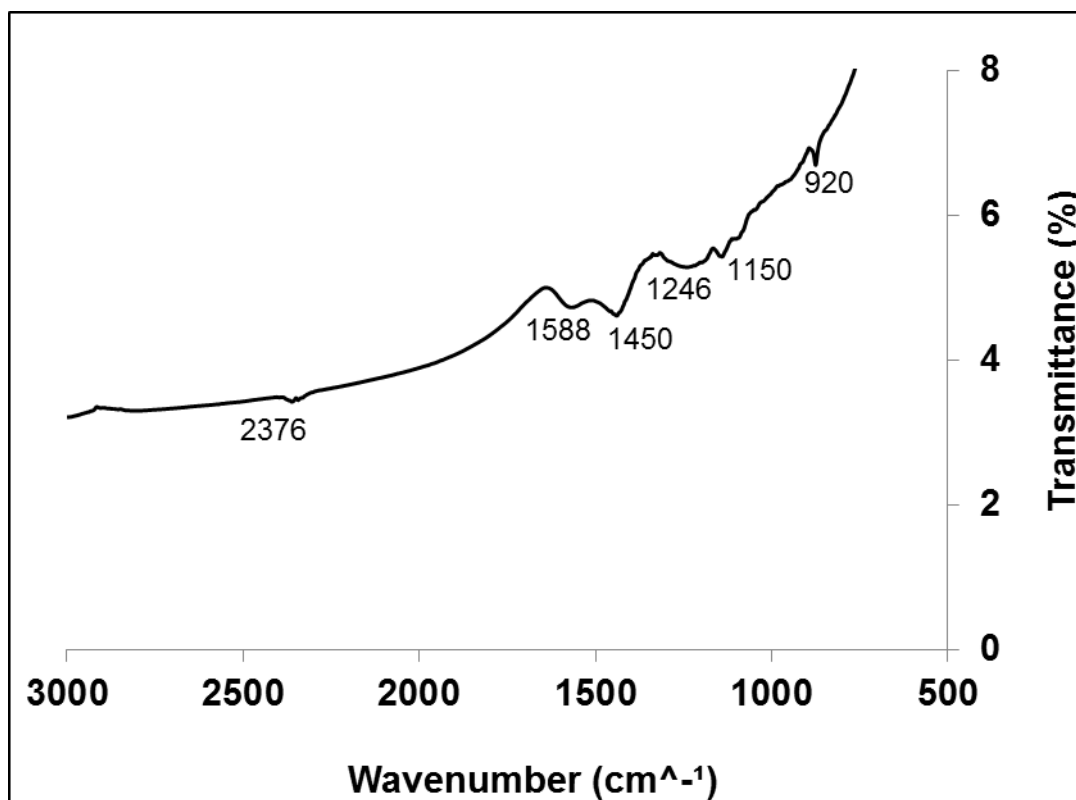
4.6.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθρακώματος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του As, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.18**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν χαμηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του As που μελετήθηκαν, με μέγιστο ποσοστό ρόφησης το 49.4%, στα 100ppm. Τα χαμηλά ποσοστά ρόφησης του As αποτέλεσαν και τον λόγο της μετέπειτα τροποποίησης του βιο-εξανθρακώματος, με σκοπό την αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας. Στον **Πίνακα 4.18** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων As. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερη πτώση του pH σε σχέση με την προσρόφηση του Sr, Mn και Pb. Η πτώση του pH μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση των πρωτονίων από την επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος [19].

Πίνακας 4.18 Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Αρχική συγκέντρωση (mg/L)	Προσρόφηση As (%)	pH*
5	2.2	8.02
10	29.3	7.89
25	24.4	7.90
50	41.2	7.96
75	45.2	7.99
100	49.4	8.04

* μετά τη ρόφηση του As

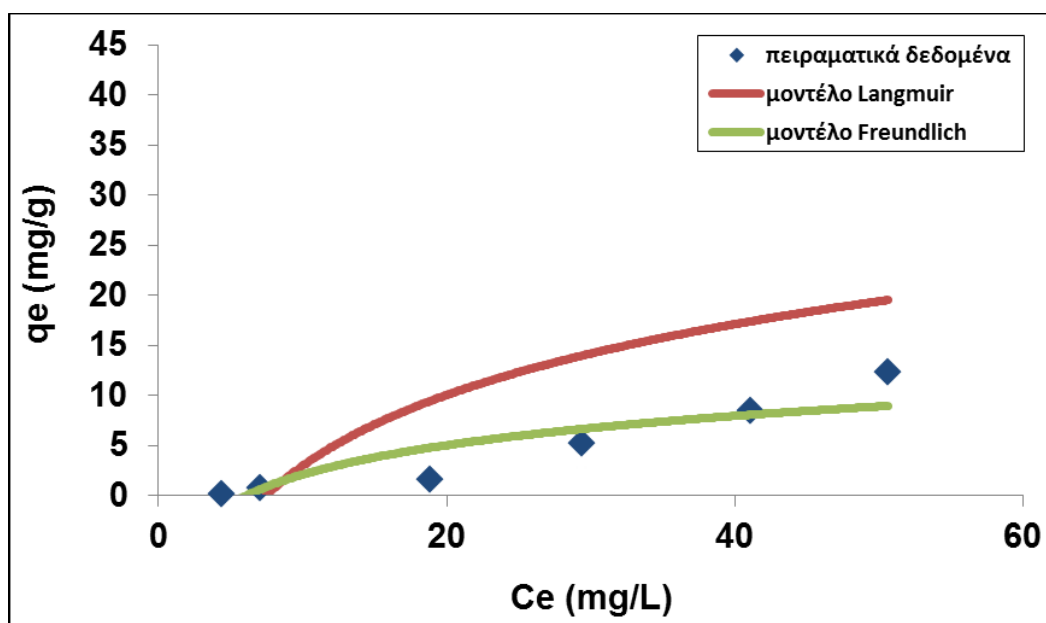


Σχήμα 4.13 FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του As

Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθρακώματος, μετά την προσρόφηση του As απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.19** και υποδηλώνουν ότι η επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος παρέμεινε οξυγονωμένη και μετά την ρόφηση του As. Το As στο διάλυμα ήταν με τη μορφή ανιόντος HAsO_4^{2-} και η επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος ήταν αρνητικά φορτισμένη. Αυτό εξηγεί τα χαμηλά ποσοστά ρόφησης του As, από το βιο-εξανθράκωμα. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος επιβεβαιώνεται και μέσω του FTIR του βιο-εξανθρακώματος (**Σχήμα 4.13**) μετά τη ρόφηση του As. Μετά την προσρόφηση του As, εμφανίστηκαν νέες κορυφές, στα 920 cm^{-1} , στα 1150 cm^{-1} καθώς και στα 1450 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία As-O (δεσμός As με O) στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, και πιθανή συμπλοκοποίηση [27]. Επίσης, παρατηρήθηκε μία μετατόπιση στα μήκη κύματος 1246 (από 1226), 1588 (από 1574) και 2376 (από 2356) συγκριτικά με το φάσμα πριν τη ρόφηση του As, το οποίο δείχνει ότι πιθανός μηχανισμός ρόφησης ήταν ο συντονισμός με ηλεκτρόνια της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος [40].

Πίνακας 4.19 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος μετά την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
As-O	As-O	920
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1150
C-O	αλκυλ-αρυλ-αιθέρες	1246
C-H	αλκάνια	1450
C=C	κυκλοαλκένια	1588
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2376



Σχήμα 4.14 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As, από το βιο-εξανθράκωμα

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων As στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.20**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στρωμάτων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του αμυγδαλού ήταν 12.3 mg/g.

Πίνακας 4.20 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
Q(mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
12.469	0.009	0.205	0.126	1.08	0.888

4.7 Ταυτόχρονη Προσρόφηση Sr, Mn, Pb, As από Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα

Η ικανότητα ταυτόχρονης προσρόφησης του βιο-εξανθράκωματος, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των Sr,Pb,Mn και As στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.21**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα της ταυτόχρονης προσρόφησης των μετάλλων, ήταν πολύ μεγαλύτερη, από την προσρόφηση αυτών ως μονομέταλλα. Το χαμηλότερο ποσοστό του Sr, με δοσολογία προσροφητή 4g/L στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 97% στα 100ppm, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5** το χαμηλότερο ποσοστό ρόφησης του Sr ως μονομέταλλο, ήταν 53.4% στα 100ppm.

Η αποτελεσματικότητα ρόφησης του Mn ενισχύθηκε σημαντικά από την ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων παρουσιάζοντας ουσιαστικά πλήρη ρόφηση, συγκριτικά με εκείνη των μονομετάλλων. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα επαληθεύεται, καθώς το χαμηλότερο ποσοστό του Mn στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 99.6% στα 100ppm, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5** το χαμηλότερο ποσοστό ρόφησης του Mn ως μονομέταλλο, ήταν 49% στα 100ppm.

Στην περίπτωση του Pb, τα ποσοστά ταυτόχρονης ρόφησης παρουσίασαν πλήρη ρόφηση και απέκλειαν ελάχιστα από εκείνα που παρουσιάστηκαν στην μονομεταλλική προσρόφηση του Pb, στον **Πίνακα 4.5**. Το υψηλότερο ποσοστό ρόφησης του Pb, όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.21** ήταν 100% στα 5ppm.

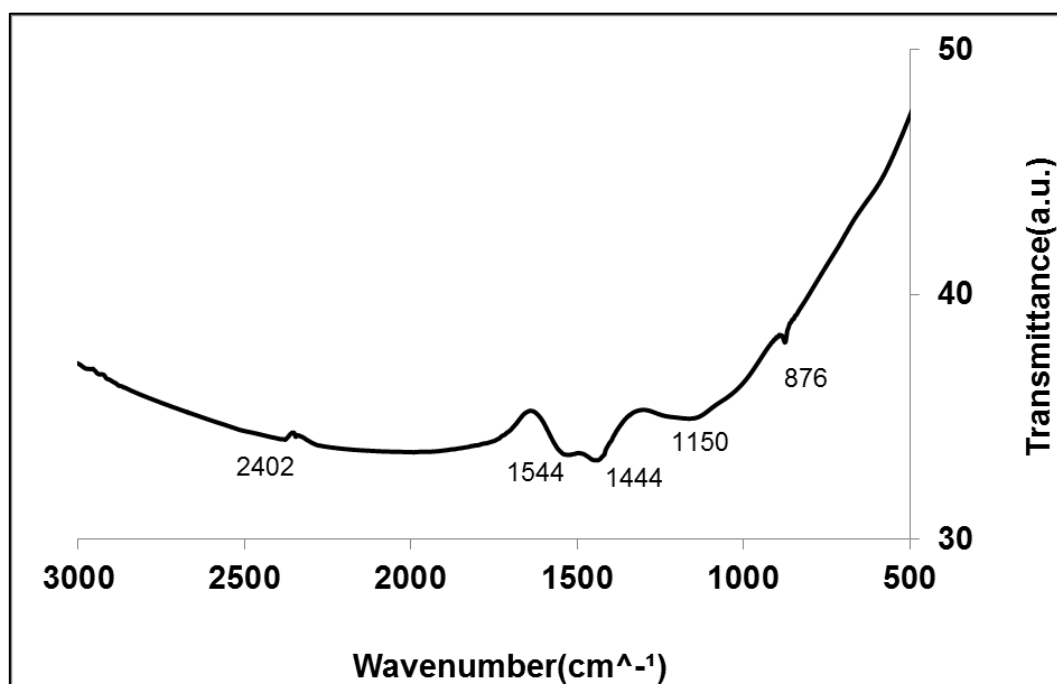
Τέλος, η ταυτόχρονη προσρόφηση του As έδειξε πολύ υψηλότερα ποσοστά ρόφησης συγκριτικά με εκείνη ως μονομέταλλο. Παρατηρήθηκε ότι το χαμηλότερο ποσοστό του As στην ταυτόχρονη προσρόφηση ήταν 97.7% στα 100ppm, ενώ όπως απεικονίζεται στον **Πίνακα 4.5** το χαμηλότερο ποσοστό ρόφησης του As ως μονομέταλλο, ήταν 49.4% στα 100ppm.

Όπως απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.21**, το pH είναι μία παράμετρος που διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη ρύθμιση της χημικής συμπεριφοράς του ιόντος στο διάλυμα. Το pH πριν τη προσρόφηση του μετάλλου ήταν αλκαλικό (10.2), λόγω του εμπλουτισμού του βιο-εξανθράκωματος σε αλκαλικά μέταλλα και διατηρήθηκε αλκαλικό μετά την προσρόφηση των μετάλλων [10]. Παρατηρήθηκε μία μικρή πτώση στο pH, σε μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων, μετά την προσρόφηση, υποδηλώνοντας ότι η επιφάνεια ρόφησης παρέμεινε αρνητικά φορτισμένη. Επίσης όπως απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.21**, όταν η ποσότητα του προσροφητή ήταν 2g/L, η προσροφητική ικανότητα των μετάλλων ήταν υψηλότερη και ιδιαίτερα του As.

Πίνακας 4.21 Απόδοση προσρόφησης Sr, Mn, Pb, As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή

Αρχική συγκέντρωση μεταλλών (mg/L)	Προσρόφηση μετάλλων (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
Sr 5	97.9	98.9	9.15	9.20
10	98	94.1	8.14	8.22
25	98.3	98.4	8.23	8.33
50	97.6	94.5	7.99	8.12
100	97	95.2	7.84	7.90
Mn 5	99.9	99.9	9.15	9.20
10	99.9	99.9	8.14	8.22
25	99.9	99.8	8.23	8.33
50	99.8	99.2	7.99	8.12
100	99.6	99.8	7.84	7.90
Pb 5	100	100	9.15	9.20
10	100	100	8.14	8.22
25	99.9	99.9	8.23	8.33
50	99.9	99.9	7.99	8.12
100	99.4	99.5	7.84	7.90
As 5	88.4	99.9	9.15	9.20
10	90.8	99.9	8.14	8.22
25	95	99.9	8.23	8.33
50	96.8	99.9	7.99	8.12
100	97.7	97.3	7.84	7.90

*μετά τη ρόφηση των μετάλλων

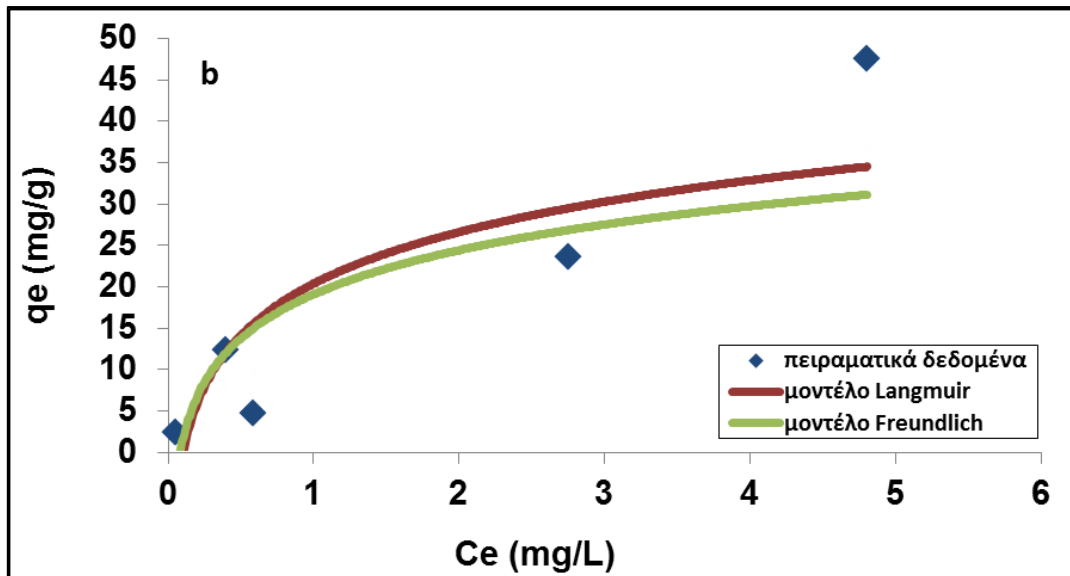
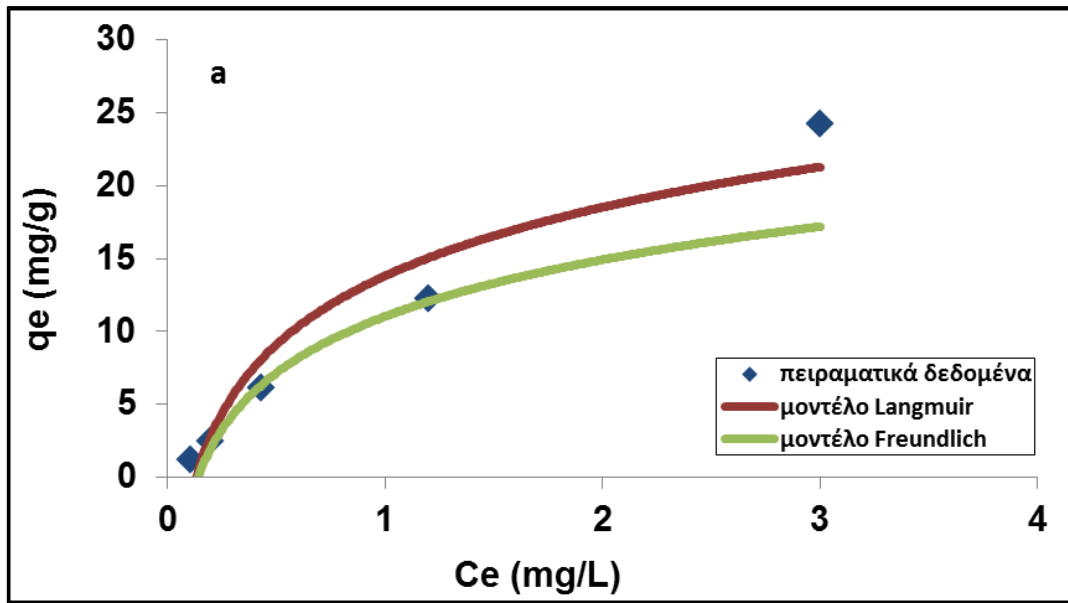


Σχήμα 4.15 FTIR μετά από ταυτόχρονη προσρόφηση Sr,Mn,Pb και As

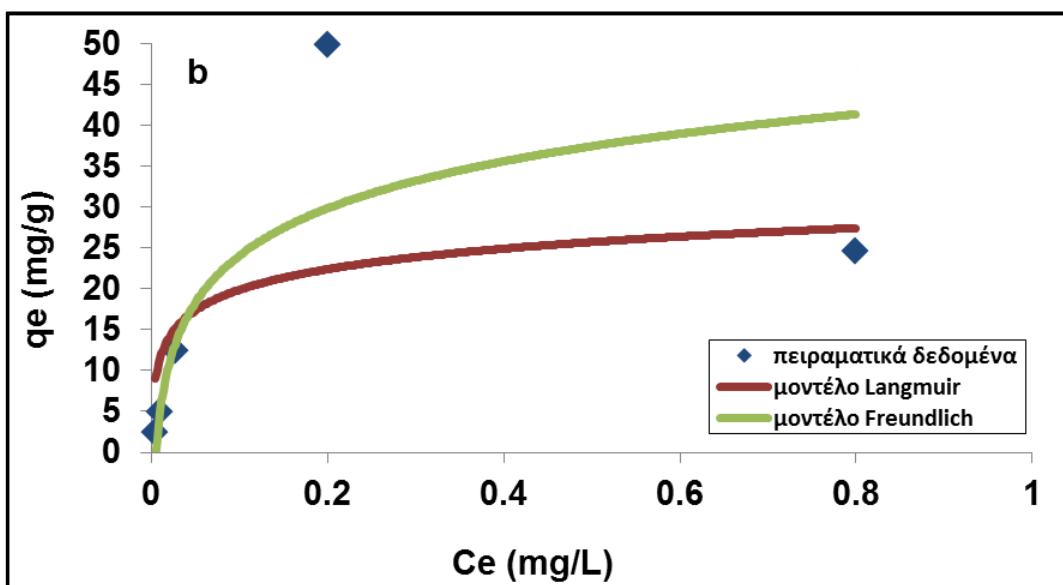
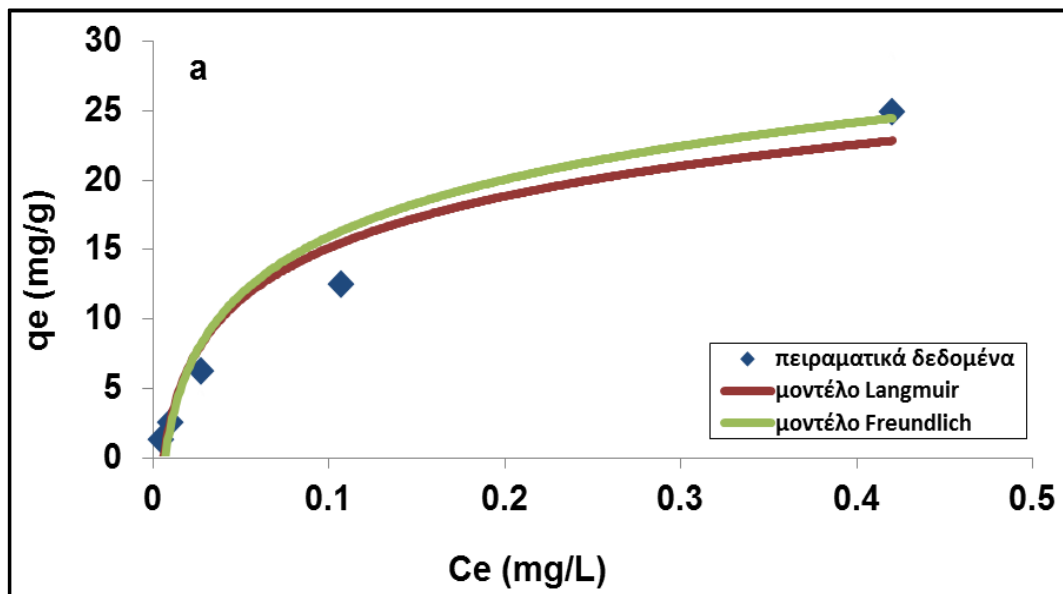
Οι χημικοί δεσμοί του βιο-εξανθρακώματος, μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση όλων των μετάλλων, όπως απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.22**, μαρτυρούν ότι το βιο-εξανθράκωμα έχει οξυγονωμένη επιφάνεια. Η παρουσία αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων, όπως οι καρβοξυλικές ενώσεις και οι αλκοόλες, που παρατηρούνται στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, ως ενεργές θέσεις προσρόφησης για θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα κατά την διαδικασία της προσρόφησης [10]. Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η ανταλλαγή ιόντων και ο συντονισμός των d- ηλεκτρονίων του μετάλλου με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή συντελούν στη ρόφηση του Sr, Mn, Pb [10]. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός ρόφησης ενισχύεται και από το **Πίνακα 4.22**, όπου απεικονίζονται χημικές ενώσεις, όπως τα κυκλοαλκένια και οι αρωματικές ενώσεις, που ευνοούν την αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιονικών μετάλλων και π-αρωματικών ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος [20]. Μετά την προσρόφηση των μετάλλων, εμφανίστηκαν νέες κορυφές, στα 1150 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία αλειφατικών αιθέρων και στα 1444 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε αλκάνια της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος, συγκριτικά με εκείνες που απεικονίζονται στο φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.2**), πριν τη ρόφηση των μετάλλων. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι κορυφές των 1006 cm^{-1} (C=C), 1226 cm^{-1} (C-O) και 1402 cm^{-1} (C-O/O-H) εξαφανίστηκαν μετά τη ρόφηση. Αυτό δείχνει κάποια αλληλεπίδραση αυτών των δεσμών με τα μέταλλα (πιθανή συμπλοκοποίηση).

Πίνακας 4.22 Παράμετροι ανάλυσης FTIR ταυτόχρονης προσρόφησης μετάλλων

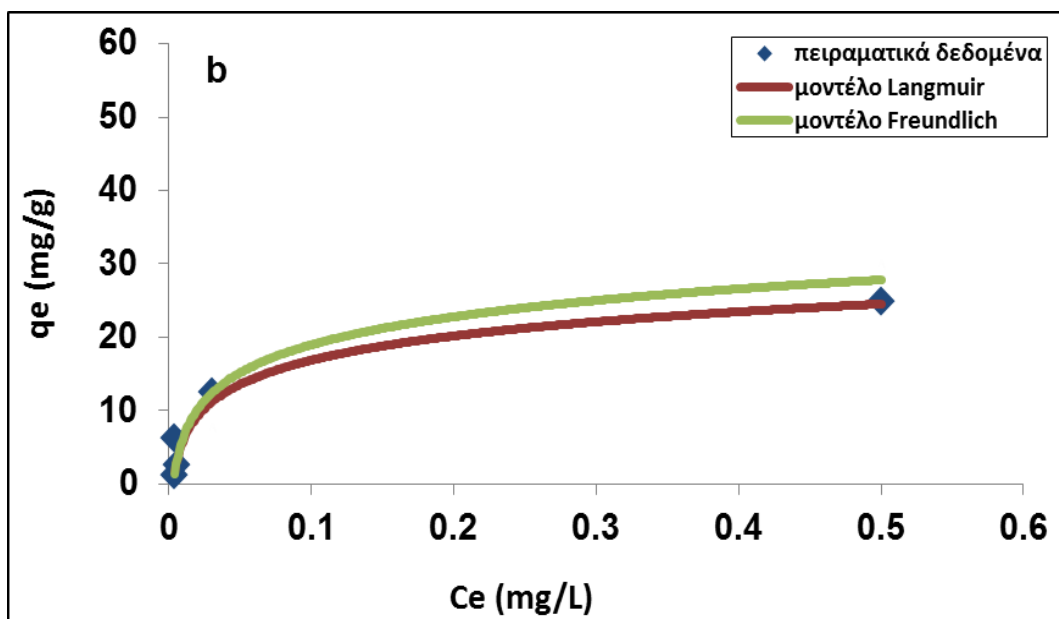
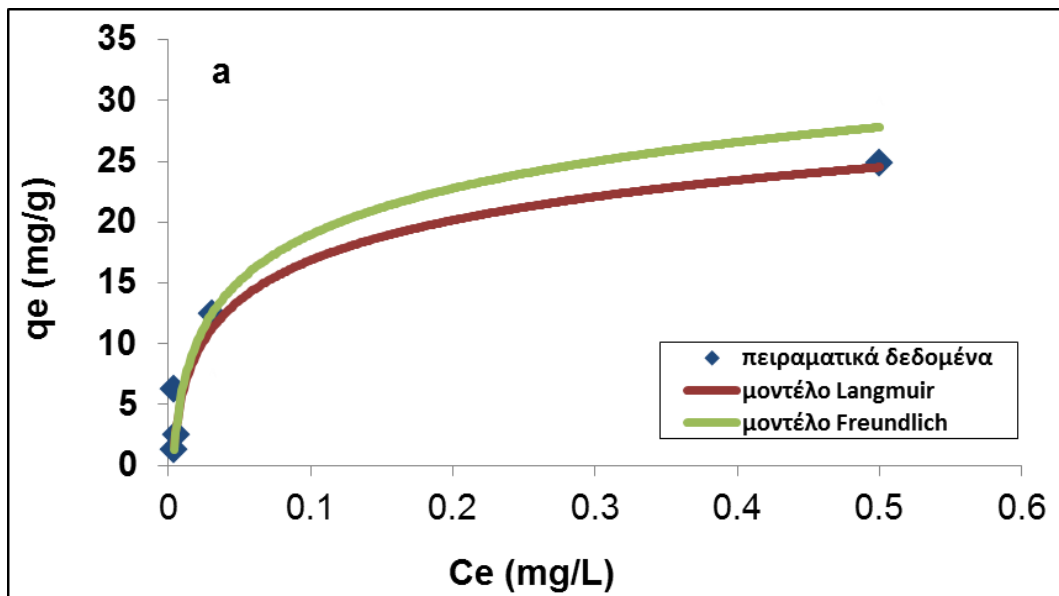
Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
CO_3^{2-}	καρβοξυλικές ενώσεις	876
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1150
C-H	αλκάνια	1444
C=C	κυκλοαλκένια	1544
O=C=O	διοξείδιο άνθρακα	2402



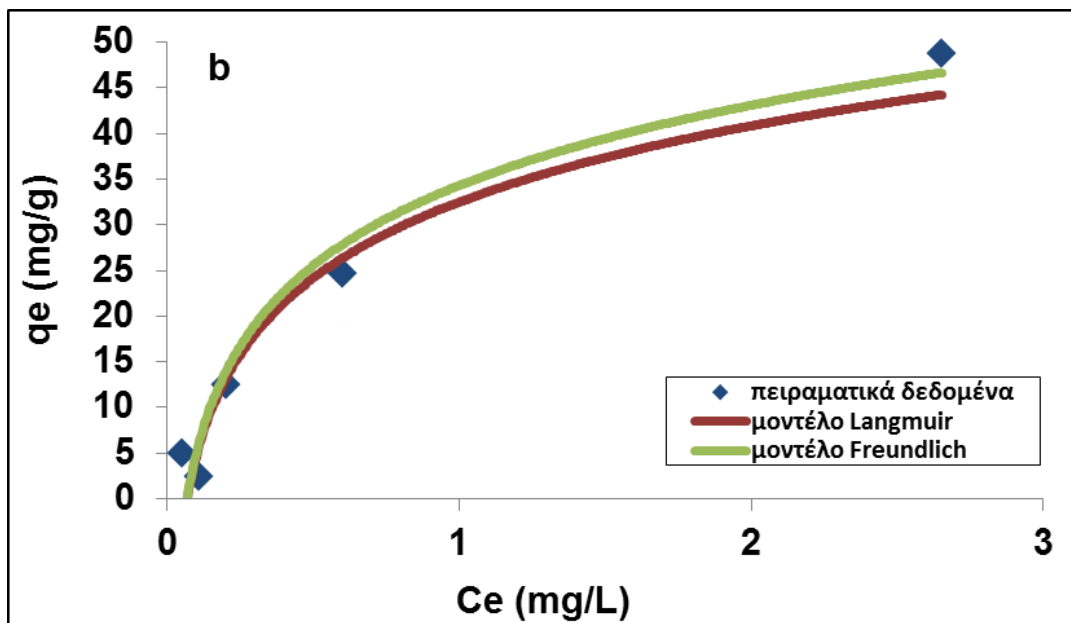
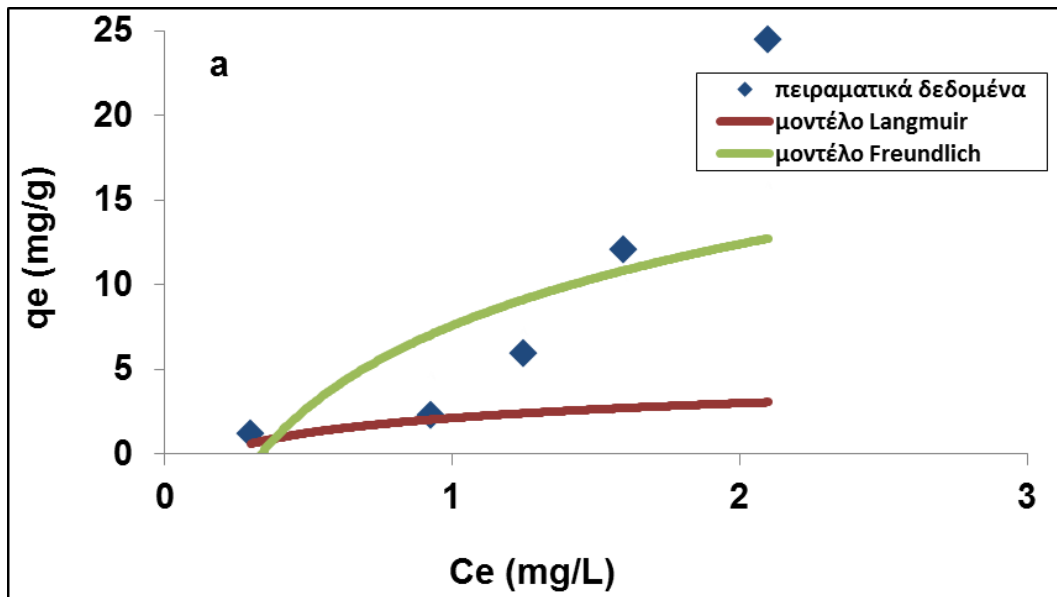
Σχήμα 4.16 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Sr, από το βιο-εξανθράκωμα για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή



Σχήμα 4.17 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Mn, από το βιο-εξανθράκωμα για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή



Σχήμα 4.18 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση Pb, από το βιο-εξανθράκωμα για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή



Σχήμα 4.19 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As, από το βιο-εξανθράκωμα για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων Sr, Mn, Pb και As στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.23**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του Sr, με δοσολογία προσροφητή 4g/L προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Στην ταυτόχρονη προσρόφηση του Sr, άλλαξε ο μηχανισμός ρόφησης καθώς το μοντέλο του Freundlich, όπως αναφέρθηκε παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα, ενώ στην ρόφηση μεμονωμένων μετάλλων το μοντέλο Langmuir προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Αναφορικά με την προσρόφηση του Mn, παρατηρήθηκε ότι δεν άλλαξε ο μηχανισμός ρόφησης και το μοντέλο Langmuir προσομοίωσε και στην ταυτόχρονη προσρόφηση καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, υποδηλώνοντας την ύπαρξη μίας στοιβάδας προσρόφησης και μίας ομοιογενούς επιφάνειας προσρόφησης.

Η προσρόφηση του Pb, στην ταυτόχρονη ρόφηση των μετάλλων, παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα με το μοντέλο του Langmuir, αλλάζοντας έτσι τον μηχανισμό ρόφησης, καθώς στην προσρόφηση του Pb, ως μόνομεταλλο κυριαρχούσε το μοντέλο του Freundlich [5].

Παρατηρήθηκε ότι, στην προσρόφηση του As, διατηρήθηκε ο ίδιος μηχανισμός ρόφησης του μετάλλου, καθώς το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 4.23 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Προσροφητής 4g/L						
Μέταλλα	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R²	K (L/g)	1/n	R²
Sr	65.359	0.198	0.829	7.723	0.888	0.984
Mn	31.949	7.825	0.984	51.463	0.663	0.975
Pb	27.322	20.333	0.986	41.985	0.491	0.711
As	7.728	0.342	0.497	5.182	1.508	0.857
Προσροφητής 2g/L						
Sr	78.740	0.219	0.284	13.674	0.680	0.851
Mn	25.773	77.6	0.969	53.015	0.502	0.779
Pb	54.645	20.333	0.986	83.985	0.491	0.712
As	81.301	0.583	0.508	27.327	0.698	0.810

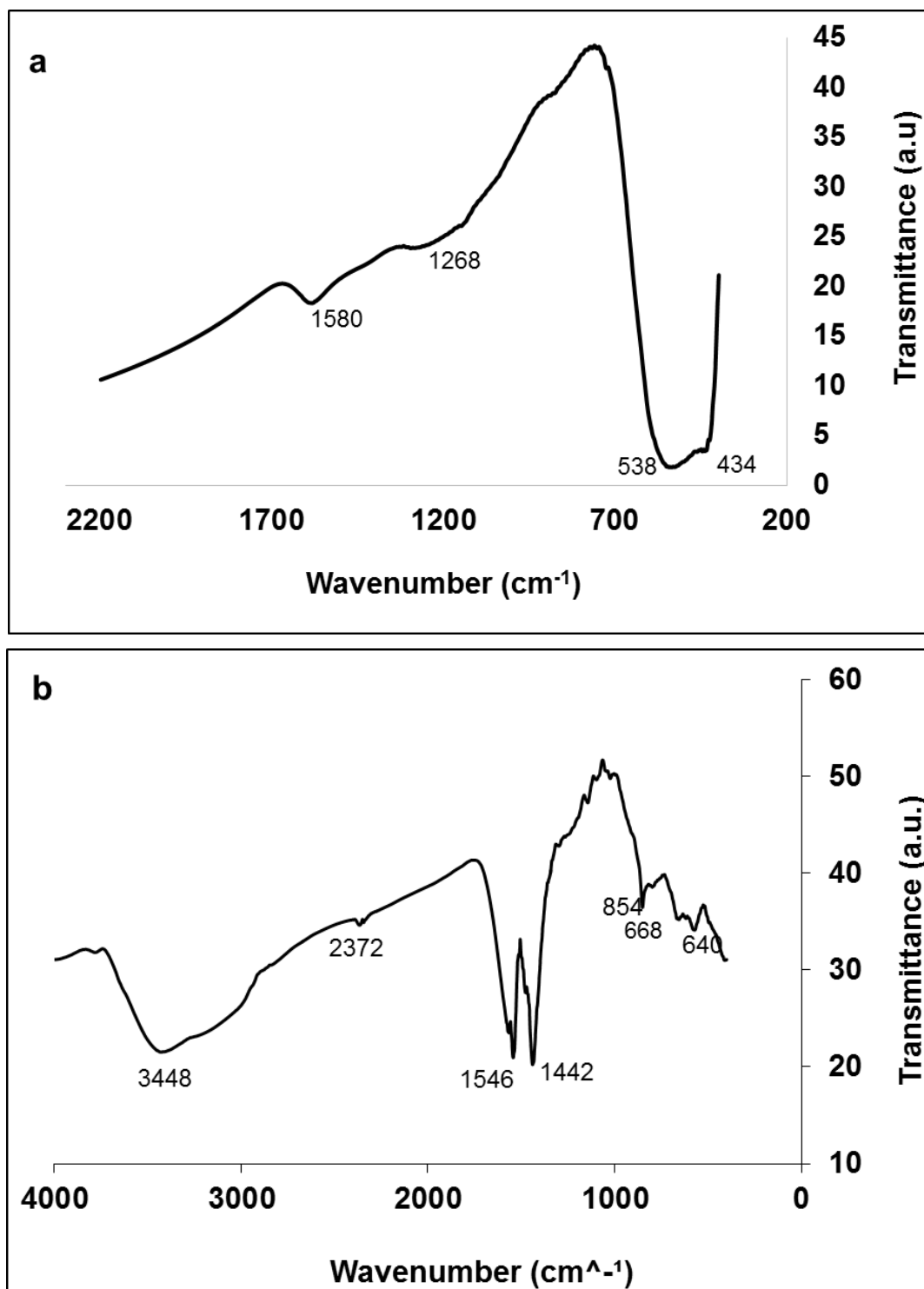
4.8 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και Ενεργοποιημένο με Ατμό

Η ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου με Mg^{2+} βιο-εξανθράκωματος συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης του As, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.24**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν αρκετά υψηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του As που μελετήθηκαν, με δοσολογία προσροφητή 4g/L, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης της τάξεως του 99.9%, στα 5ppm. Η ικανότητα προσρόφησης αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωση του As, υποδηλώνοντας ότι μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου, παρέχει περισσότερα ιόντα προς προσρόφηση στο βιο-εξανθράκωμα. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα προσρόφησης του As ήταν αρκετά χαμηλότερη με δοσολογία προσροφητή 2g/L, ως συγκέντρωση προσροφητή. Στον **Πίνακα 4.24** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων As. Παρατηρήθηκε μείωση του pH από την αρχική συγκέντρωση του 5ppm. Συγκριτικά με τα ποσοστά ρόφησης του As, πριν την τροποποίηση όπως αυτά απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.14**, παρατηρήθηκε πως η τροποποίηση του βιο-εξανθράκωματος ήταν απαραίτητη, καθώς πριν την τροποποίηση το μέγιστο ποσοστό ρόφησης του As ήταν 49.4%. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση του pH του τροποποιημένου βιο-εξανθράκωματος, σε σχέση με αυτό πριν την τροποποίηση. Σε βασικό pH As^{5+} ιόντα υπάρχουν σαν HAsO_4^{2-} [30]. Το pH καθ' όλη τη διεργασία ήταν αλκαλικό. Παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης προσρόφησης, με την αύξηση του pH. Καθώς η επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος ήταν αρνητικά φορτισμένη (όπως φάνηκε από το φάσμα FTIR **Σχήμα 4.20**) φαίνεται ότι τα ιόντα As^{5+} αλληλεπιδράσαν με ομάδες OH στην επιφάνεια του στερεού μέσω ανταλλαγής σύμπλοκων και τα OH^- απομακρύνθηκαν στο διάλυμα.

Πίνακας 4.24 Απόδοση προσρόφησης As από τροποποιημένο με Mg^{2+} βιο-εξανθράκωμα συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή

Αρχική συγκέντρωση η μετάλλων (mg/L)	Προσρόφηση μετάλλων (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
5	99.9	94	9.97	10.05
10	99.1	93.2	9.65	9.81
25	96.0	82.2	9.60	9.75
50	77.0	64.3	9.56	9.65
100	86	62.7	9.33	9.47

*μετά τη ρόφηση του As



Σχήμα 4.20 FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) πριν και (b) μετά τη ρόφηση του As

Οι χημικοί δεσμοί του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, πριν την προσρόφηση του As, όπως απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.20** και στο **Πίνακα 4.25**, μαρτυρούν ότι το βιο-εξανθράκωμα έχει οξυγονωμένη επιφάνεια. Παρατηρήθηκε η εμφάνιση της ένωσης Mg-O, στα 434 cm^{-1} και στα 538 cm^{-1} [19].

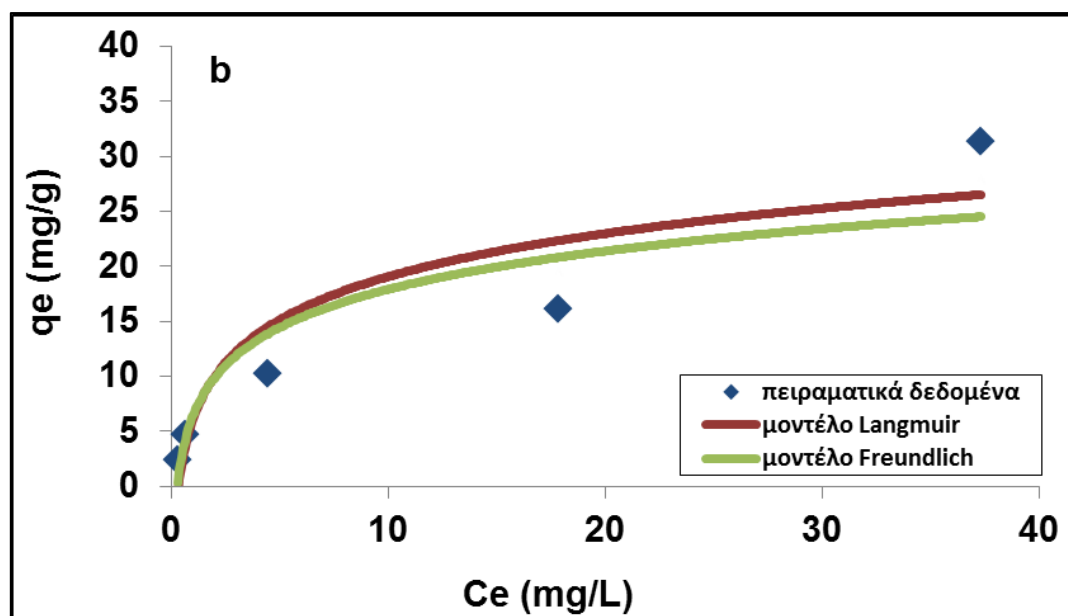
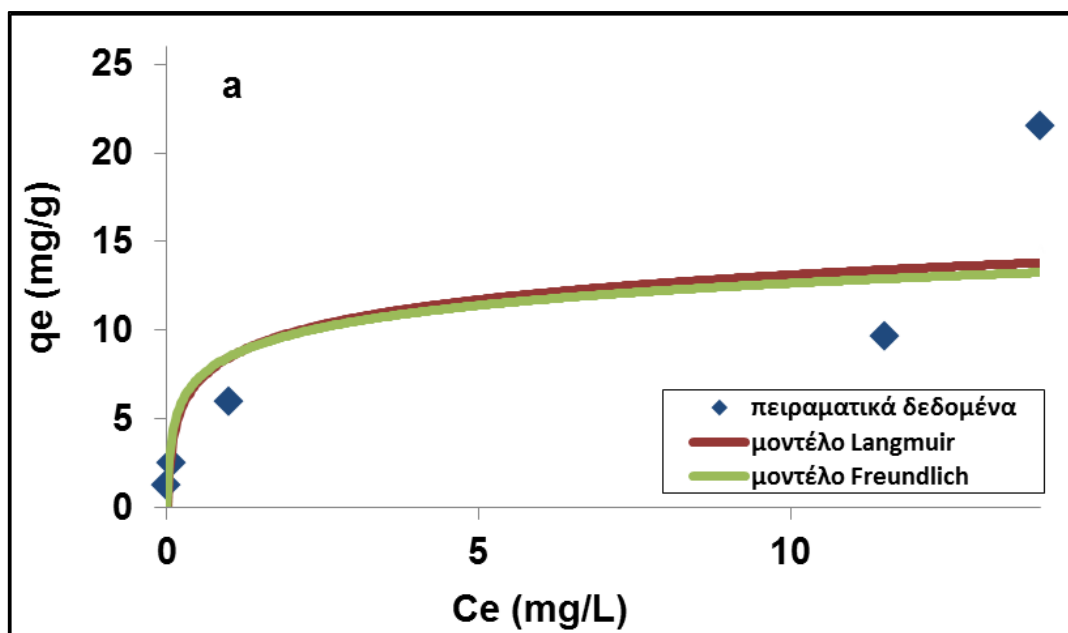
Πίνακας 4.25 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
Mg-O	Mg-O	434
		538
C-O	αλκυλ-αρυλ-αιθέρες ή αρωματικοί εστέρες	1268
C=C	κυκλοαλκένια	1580

Οι χημικοί δεσμοί του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, μετά την προσρόφηση του As, απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.26**. Μετά την προσρόφηση του As, εμφανίστηκαν νέες κορυφές, στα 640 cm^{-1} , 668 cm^{-1} και 854 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία του As-O στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, στα 2372 cm^{-1} , δεικνύοντας την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα και στα 3448 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε υδροξυλικές ενώσεις. Η κορυφή των 3448 cm^{-1} δείχνει ότι O-H από τα μόρια του νερού ροφήθηκαν επίσης στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι η κορυφή των 1268 cm^{-1} εξαφανίστηκε μετά τη ρόφηση, δεικνύοντας την ύπαρξη αλληλεπίδρασης των ομάδων C-O του βιο-εξανθρακώματος με τα ιόντα As. Τα αυξημένα ποσοστά ρόφησης του ανιόντος As μπορεί να οφείλονται, στο σχηματισμό επιφανειακών σύμπλοκων μεταξύ του ιόντος As και των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων του βιο-εξανθρακώματος, όπως απεικονίζονται στο φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.20**). Παρατηρήθηκε ότι οι χημικές ενώσεις που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, ήταν πλούσιες σε οξυγόνο, επιτρέποντας τον σχηματισμό αυτών των σύμπλοκων [17].

Πίνακας 4.26 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετά την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
As-O	As-O	640
		668
		854
C-H	αλκάνια	1442
C=C	κυκλοαλκένια	1546
O=C=O	διοξείδιο του άνθρακα	2372
O-H	υδροξυλικές ενώσεις	3448



Σχήμα 4.21 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As, από το βιο-εξανθράκωμα - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων As στην επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.27**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος ήταν 21.5 mg/g. Παρατηρήθηκε ότι δεν άλλαξε ο μηχανισμός ρόφησης του As, καθώς το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα τόσο στην περίπτωση του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος, όσο και του βιο-εξανθρακώματος πριν την τροποποίηση. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η μείωση της δοσολογίας του προσροφητή στα 2g/L, επέφερε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (q_e) συγκριτικά με εκείνη των 4g/L, καθώς το q_e ήταν περίπου 25 mg/g και με τη μείωση της συγκέντρωσης του προσροφητή αυξήθηκε, φτάνοντας τα 35 mg/g.

Πίνακας 4.27 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Προσροφητής 4g/L						
As MgCl₂ •6H₂O	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R²	K (L/g)	1/n	R²
	15.528	0.945	0.773	6.092	0.331	0.941
Προσροφητής 2g/L						
As MgCl₂ •6H₂O	Q (mg/g)	b (L/mg)	R²	K (L/g)	1/n	R²
	33.333	0.126	0.838	4.795	0.487	0.977

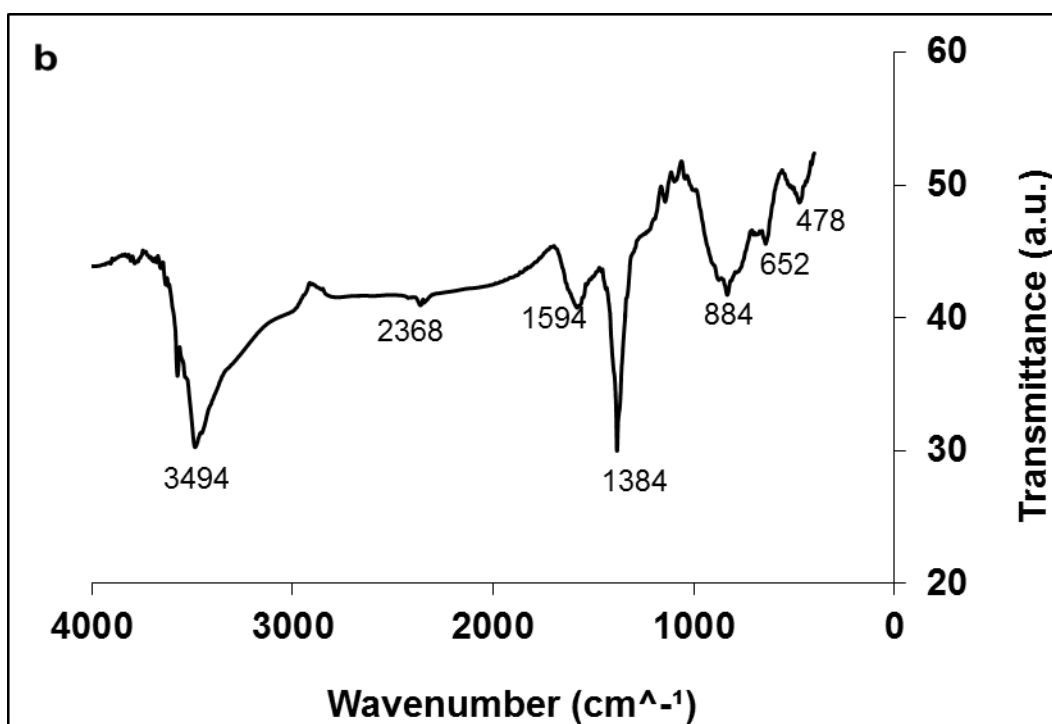
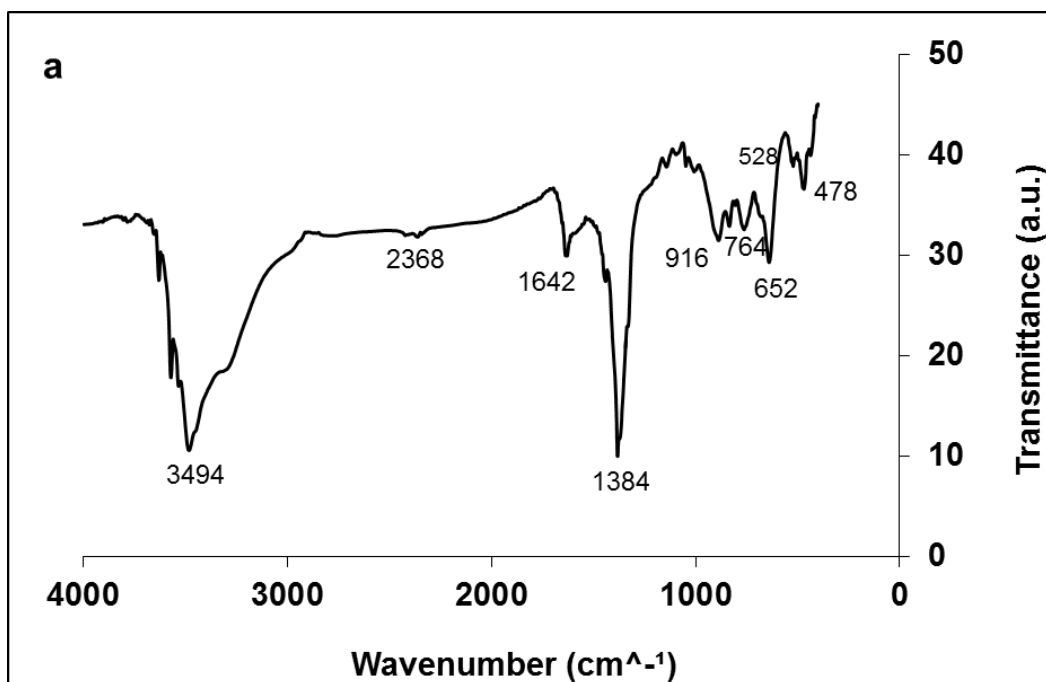
4.9 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και Ενεργοποιημένο με Ατμό

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθράκωματος συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης του As, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.28**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν εξαιρετικά υψηλή για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις του As που μελετήθηκαν, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης της τάξεως του 100%, στα 5ppm. Παρατηρήθηκε ότι τόσο η δοσολογία προσροφητή των 4g/L, όσο και των 2g/L, επέφερε υψηλά και σχεδόν ίδια ποσοστά ρόφησης του As. Στον **Πίνακα 4.28** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων As. Παρατηρήθηκε ότι το pH επηρεάζει τον μηχανισμό προσρόφησης του As, καθώς μετά την ρόφηση του As, το pH μειώνεται αρκετά. Η πτώση αυτή μπορεί να οφείλεται στην απελευθέρωση πρωτονίων από την επιφάνεια του βιο-εξανθράκωματος, όπου προσροφώνται τα μεταλλικά ιόντα του As [25]. Επίσης, συγκριτικά με τα ποσοστά ρόφησης του As πριν την τροποποίηση, όπως αυτά απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.14**, παρατηρήθηκε πως η τροποποίηση του βιο-εξανθράκωματος ήταν απαραίτητη, καθώς πριν την τροποποίηση το μέγιστο ποσοστό ρόφησης του As ήταν 49.4%.

Πίνακας 4.28 Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή

Αρχική συγκέντρωση μετάλλων (mg/L)	Προσρόφηση μετάλλων (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
5	100	100	6.17	9.65
10	100	100	6.34	9.32
25	98.5	99.7	6.68	9.15
50	98.4	98.8	6.67	8.92
100	97.0	99.9	6.58	8.80

*μετά τη ρόφηση του As



Σχήμα 4.22 FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) πριν και (b) μετά την προσρόφηση του As

Στον **Πίνακα 4.29** απεικονίζονται οι χημικοί δεσμοί του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, πριν την προσρόφηση του As. Παρατηρήθηκε λόγω της ύπαρξης των υδροξυλικών ομάδων ότι η επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος ήταν οξυγονωμένη. Παρατηρήθηκαν οι ενώσεις Zn-O ή Zn-OH, στις κορυφές των 478 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , 652 cm^{-1} , 764 cm^{-1} και 916 cm^{-1} .

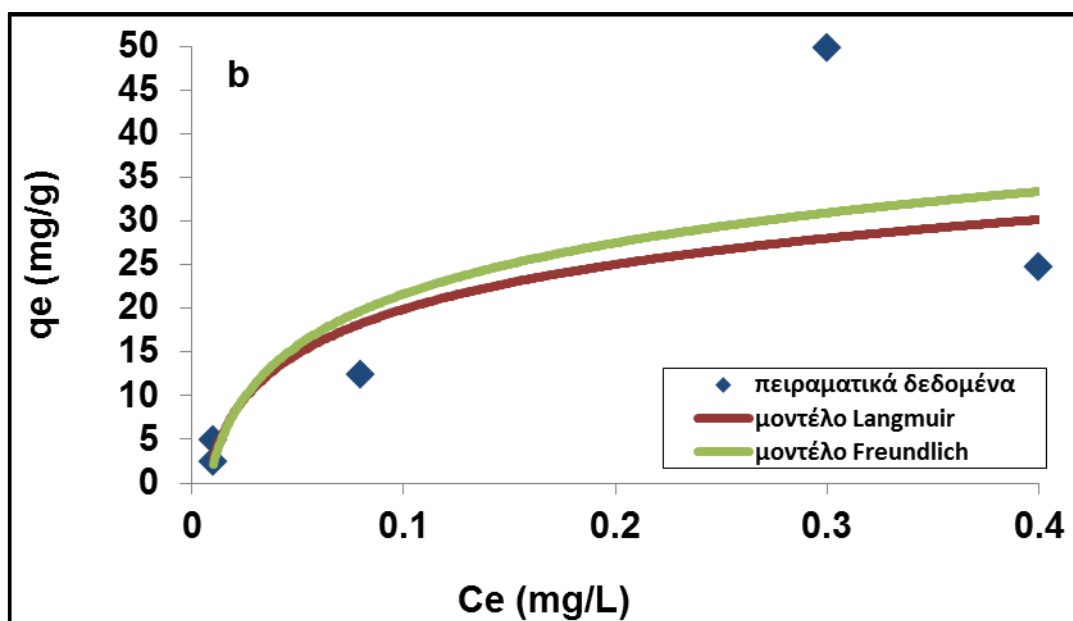
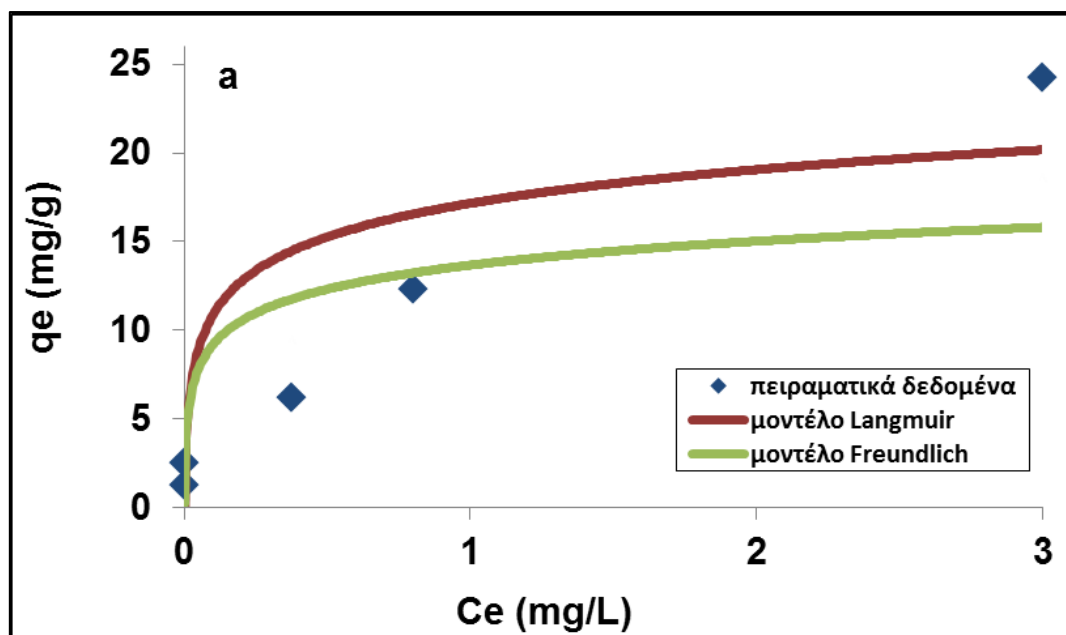
Πίνακας 4.29 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ πριν την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
Zn-O/ Zn-OH	Zn-O/ Zn-OH	478
		528
		652
		764
		916
O-H	αλκοόλες, φαινόλες	1384
C=C	κυκλοαλκένια	1642
O=C=O	διοξείδιο του άνθρακα	2368
O-H	αλκοόλες	3494

Στον **Πίνακα 4.30** παρουσιάζονται τα είδη των χημικών ενώσεων μετά την προσρόφηση του As, από το τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα. Παρατήθηκαν νέες κορυφές στα 652 cm^{-1} και στα 884 cm^{-1} , υποδηλώνοντας την παρουσία As-O ή As-OH. Η υψηλή ικανότητα προσρόφησης του As εξηγείται από το φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.22**), καθώς ένας μηχανισμός ρόφησης του As μπορεί να αναπτύχθηκε λόγω της προσρόφησης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ανιόντων As και των ομάδων Zn-O και Zn-OH, με σκοπό τον σχηματισμό Zn-O-As [26].

Πίνακας 4.30 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ μετά την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm^{-1})
Zn-O	Zn-O	478
As-O	As-O	652
		884
O-H	αλκοόλες, φαινόλες	1384
C=C	κυκλοαλκένια	1594
O=C=O	διοξείδιο του άνθρακα	2368
O-H	αλκοόλες	3494



Σχήμα 4.23 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As, από το βιο-εξανθράκωμα - $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων As στην επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.31**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος ήταν 24.25 mg/g. Παρατηρήθηκε ότι δεν άλλαξε ο μηχανισμός ρόφησης του As, καθώς το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα τόσο στην περίπτωση του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος όσο και του βιο-εξανθρακώματος πριν την τροποποίηση. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η μείωση της δοσολογίας του προσροφητή στα 2g/L, επέφερε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (q_e) συγκριτικά με εκείνο στα 4g/L, καθώς το q_e ήταν περίπου 24 mg/g και με τη μείωση της συγκέντρωσης του προσροφητή διπλασιάστηκε, φτάνοντας τα 50 mg/g.

Πίνακας 4.31 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Προσροφητής 4g/L						
As Zn(NO₃)₂ • 4H₂O	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R²	K (L/g)	1/n	R²
	26.666	1.974	0.835	12.981	0.325	0.943
Προσροφητής 2g/L						
As Zn(NO₃)₂ • 4H₂O	Q (mg/g)	b (L/mg)	R²	K (L/g)	1/n	R²
	39.062	9.143	0.714	66.512	0.637	0.889

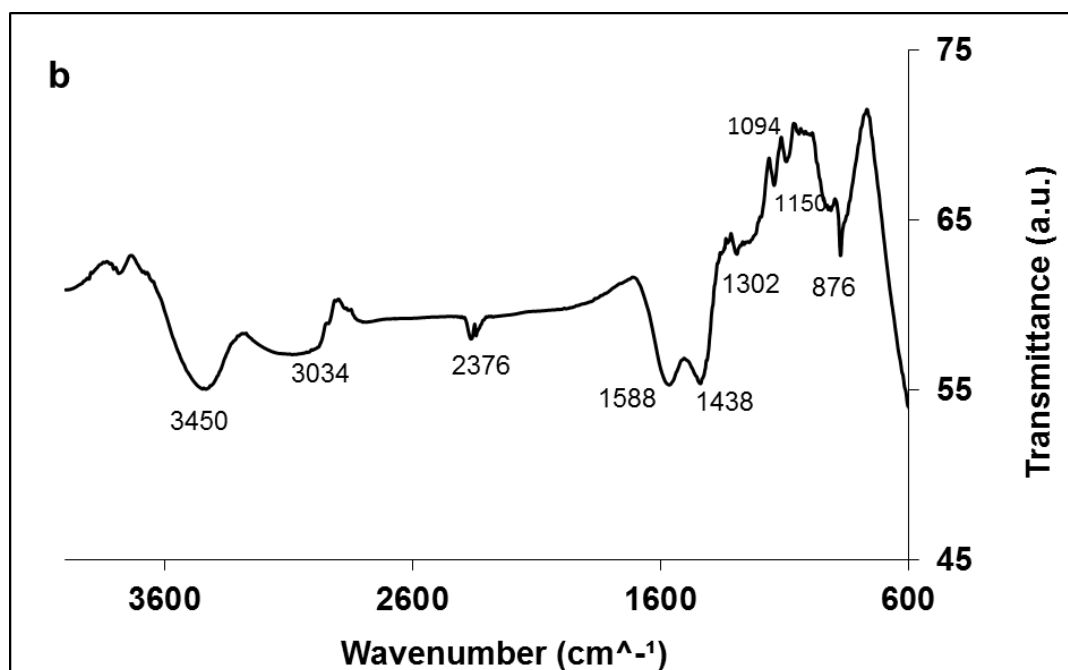
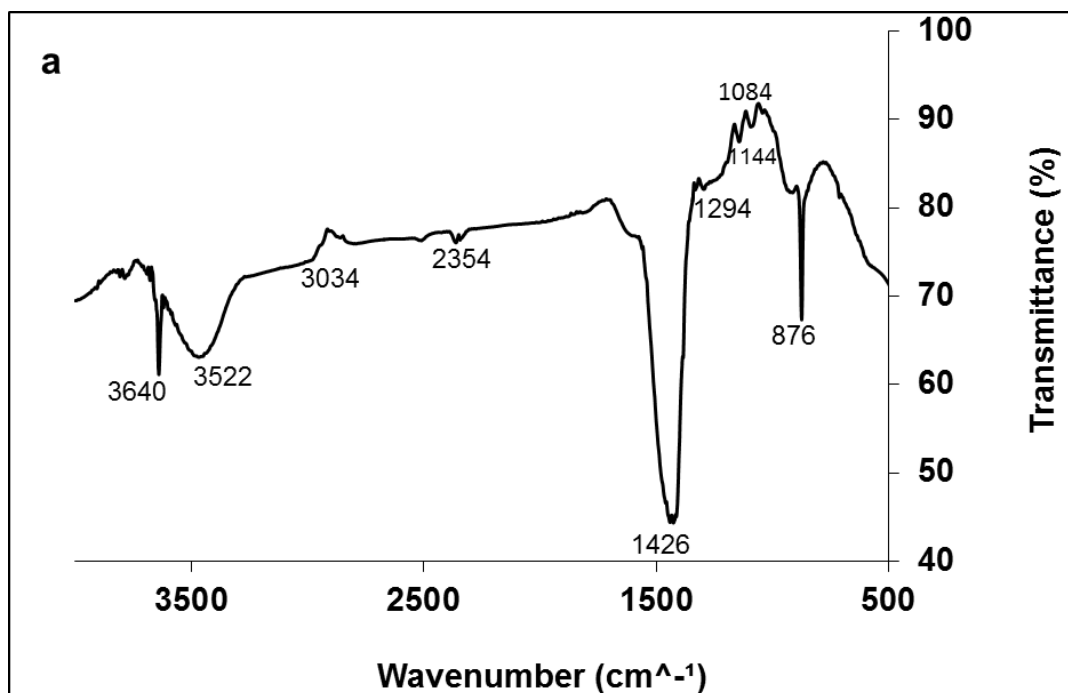
4.10 Προσρόφηση As από Βιο-εξανθράκωμα Τροποποιημένο με Παιπάλη και Ενεργοποιημένο με Ατμό

Η ικανότητα προσρόφησης του βιο-εξανθράκωματος συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης του As, στο υδατικό διάλυμα, απεικονίζεται στο **Πίνακα 4.32**. Παρατηρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα προσρόφησης με δοσολογία προσροφητή 4g/L, ήταν υψηλή για τις περισσότερες συγκεντρώσεις του As που μελετήθηκαν, επιτυγχάνοντας μέγιστο ποσοστό ρόφησης της τάξεως του 98%, στα 100ppm. Παρατηρήθηκε ότι και τόσο η δοσολογία προσροφητή των 4g/L, όσο και των 2g/L, επέφερε ικανοποιητικά και σχεδόν ίδια ποσοστά ρόφησης του As. Στον **Πίνακα 4.32** απεικονίζονται και οι τιμές του pH του υδατικού διαλύματος, μετά την προσρόφηση των ιόντων As. Παρατηρήθηκε αύξηση του pH από την αρχική συγκέντρωση του 5ppm και για τις δύο συγκεντρώσεις προσροφητή. Η αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται στην ανταλλαγή των ιόντων As με τα υδροξύλια της επιφάνειας του βιο-εξανθράκωματος [17]. Συγκριτικά με τα ποσοστά ρόφησης του As, πριν την τροποποίηση όπως αυτά απεικονίζονται στο **Πίνακα 4.14**, παρατηρήθηκε πως η τροποποίηση του βιο-εξανθράκωματος ήταν απαραίτητη, καθώς πριν την τροποποίηση το μέγιστο ποσοστό ρόφησης του As ήταν 49.4%.

Πίνακας 4.32 Απόδοση προσρόφησης As από βιο-εξανθράκωμα συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης και της ποσότητας του προσροφητή.

Αρχική συγκέντρωσ η μετάλλων (mg/L)	Προσρόφηση μετάλλων (%)		pH*	
	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L	Προσροφητής 4g/L	Προσροφητής 2g/L
5	89.0	92.0	11.19	11.2
10	94.0	95.0	11.85	11.9
25	95.8	97.0	11.77	11.8
50	96.2	97.3	11.63	11.6
100	97.0	98.0	11.48	11.5

*μετά τη ρόφηση του As



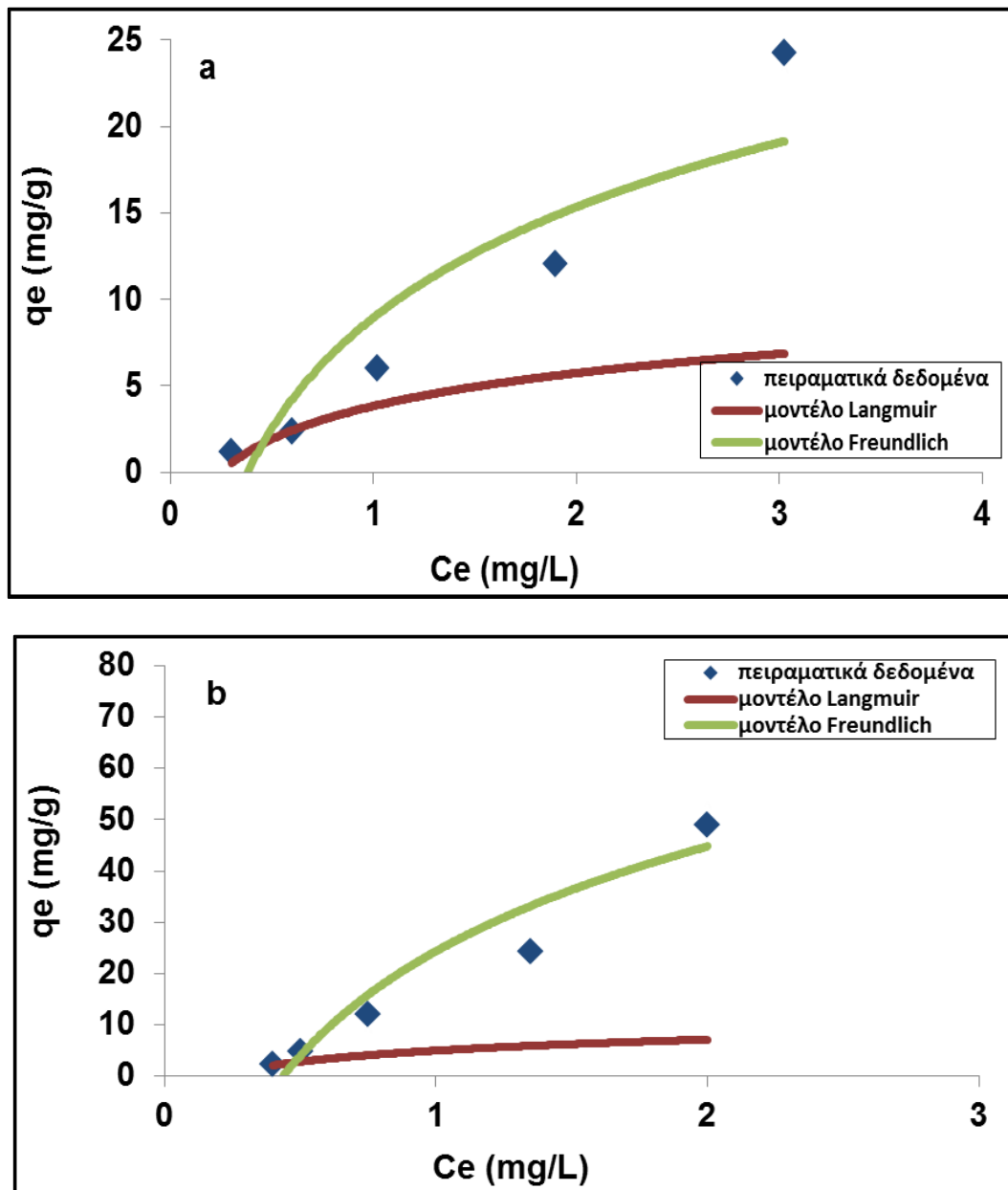
Σχήμα 4.24 FTIR βιο-εξανθρακώματος- παιπάλης (a) πριν και (b) μετά τη ρόφηση του AS

Η επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με παιπάλη, πριν την ρόφηση του As, ήταν οξυγονωμένη. Αυτό ενισχύεται από τον **Πίνακα 4.33**, όπου απεικονίζονται οι χημικές ενώσεις που συντελούν σε μία επιφάνεια πλούσια σε οξυγόνο, όπως οι αρωματικοί εστέρες, οι αλκοόλες και το καρβοξυλικό οξύ.

Πίνακας 4.33 Παράμετροι ανάλυσης FTIR Βιο-εξανθρακώματος-παιπάλης πριν την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
Ca-O	Ca-O	876
C-O	αλκοόλες ή αιθέρες	1084
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1144
C-O	αρωματικοί εστέρες	1294
O-H	καρβοξυλικό οξύ	1426
O=C=O	διοξείδιο του άνθρακα	2354
O-H	αλκοόλες	3034
		3522
		3640

Οι χημικές ενώσεις του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος με παιπάλη μετά την προσρόφηση του As, απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.34**. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχαν πολλές αλλαγές συγκριτικά με το φάσμα FTIR πριν τη ρόφηση του As. Τα υψηλά ποσοστά ρόφησης του As, μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη οξειδίων του ασβεστίου (όπως επιβεβαιώνεται από την κορυφή σε μήκος κύματος 876 cm⁻¹), στην χημική σύσταση της παιπάλης, όπως εκείνη απεικονίζεται στον στην χημική δομή, συγκριτικά με την εικόνα του βιο-εξανθρώματος πριν την **Πίνακα 1**. Τα οξείδια του ασβεστίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα ανιόντα του As, σχηματίζοντας σύμπλοκα στην επιφάνεια του βιο-εξανθρακώματος, όπως αυτά απεικονίζονται φάσμα FTIR (**Σχήμα 4.24**) [18]. Η νέα κορυφή των κυκλοαλκένιων στα 1588 cm⁻¹, αποτέλεσε την μοναδική διαφορά, στη χημική σύσταση του βιο-εξανθρακώματος. Παρατηρήθηκε ότι από την κορυφή των 1084 cm⁻¹ και μετά υπήρξε μία μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δεικνύοντας την επίδραση μεταξύ ιόντων As και βιο-εξανθρακώματος.



Σχήμα 4.25 Ισόθερμα μοντέλα για τη προσρόφηση As, από το βιο-εξανθράκωμα-παιπάλης για (a) 4g/L προσροφητή και (b) 2g/L προσροφητή

Πίνακας 4.34 Παράμετροι ανάλυσης FTIR βιο-εξανθρακώματος-παιπάλης μετά την προσρόφηση του As

Χημικός δεσμός	Είδος ένωσης	Αριθμός κυμάτων (cm ⁻¹)
Ca-O/As-O/ As-OH	Ca-O/As-O/ As-OH	876
C-O	αλκοόλες ή αιθέρες	1094
C-O	αλειφατικοί αιθέρες ή αλκοόλες	1150
C-O	αρωματικοί εστέρες	1302
O-H	καρβοξυλικό οξύ	1438
C=C	κυκλοαλκένια	1588
O=C=O	διοξείδιο του άνθρακα	2376
O-H	αλκοόλες	3034
		3450

Ο μηχανισμός προσρόφησης των ιόντων As στην επιφάνεια του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος διερευνήθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τα ισόθερμα μοντέλα των Langmuir και Freundlich, όπως αυτά απεικονίζονται στον **Πίνακα 4.35**. Παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, υποδεικνύοντας το σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσρόφησης και την ύπαρξη μίας ετερογενούς επιφάνειας. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος ήταν 24.24 mg/g. Παρατηρήθηκε ότι δεν άλλαξε ο μηχανισμός ρόφησης του As, καθώς το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα τόσο στην περίπτωση του τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος, όσο και του βιο-εξανθρακώματος πριν την τροποποίηση. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η μείωση της δοσολογίας του προσροφητή στα 2g/L, επέφερε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (q_e) συγκριτικά με εκείνη στα 4g/L, καθώς το q_e ήταν περίπου 25 mg/g και με τη μείωση της συγκέντρωσης του προσροφητή διπλασιάστηκε, φτάνοντας τα 49 mg/g.

Πίνακας 4.35 Παράμετροι και συντελεστές συσχέτισης μοντέλων ισορροπίας

Προσροφητής 4g/L						
As - παιπάλη	Μοντέλο Langmuir			Μοντέλο Freundlich		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
	20.533	0.188	0.819	5.375	1.325	0.993
Προσροφητής 2g/L						
As - παιπάλη	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K (L/g)	1/n	R ²
	16	0.416	0.602	15.170	1.800	0.973

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

- Το κινητικό πείραμα προσδιόρισε το χρόνο ισορροπίας του Sr στα 180 min, του Mn στα 120 min, του Pb όπως και του As στα 720 min.
- Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα και για τα 4 μέταλλα.
- Τα πειραματικά δεδομένα του μη τροποποιημένου βιο-εξανθρακώματος για την προσρόφηση του Sr και του Mn, προσομοιάστηκαν καλύτερα από το ισόθερμο μοντέλο του Langmuir, με δοσολογία προσροφητή 4g/L, έχοντας μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 11.8 mg/g και 14.3 mg/g αντίστοιχα. Πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης ήταν η ηλεκτροστατική έλξη με κατιόντα Sr και Mn, σύμφωνα με το φάσμα FTIR.
- Η προσρόφηση του Pb και του As, προσομοιάστηκε καλύτερα από το μοντέλο του Freundlich, με δοσολογία προσροφητή 4g/L και μέγιστη προσροφητική ικανότητα 38.3 mg/g και 12.4 mg/g αντίστοιχα. Πιθανοί μηχανισμοί προσρόφησης του Pb και του As, ήταν η συμπλοκοποίηση με αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες, σύμφωνα με το φάσμα FTIR.
- Στην ταυτόχρονη προσρόφηση των μετάλλων, το μοντέλο που προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του Sr και του As, ήταν του Freundlich, με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 36.7 mg/g και 53.9 mg/g αντίστοιχα, ενώ η ρόφηση του Mn και του Pb, προσομοιάστηκε καλύτερα από το μοντέλο του Langmuir, με δοσολογία προσροφητή 2g/L και μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 24.2 mg/g και 49.7 mg/g αντίστοιχα.
- Πιθανοί μηχανισμοί ρόφησης του Sr, Mn, Pb και As στην ταυτόχρονη προσρόφηση, ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η ανταλλαγή ιόντων και ο συντονισμός των d- ηλεκτρονίων του μετάλλου με π-αρωματικά ηλεκτρόνια του προσροφητή, όπως διαπιστώθηκε και μέσω του φάσματος FTIR.

- Στην ρόφηση του As από το τροποποιημένο βιο-εξανθράκωμα με $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και παιπάλη, το μοντέλο του Freundlich προσομοίωσε καλύτερα τα δεδομένα, με δοσολογία προσροφητή 2g/L. Για το τροποποιημένο υλικό με Mg^{2+} , με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 27.9 mg/g, ένας πιθανός μηχανισμός ρόφησης ήταν η επιφανειακή συμπλοκοποίηση μεταξύ του As^{5+} και των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του βιο-εξανθρακώματος. Επίσης, πιθανός μηχανισμός ρόφησης ήταν ο σχηματισμός επιφανειακών συμπλόκων μεταξύ του As^{5+} και των λειτουργικών ομάδων Zn-O του βιο-εξανθρακώματος τροποποιημένου με Zn, με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 30.9 mg/g, ενώ των λειτουργικών ομάδων Ca-O του βιο-εξανθρακώματος τροποποιημένου με παιπάλη, με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης 52.8 mg/g.

Βιβλιογραφία

1. Βάμβουκα,Δ.(2009), Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα.
2. Σδούκος,Α.(2010), Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα.
3. Qiang, An, Yue Miao, Bin Zhao, Zheng Li, An alkali modified biochar for enhancing Mn^{2+} adsorption: Performance and chemical mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, vol 248, pp. 122-895, 2020,Journal Elsevier.
4. Jiawen Wu, Tao Wang, Jiawei Wang, Yongsheng Zhang, Wei-Ping Pan, A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity, *Science of the Total Environment*, vol 754, pp. 142-150, 2021,Journal Elsevier.
5. Junhong Liu, Zhujian Huang, Ziyang Chen, Jie Sun, Yuhao Gao, Enya Wu, Resource utilization of swine sludge to prepare modified biochar adsorbent for the efficient removal of Pb(II) from water, *Cleaner Production*, vol 257, pp. 120-322, 2020,Journal Elsevier.
6. Amali Herath, Cody a. Layne, Felio Perez, El Barbary Hassan, Charles U. Pittman Jr, Todd E. Mlsna, KOH- activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II), and Cd(II), *Chemosphere*, vol 269, pp. 128-409, 2021,Journal Elsevier.
7. Zhuhong Diang, Xin Hu, Yongshan Wan, Shengsen Wang, Bin Gao, Removal of lead, copper, cadmium, zinc and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 33, pp. 239-245, 2016,Journal Elsevier.
8. G.J.F. Cruz, D. Mondial, J. Rimaycuna, K. Soukup, M.M Gomez, J.L. Solis, J. Lang, Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 8, pp. 103-800, 2020, Journal Elsevier.
9. Abd Wahid Samsuri, Fardin Sadegh-Zadeh, Bahi Jalili She-Bardan, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Journal Elsevier.
10. Despina Vamvuka, Despina Pentari, Vasiliki Stathopoulou, Elena Sdoukou, Physically Activated Nut Residues As Strontium And Manganese Adsorbents From Contaminated Waters - Equilibrium And Isotherm Models, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, vol 9, pp. 29-36, 2023, Journal Jmess.

11. Hongmeli Jin, Sergio Capareda, Zhizhou Chang, Jun Gao, Yueding Xu, Jianying Zhang, Biochar pyrolytically: Adsorption property and its improvement with KOH, *Bioresource Technology*, vol 169, pp. 622-629, 2014, Journal Elsevier.
12. Qiannan Li, Weiyu Liang, Fang Liu, Gehiou Wang, Jiang Wan, Wei Zhang, Cheng Peng, , Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium – aluminum modified biochar in mining soil, *Journal of Environmental Management* ,Journal Elsevier.
13. Guangqun Tan, Hongyan Yuan, Yong Liu, Dan Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials*, vol 174, pp. 740-745, 2010, Journal Elsevier.
14. Junhong Liu, Zhu Jian Huang, Ziyang Chen, Jie Sun, Yuhang Gao, Enya Wu, Resource utilization of swine sludge to prepare modified biochar adsorbent for the efficient removal of Pb(II) from water, *Cleaner Production*, Journal Elsevier.
15. Qiang, An, Yue Miao, Bin Zhao, Zheng Li, An alkali modified biochar for enhancing Mn^{2+} adsorption: Performance and chemical mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, Journal Elsevier.
16. Abd Wahid Samsuri, Fardin Sadegh-Zadeh, Bahi Jalili She-Bardan, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Journal Elsevier.
17. Hongmei Jin, Sergio Capareda, Zhizhou Chang, Jun Gao, Yueding Xu, Jianying Zhang, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH, *Bioresource Technology*, Journal Elsevier.
18. Evita Agrafioti , Dimitrios Kalderis , Evan Diamadopoulos, Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions, *Journal of Environmental Management*, vol 146, pp. 444-450, 2014, Journal Elsevier.
19. Zhengang Liu, Fu-Shen Zhang, Ryo Sasai, Management Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass, *Chemical Engineering Journal*, vol 130, pp. 457-462, 2013 ,Journal Elsevier.
20. Ming Zhang, Bin Gao, Sima Varnoosfaderani, Arthur Hebard, Ying Yao, Mandu Inyang, Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresource Technology*, Journal Elsevier.

21. Qiannan Li, Weiyu Liang, Fang Liu, Gehui Wang, Jiang Wan, Wei Zhang, Cheng Peng, Jie Yang, Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium-aluminum modified biochar in mining soil, *Journal of Environmental Management*, vol 310, pp. 114-792, 2022, Journal Elsevier.
22. Tolga Depci, Ali Riza Kul, Yunus Onal, Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal*, vol 200-202, pp. 224-236, 2012, Journal Elsevier.
23. Sara-Maaria Alatalo, Eveliina Repo, Ermei Mõkilõ, Jarno Salonen, Esa Vakkilainen, Mika Sillanpõõ, Adsorption behavior of hydrothermally treated municipal sludge & pulp and paper industry sludge, *Bioresource Technology*, vol 147, pp. 71-76, 2013, Journal Elsevier.
24. M.A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, S. Vigneswaran, T.V. Nguyen, Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions, *Bioresource Technology*, vol 160, pp. 79-88, 2014, Journal Elsevier.
25. Hyung-Keun Chung, Woon-Hoe Kim, Jeongwon Park, Jinwoo Cho, Tae-Young Jeong, Pyung-Kyu Park, Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Journal Elsevier.
26. Xiaoyun Xu, Xinde Cao, Ling Zhao, Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars, *Chemosphere*, vol 92, pp. 955-961, 2013, Journal Elsevier.
27. Lingqin Liu, Yaji Huang, Shuping Zhang, Yan Gong, Yinhai Su, Jianhua Cao, Huajun Hu, Adsorption characteristics and mechanism of Pb(II) by agricultural waste-derived biochars produced from a pilot-scale pyrolysis system, *Waste Management* vol 100, pp. 287-295, 2019, Journal Elsevier.
28. Sudipta Ramola, Tarun Belwal, Cun Jun Li, Yu Ying Wang, Hao Hao Lu, Sheng Mao Yang, Chun Hui Zhou, Improved lead removal from aqueous solution using novel porous bentonite - and calcite-biochar composite, *Science of the Total Environment*, vol 709, 2020, Journal Elsevier.
29. Liping Zhang, Wenqi Li, Haisheng Cao, Die Hu, Xiang Chen, Ying Guan, Jun Tang, Hui Gao, Ultra-efficient sorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions by light biochar derived from *Medulla tetrapanacis*, *Bioresource Technology*, vol 291, 2019, Journal Elsevier.

30. Sabolc Pap, Veselin Bezanovic, Jelena Radonic , Anica Babic, Sanja Saric, Dragan Adamovic, Maja Turk Sekulic, Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead, *Journal of Molecular Liquids*, vol 268, pp.315-325, 2018, Journal Elsevier.
31. Dong Xia, Fen Tan, Chuanpan Zhang, Xiuli Jiang, Zheng Chen, Heng Li, Yanmei Zheng, Qingbiao Li, Yuanpeng Wang, ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal, *Applied Surface Science* , vol 377, pp.361-369, 2016, Journal Elsevier.
32. Salah Jellali, Efsthios Diamantopoulos , Khoulood Haddad, Makram Anane, Wolfgang Durner, Ammar Mlayah, Lead removal from aqueous solutions by raw sawdust and magnesium pretreated biochar: Experimental investigations and numerical modelling, *Journal of Environmental Management* vol 180, pp.439-449, 2016, Journal Elsevier.
33. R. Van Poucke, S. Allaert, Y.S. Ok, M. Pala, F. Ronsse, F.M.G. Tack, E. Meers, Metal sorption by biochars: A trade-off between phosphate and carbonate concentration as governed by pyrolysis conditions, *Journal of Environmental Management* , vol 246, pp.496-504, 2019, Journal Elsevier.
34. Flavia Lega Braghiroli, Iuliana Laura Calugaru, Carolina Gonzalez-Merchan, Carmen Mihaela Neculita, Hassine Bouafif, Ahmed Koubaa, Efficiency of eight modified materials for As(V) removal from synthetic and real mine effluents, *Minerals Engineering*, vol 151, 2020, Journal Elsevier.
35. Samya O. Abdelhadi, Carlos G. Dosoretz, Giora Rytwo, Yoram Gerchman, Hassan Azaizeh, Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal, *Bioresource Technology*, vol 244, pp.759-767, 2017, Journal Elsevier.
36. Yu Xia, Tianxue Yang, Nengmin Zhu, Dong Li, Zeliang Chen, Qianqian Lang, Zhengang Liu, Wentao J, Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis, *Bioresource Technology*, vol 288, 2019, Journal Elsevier.
37. Zainab Mahdi, Ali El Hanandeh, Qiming Jimmy Yu, Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering, Preparation*, vol 7, pp.103-379, 2019, Journal Elsevier.

38. Xinhui Duan, Chengcheng Zhang, C. Srinivasakannan , Xin Wang, Waste walnut shell valorization to iron loaded biochar and its application to arsenic removal, *ScienceDirect*, vol 3, pp.29-36, 2017.
39. Shengsen Wang, Bin Gao, Andrew R. Zimmerman, Yuncong Li, Lena Ma, Willie G. Harris ,Kati W. Migliaccio, Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woodyand herbaceous biomass, *Chemosphere*, vol 134, pp.257-262, 2015, *Journal Elsevier*.
40. Jong-Hwan Park, Yong Sik Ok, Seong-Heon Kim , Ju-Sik Cho, Jong-Soo Heo, Ronald D. Delaune,Dong-Cheol Seo, Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions, *Chemosphere*, vol 142, pp.77-83, 2016, *Journal Elsevier*.
41. D. Kołodynska, R. Wnętrzak, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes , W. Kwapinski, Z. Hubicki, Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chemical Engineering Journal*, vol 197, pp.295-305, 2012, *Journal Elsevier*.
42. Zhihong Yu, Li Zhou, Yifan Huang, Zhengguo Song , Weiwen Qiu, Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil, *Journal of Environmental Management*, vol 163, pp.155-162, 2015,*Journal Elsevier*.
43. Soumya Banerjee, Shraboni Mukherjee, Augustine LaminKa-ot, S.R. Joshi,Tamal Mandal , Gopinath Halder, Biosorptive uptake of Fe²⁺, Cu²⁺ and As⁵⁺ by activated biochar derived from *Colocasia esculenta*: Isotherm, kinetics, thermodynamics, and cost estimation,*Journal of Advanced Research*
44. Tarek M. Abdel-Fattah, Mohamed E. Mahmoud, Somia B. Ahmed, Matthew D. Huff ,James W. Lee, Sandeep Kumar, Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 22, pp.103-109, 2015,*Journal Elsevier*.
45. Jamil Anwar, Umer Shafique , Waheed-uz-Zaman, Muhammad Salman, Amara Dar, Shafique Anwar, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresource Technology*, vol 101, pp.1752-1755, 2010,*Journal Elsevier*.
46. Ming Zhang, Bin Gao, Sima Varnoosfaderani, Arthur Hebard, Ying Yao, Mandu Inyang,Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresource Technology*, vol 130, pp.457-462, 2013, *Journal Elsevier*.

47. Abd Wahid Samsuri , Fardin Sadegh-Zadeh, Bahi Jalili Seh-Bardan, Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol 1, pp.981-988, 2013,Journal Elsevier.
48. Fabiana Sardella , Marianela Gimenez , Cintia Navas , Cecilia Morandi ,Cristina Deiana, Karim Sapag, Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium, Journal of Environmental Chemical Engineering,vol 3, pp.253-260, 2015,Journal Elsevier.
49. Song Cheng, Saidan Zhao, Hui Guo, Baolin Xing, Yongzhi Liu, Chuanxiang Zhang, Mingjie Ma, High-efficiency removal of lead/cadmium from wastewater by MgO modified biochar derived from crofton weed, Bioresource Technology,vol 343, 2022,Journal Elsevier.
50. Han-Saem Lee, Hyun-Sang Shin, Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods, Journal of Environmental Management, vol 299, 2021,Journal Elsevier.

Παράρτημα

Πίνακας 5

Frequency Range	Absorption (cm ⁻¹)	Appearance	Group	Compound Class	Comments
4000-3000 cm ⁻¹	3700-3584	medium, sharp	O-H stretching	alcohol	free
	3550-3200	strong, broad	O-H stretching	alcohol	intermolecular bonded
	3500	medium	N-H stretching	primary amine	
	3400				
	3400-3300	medium	N-H stretching	aliphatic primary amine	
	3330-3250				
	3350-3310	medium	N-H stretching	secondary amine	
	3300-2500	strong, broad	O-H stretching	carboxylic acid	usually centered on 3000 cm ⁻¹
	3200-2700	weak, broad	O-H stretching	alcohol	intramolecular bonded
	3000-2800	strong, broad	N-H stretching	amine salt	
3000-2500 cm ⁻¹					
3000-2500 cm ⁻¹	3333-3267	strong, sharp	C-H stretching	alkyne	
	3100-3000	medium	C-H stretching	alkene	
	3000-2840	medium	C-H stretching	alkane	
	2830-2695	medium	C-H stretching	aldehyde	doublet
	2600-2550	weak	S-H stretching	thiol	
2400-2000 cm ⁻¹					
2400-2000 cm ⁻¹	2349	strong	O=C=O stretching	carbon dioxide	
	2275-2250	strong, broad	N=C=O stretching	isocyanate	
	2260-2222	weak	C≡N stretching	nitrile	
	2260-2190	weak	C≡C stretching	alkyne	disubstituted

2000-1650 cm ⁻¹	2175-2140	strong	S-C≡N stretching	thiocyanate	
	2160-2120	strong	N=N=N stretching	azide	
	2150		C=C=O stretching	ketene	
	2145-2120	strong	N=C=N stretching	carbodiimide	
	2140-2100	weak	C≡C stretching	alkyne	monosubstituted
	2140-1990	strong	N=C=S stretching	isothiocyanate	
	2000-1900	medium	C=C=C stretching	allene	
	2000		C=C=N stretching	ketenimine	
	2000-1650 cm ⁻¹				
	2000-1650 cm ⁻¹	2000-1650	weak	C-H bending	aromatic compound overtone
	1870-1540				
	1818	strong	C=O stretching	anhydride	
	1750				
	1815-1785	strong	C=O stretching	acid halide	
	1800-1770	strong	C=O stretching	conjugated acid halide	
	1775	strong	C=O stretching	conjugated anhydride	
	1720				
	1770-1780	strong	C=O stretching	vinyl / phenyl ester	
	1760	strong	C=O stretching	carboxylic acid	monomer
	1750-1735	strong	C=O stretching	esters	6-membered lactone
	1750-1735	strong	C=O stretching	δ-lactone	γ: 1770
	1745	strong	C=O stretching	cyclopentanone	
	1740-1720	strong	C=O stretching	aldehyde	
	1730-1715	strong	C=O	α,β-unsaturated	or formates

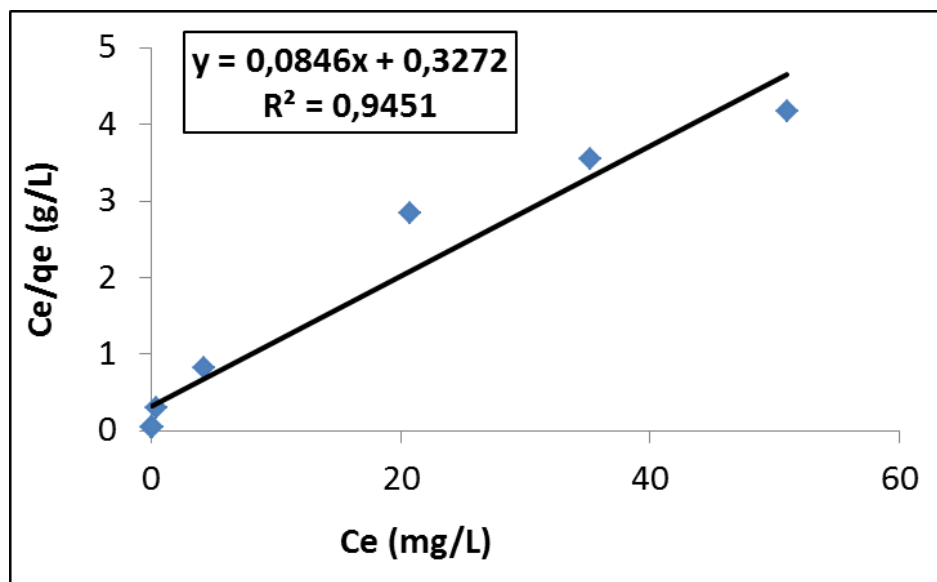
1670-1600 cm ⁻¹			stretching	ester	
	1725-1705	strong	C=O stretching	aliphatic ketone	or cyclohexanone or cyclopentenone
	1720-1706	strong	C=O stretching	carboxylic acid	dimer
	1710-1680	strong	C=O stretching	conjugated acid	dimer
	1710-1685	strong	C=O stretching	conjugated aldehyde	
	1690	strong	C=O stretching	primary amide	free (associated: 1650)
	1690-1640	medium	C=N stretching	imine / oxime	
	1685-1666	strong	C=O stretching	conjugated ketone	
	1680	strong	C=O stretching	secondary amide	free (associated: 1640)
	1680	strong	C=O stretching	tertiary amide	free (associated: 1630)
	1650	strong	C=O stretching	δ-lactam	γ: 1750-1700 β: 1760-1730
	1670-1600 cm ⁻¹				
1670-1600 cm ⁻¹	1678-1668	weak	C=C stretching	alkene	disubstituted (trans)
	1675-1665	weak	C=C stretching	alkene	trisubstituted
	1675-1665	weak	C=C stretching	alkene	tetrasubstituted
	1662-1626	medium	C=C stretching	alkene	disubstituted (cis)
	1658-1648	medium	C=C stretching	alkene	vinylidene
	1650-1600	medium	C=C stretching	conjugated alkene	
	1650-1580	medium	N-H bending	amine	
	1650-1566	medium	C=C stretching	cyclic alkene	
	1648-1638	strong	C=C stretching	alkene	monosubstituted
	1620-1610	strong	C=C stretching	α,β-unsaturated ketone	
	1600-1300				

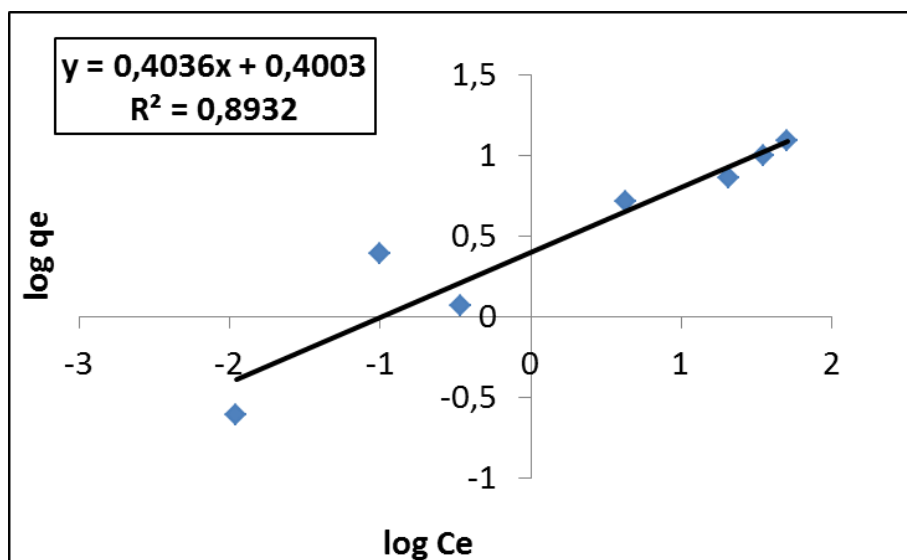
cm ⁻¹					
1600-1300 cm ⁻¹	1550-1500	strong	N-O stretching	nitro compound	
	1372-1290				
	1465	medium	C-H bending	alkane	methylene group
	1450	medium	C-H bending	alkane	methyl group
	1375				
	1390-1380	medium	C-H bending	aldehyde	
	1385-1380	medium	C-H bending	alkane	gem dimethyl
	1370-1365				
1400-1000 cm ⁻¹					
1400-1000 cm ⁻¹	1440-1395	medium	O-H bending	carboxylic acid	
	1420-1330	medium	O-H bending	alcohol	
	1415-1380	strong	S=O stretching	sulfate	
	1200-1185				
	1410-1380	strong	S=O stretching	sulfonyl chloride	
	1204-1177				
	1400-1000	strong	C-F stretching	fluoro compound	
	1390-1310	medium	O-H bending	phenol	
	1372-1335	strong	S=O stretching	sulfonate	
	1195-1168				
	1370-1335	strong	S=O stretching	sulfonamide	
	1170-1155				
	1350-1342	strong	S=O stretching	sulfonic acid	anhydrous
	1165-1150				hydrate: 1230- 1120
	1350-1300	strong	S=O stretching	sulfone	
	1160-1120				
	1342-1266	strong	C-N	aromatic amine	

1000-650 cm ⁻¹	1310-1250	strong	stretching C-O stretching	aromatic ester	
	1275-1200	strong	stretching C-O stretching	alkyl aryl ether	
	1075-1020				
	1250-1020	medium	stretching C-N stretching	amine	
	1225-1200	strong	stretching C-O stretching	vinyl ether	
	1075-1020				
	1210-1163	strong	stretching C-O stretching	ester	
	1205-1124	strong	stretching C-O stretching	tertiary alcohol	
	1150-1085	strong	stretching C-O stretching	aliphatic ether	
	1124-1087	strong	stretching C-O stretching	secondary alcohol	
	1085-1050	strong	stretching C-O stretching	primary alcohol	
	1070-1030	strong	stretching S=O stretching	sulfoxide	
	1050-1040	strong, broad	stretching CO-O-CO stretching	anhydride	
	1000-650 cm ⁻¹				
900-700	995-985	strong	bending C=C bending	alkene	monosubstituted
	915-905				
	980-960	strong	bending C=C bending	alkene	disubstituted (trans)
	895-885	strong	bending C=C bending	alkene	vinylidene
	850-550	strong	stretching C-Cl stretching	halo compound	
	840-790	medium	bending C=C bending	alkene	trisubstituted
	730-665	strong	bending C=C bending	alkene	disubstituted (cis)
	690-515	strong	stretching C-Br stretching	halo compound	
	600-500	strong	stretching C-I stretching	halo compound	
	900-700				

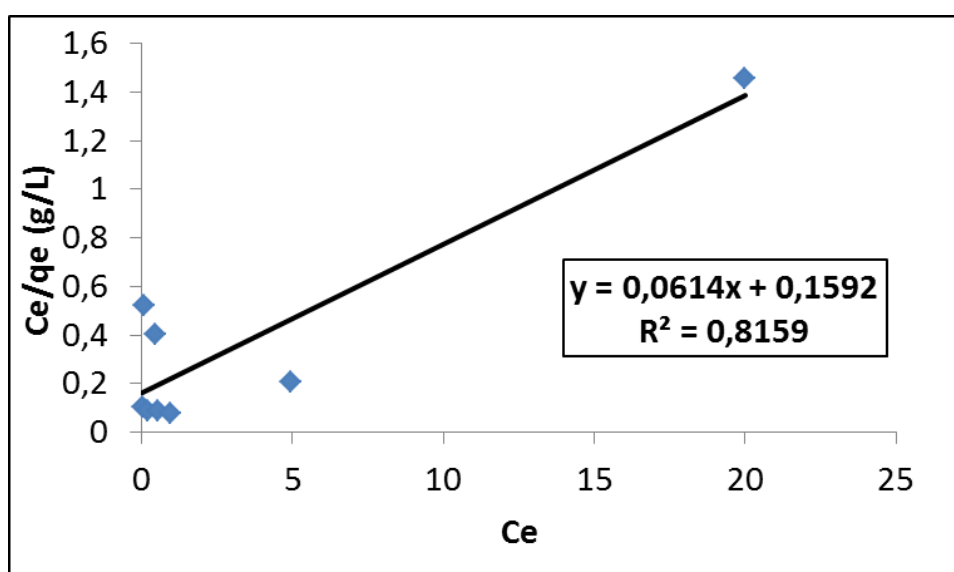
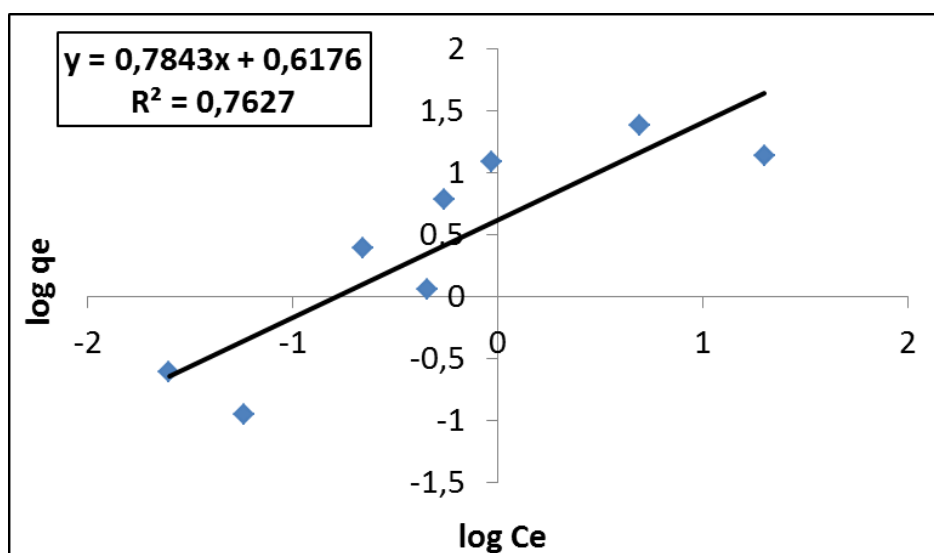
cm ⁻¹				
900-700 cm ⁻¹	880 ± 20	strong	C-H bending	1,2,4- trisubstituted
	810 ± 20			
	880 ± 20	strong	C-H bending	1,3-disubstituted
	780 ± 20 (700 ± 20)			
	810 ± 20	strong	C-H bending	1,4-disubstituted or 1,2,3,4- tetrasubstituted
	780 ± 20 (700 ± 20)	strong	C-H bending	1,2,3- trisubstituted
	755 ± 20	strong	C-H bending	1,2-disubstituted
	750 ± 20	strong	C-H bending	monosubstituted
	700 ± 20			benzene derivative

Σχ.Π1=Sr, pH=7,4g/L, Μονομεταλλική προσρόφηση

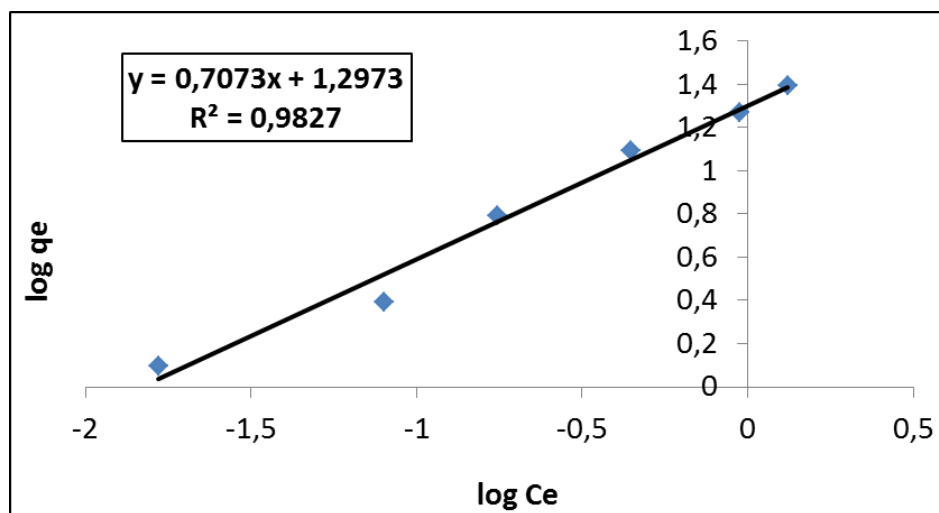
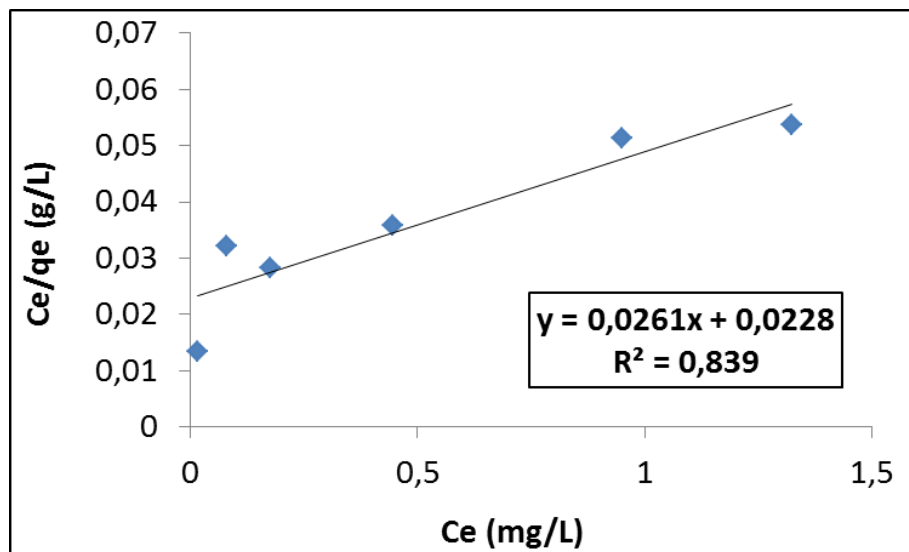




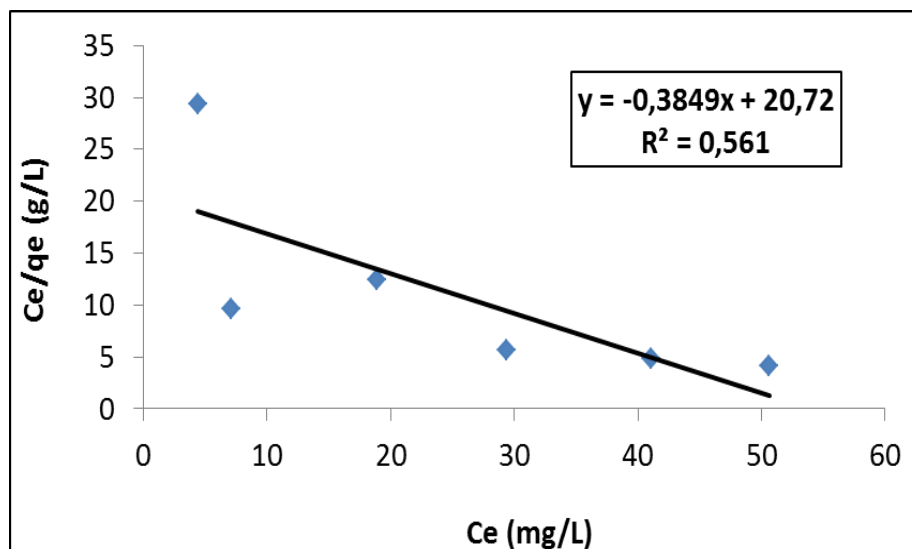
Σχ.Π2=Mn, pH=7,4g/L, Μονομεταλλική προσρόφηση

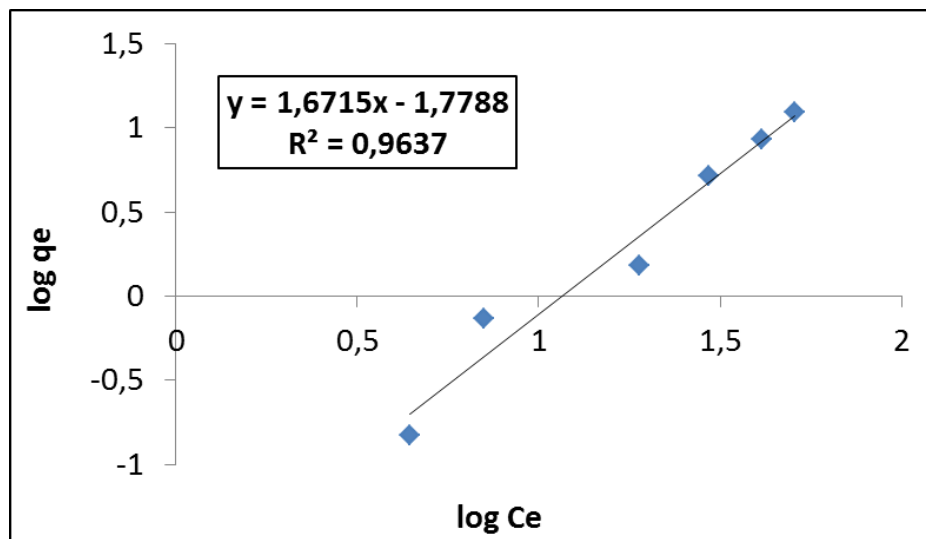


Σχ.Π3=Pb, pH=7,4g/L, Μονομεταλλική προσρόφηση

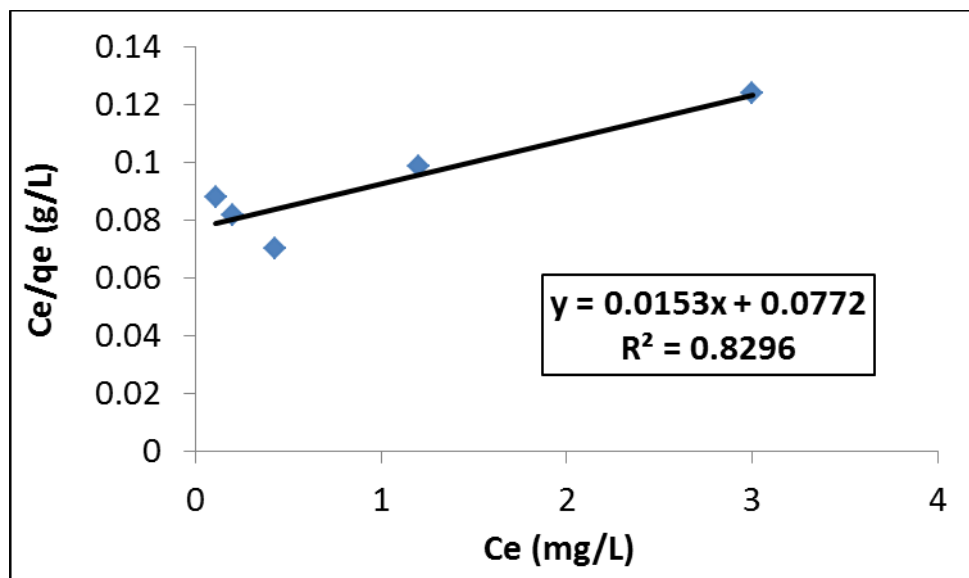


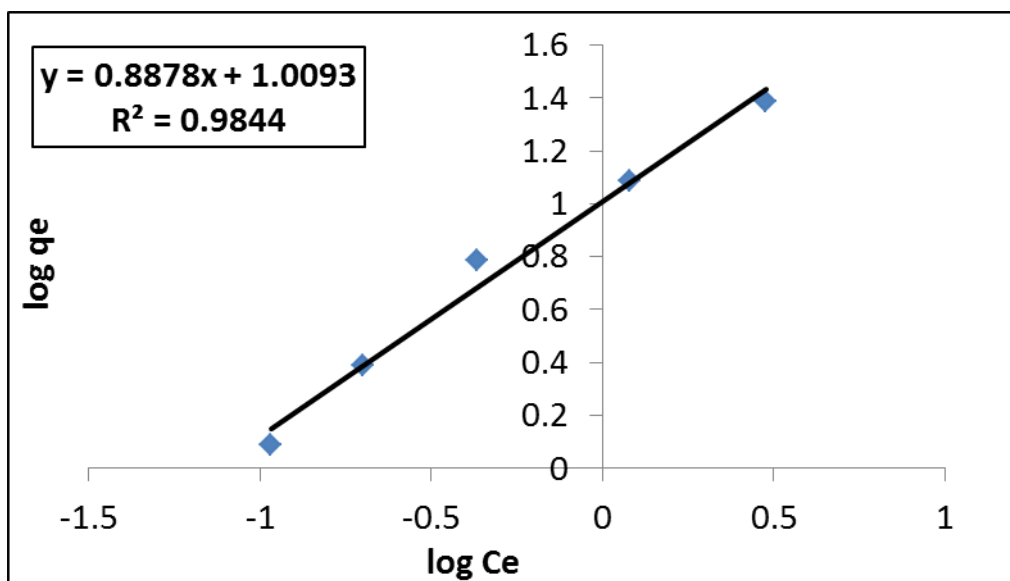
Σχ.Π4=As, pH=7,4g/L, Μονομεταλλική προσρόφηση



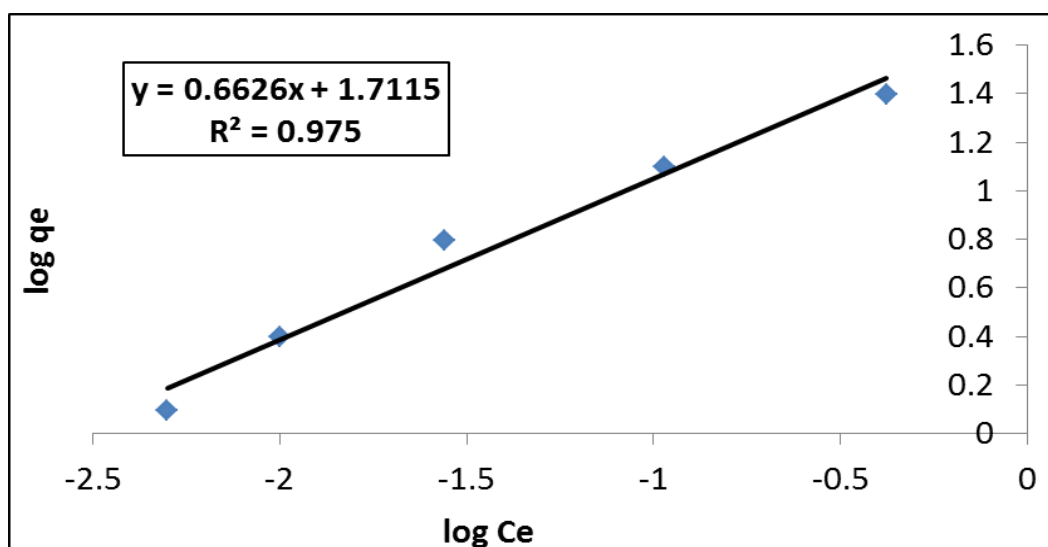
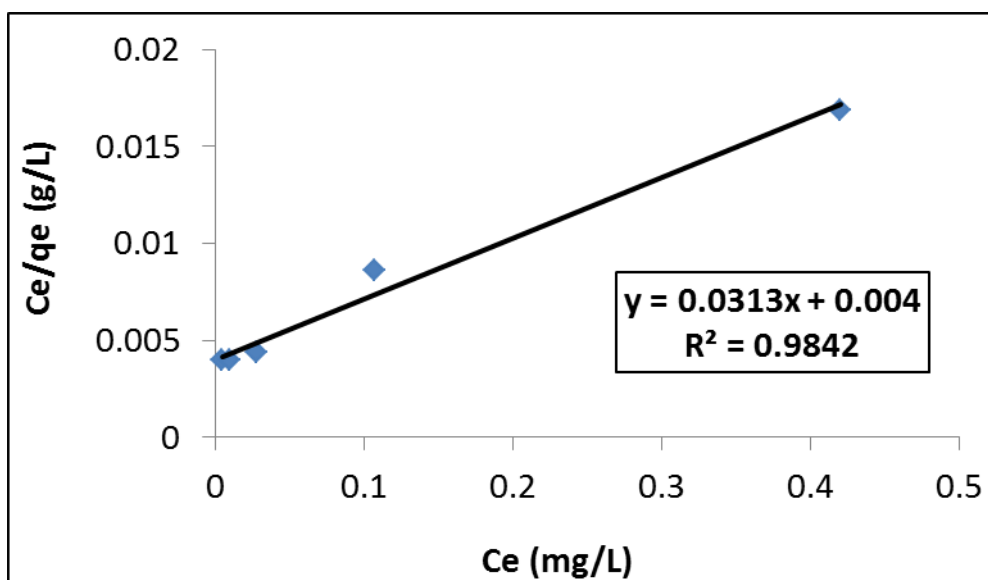


Σχ.Π5=Sr ΟΛΑ 4g/L, Ταυτόχρονη προσρόφηση

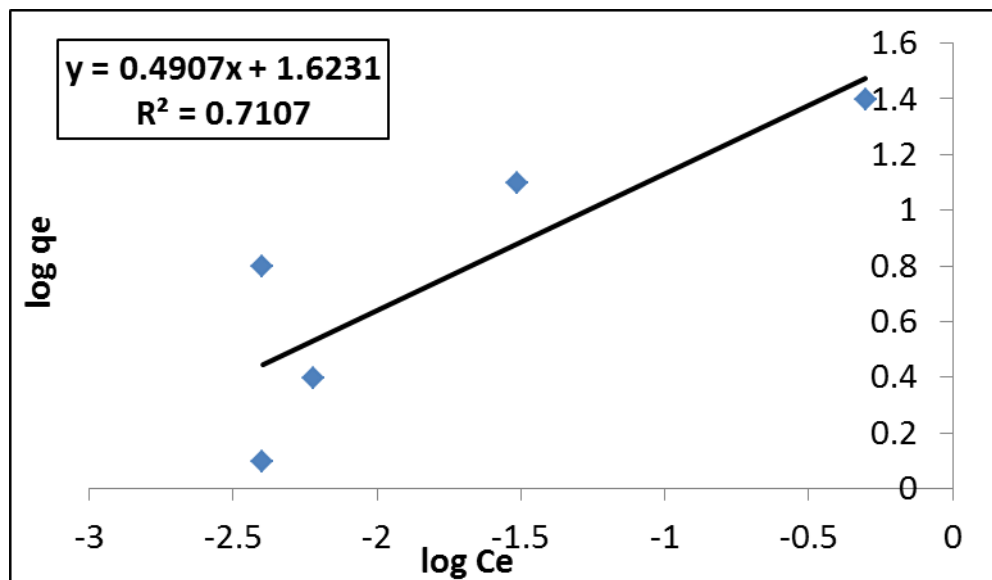
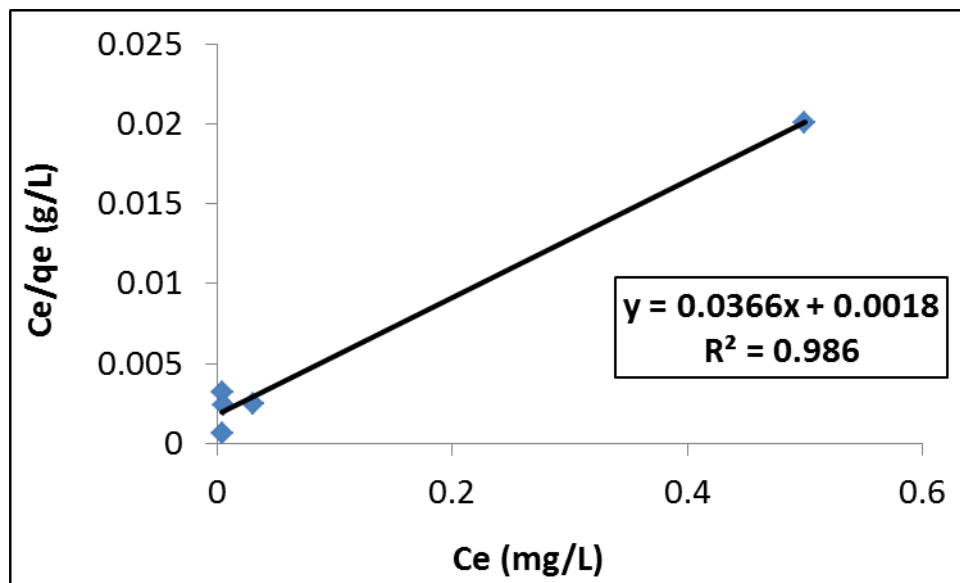




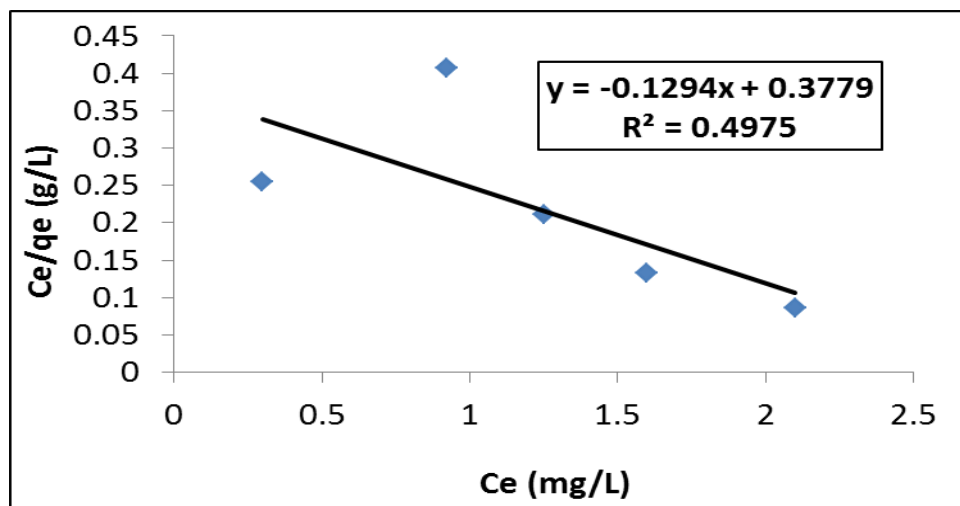
Σχ.Π6=Mn ΟΛΑ, 4g/L, Ταυτόχρονη προσρόφηση

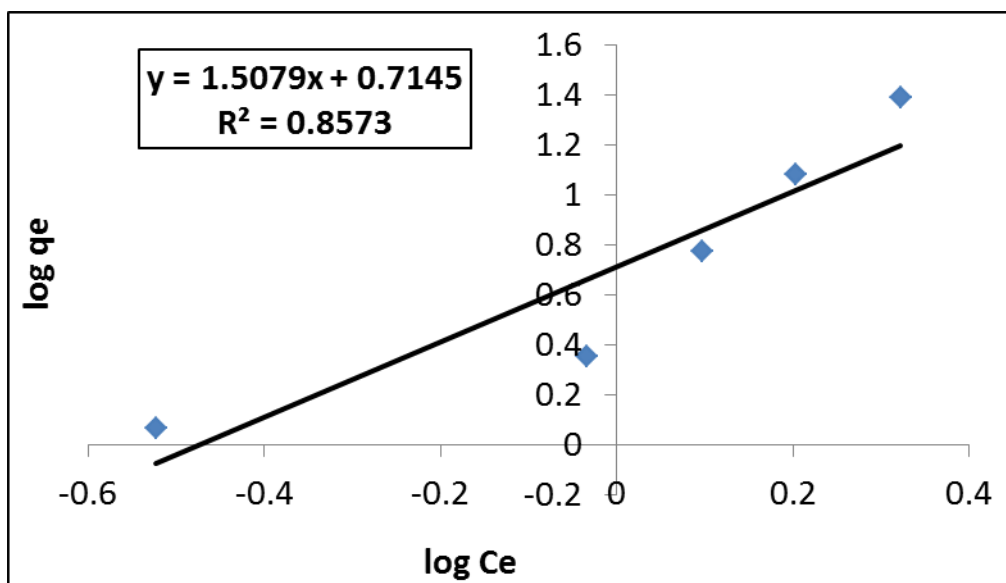


Σχ.Π7=Pb ΟΛΑ,4g/L, Ταυτόχρονη προσρόφηση

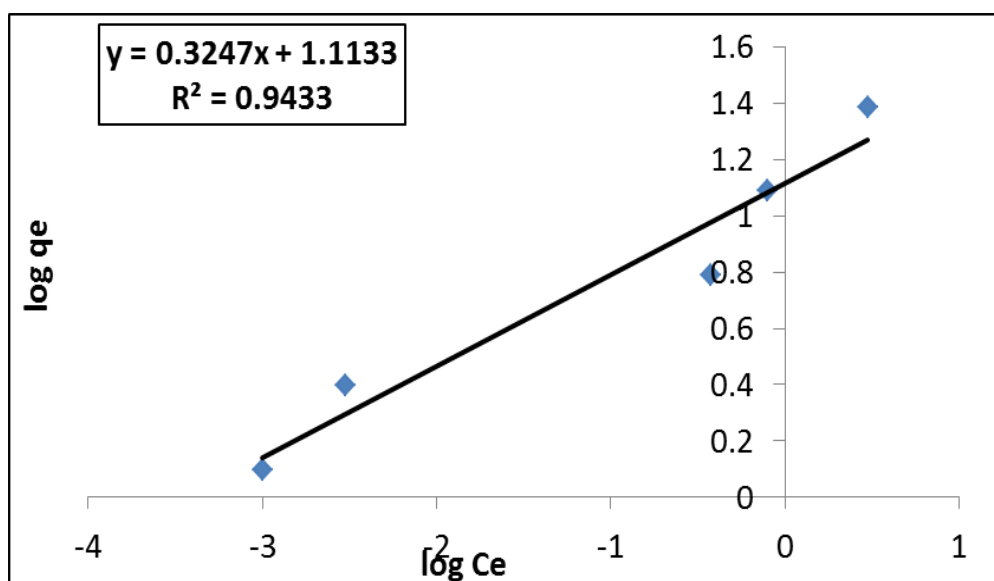
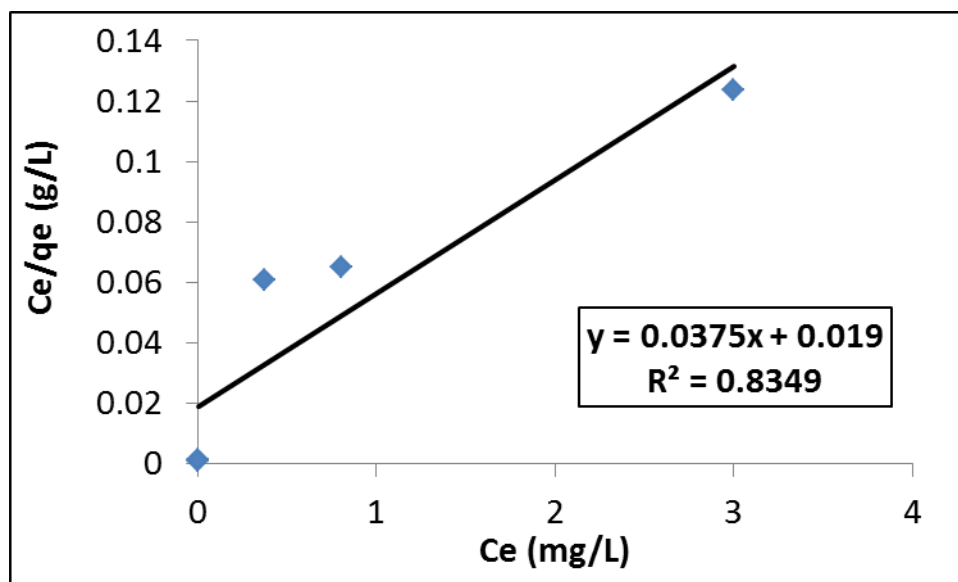


Σχ.Π8=As ΟΛΑ,4g/L, Ταυτόχρονη προσρόφηση

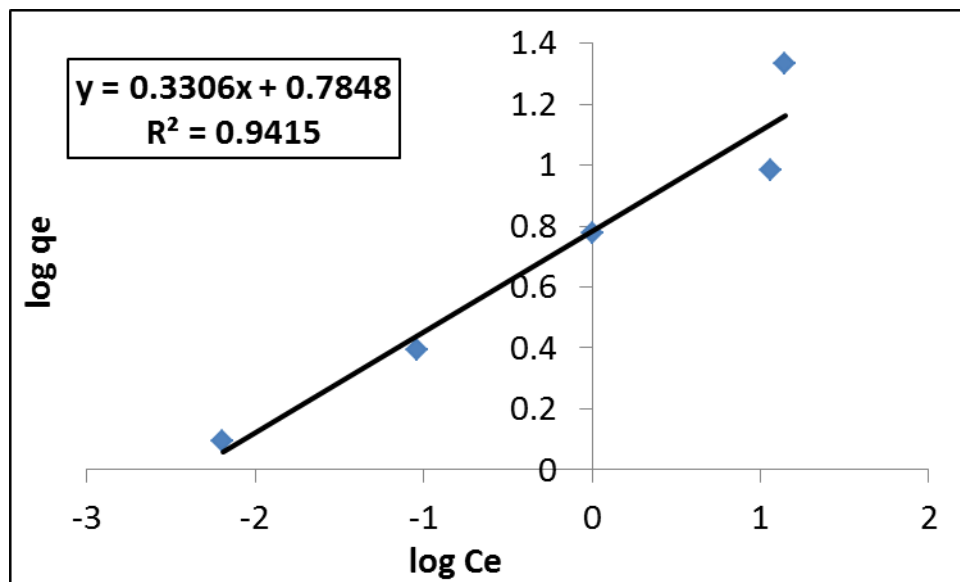
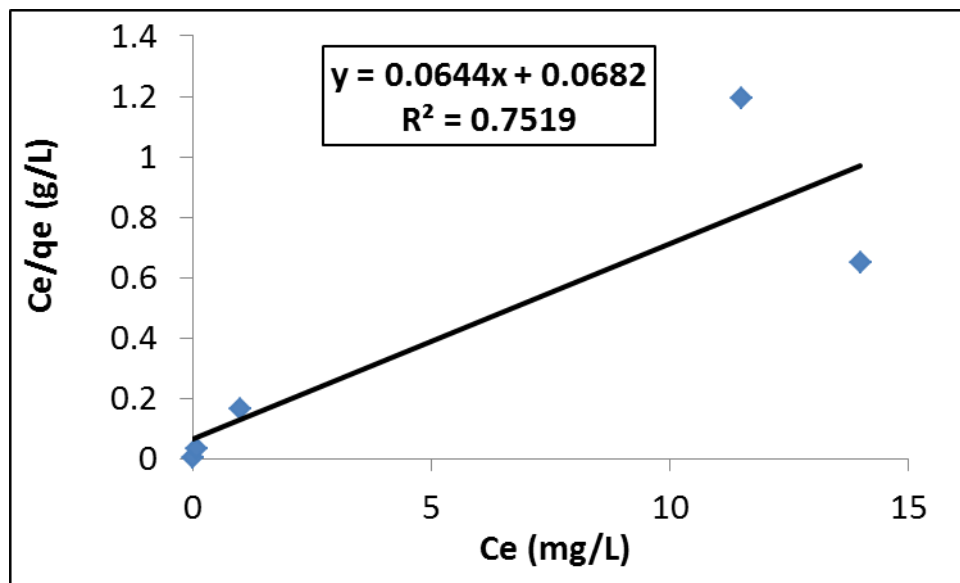




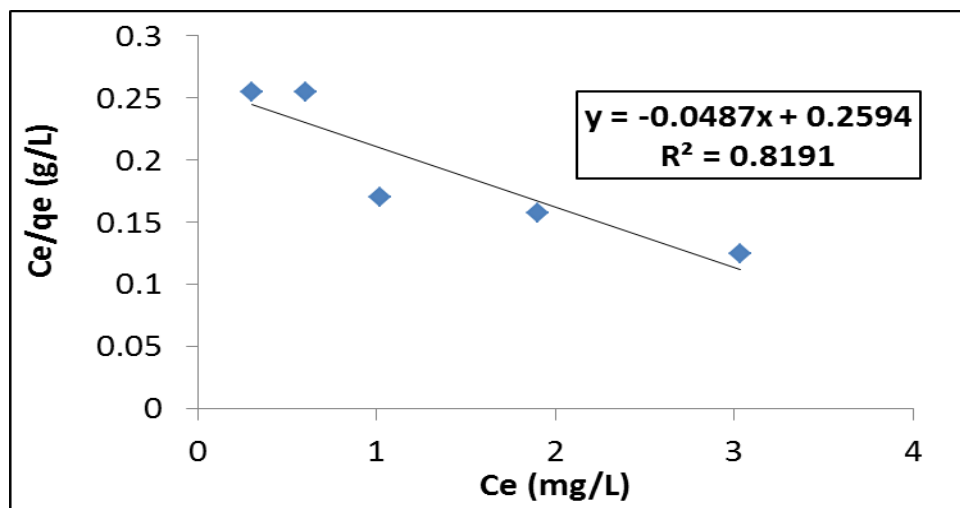
Σχ.Π9=Τροποποίηση As-ZnO, 4g/L

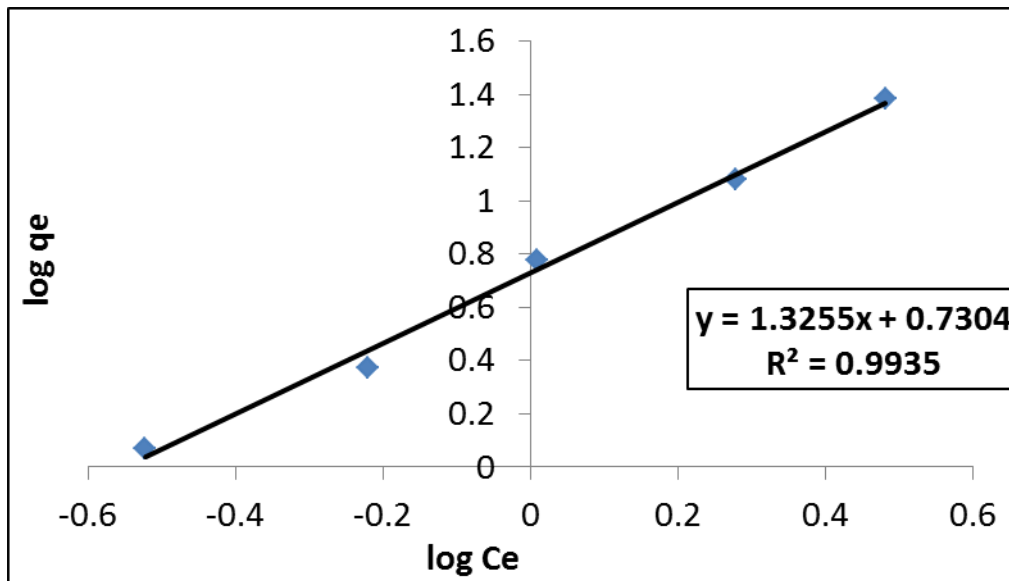


Σχ.Π10=Τροποποίηση As-Mg, 4g/L

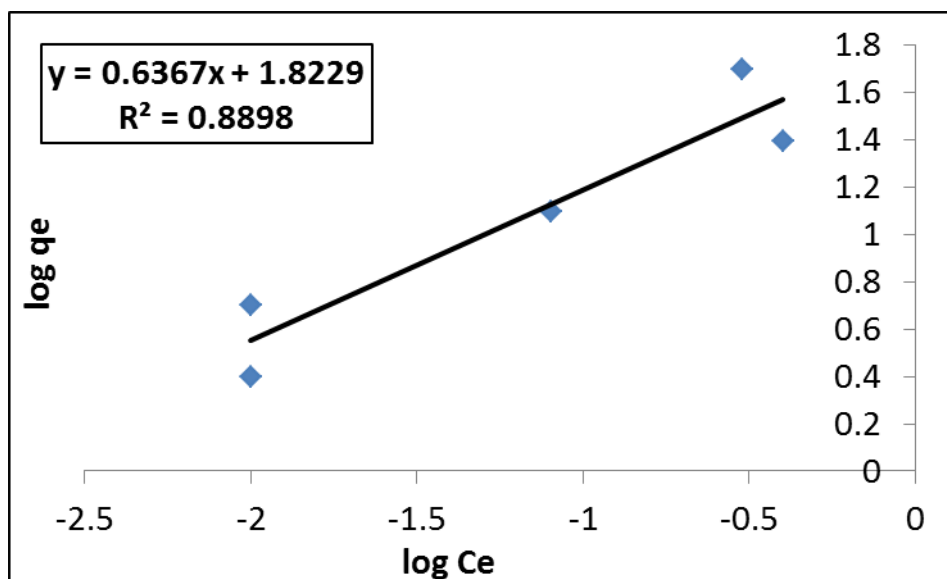
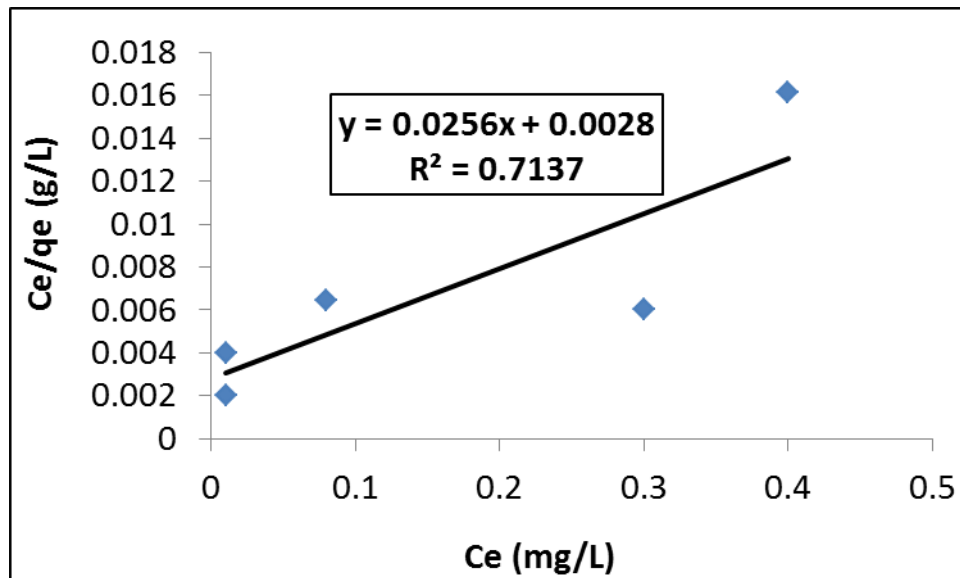


Σχ.Π11=Τροποποίηση As-Παιπάλη, 4g/L

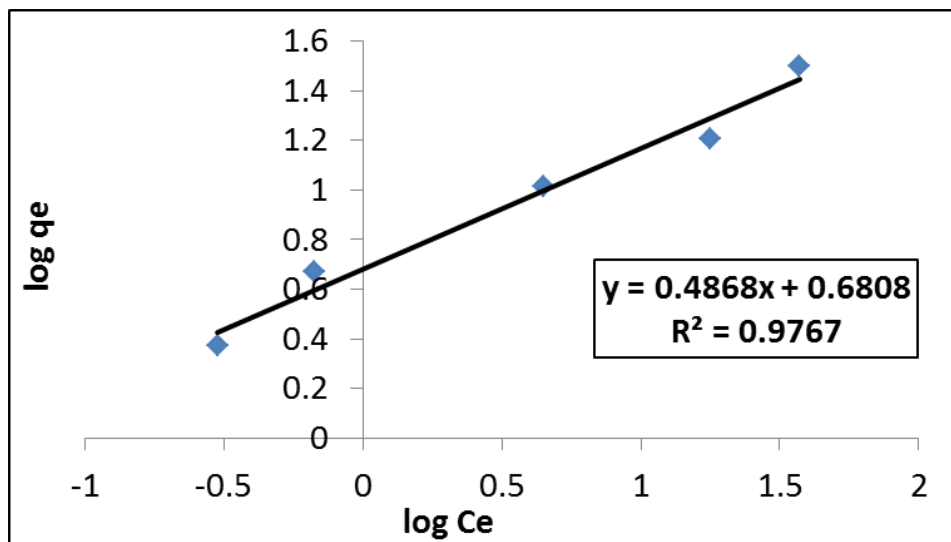
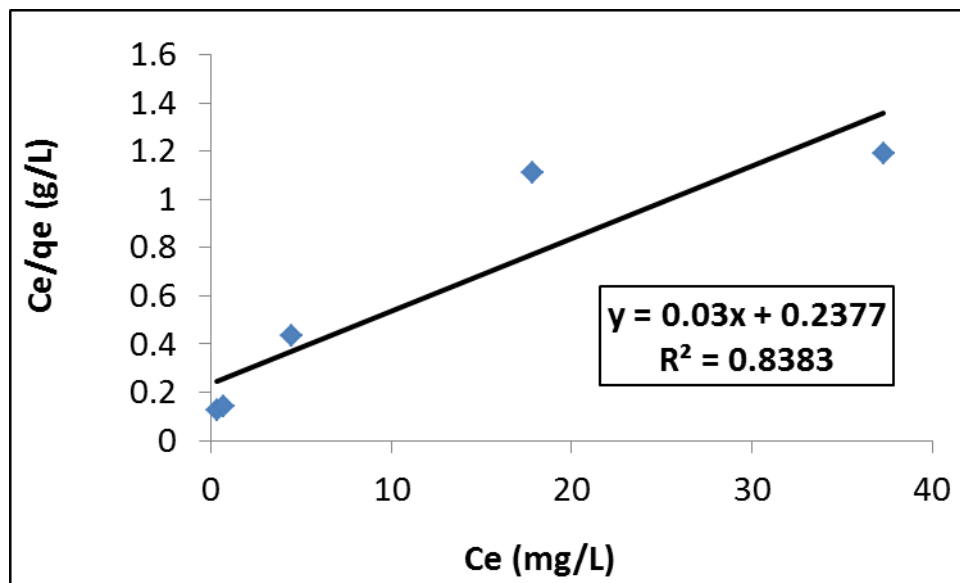




Σχ.Π12=Τροποποίηση As-ZnO, 2g/L



Σχ.Π13=Τροποποίηση As-Mg, 2g/L



Σχ.Π14=Τροποποίηση As-Παιπάλη, 2g/L

