

**Δ.Π.Μ.Σ. Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση: «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ρόφηση Ιόντων Ψευδαργύρου
από Παλαιόχαρτο Εφημερίδας**

Βλάχια Αρώνη

Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Οικονομίδης

Αντί προλόγου

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά την περίοδο Ιανουαρίου-Σεπτεμβρίου 2010. Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος με τίτλο «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος» το οποίο συνδιοργανώνεται από το τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιά και τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Δημήτριο Οικονομίδη για τη βοήθεια και την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και για το αμείωτο ενδιαφέρον για την πορεία διεξαγωγής αυτής. Ευχαριστώ επίσης την κα. Ελένη Γρηγοροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., και την κα Χριστίνα Σιοντόρου, Λέκτορα του Τμήματος Βιομηχανικής διοίκησης και Τεχνολογίας, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτορα, κα. Στέλλα Πιτσαρή για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες και το προσωπικό του εργαστηρίου για το κλίμα συναδελφικότητας που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Τέλος ευχαριστώ το οικογενειακό και το φιλικό μου περιβάλλον για τη στήριξη που μου προσέφεραν σε όλο αυτό το διάστημα.

Αρόνη Βλάσια
Αθήνα, Οκτώβριος 2010

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η Ρόφηση Ιόντων Ψευδαργύρου από Παλαιόχαρτο Εφημερίδας.

Το εξεταζόμενο μέταλλο είναι δραστικό και σχηματίζει σταθερές ενώσεις. Ανήκει στα βαρέα μέταλλα, για τα οποία υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα. Έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετική με τις πηγές στις οποίες αυτός εντοπίζεται και εξετάστηκε η παρουσία του Zn στο νερό, στην ατμόσφαιρα και το έδαφος, καθώς και στον οργανισμό του ανθρώπου, των φυτών και των ζώων.

Διάφορα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά παρουσιάζουν ροφητικές ιδιότητες λόγω της κυτταρινούχου δομής τους. Ένα τέτοιο υλικό είναι και το χρησιμοποιούμενο χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα), το οποίο επιλέγη ως ροφητικό μέσο στην παρούσα εργασία. Η χαρτόμαζα αποτελεί ένα φθινό, διαθέσιμο σε αφθονία και ανανεώσιμο υλικό που θεωρείται απόρριμμα με την πρωταρχική του ιδιότητα.

Για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικούς αποδέκτες έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος η οποία βασίζεται στην εκλεκτικότητα που αυτή παρουσιάζει και στο χαμηλό κόστος εφαρμογής της. Αφού δόθηκε ορισμός για το φαινόμενο της προσρόφησης, έγινε περιγραφή των παραμέτρων που την επηρεάζουν, των διαφόρων προσροφητικών μέσων καθώς και της κινητικής του φαινομένου. Αναλύθηκαν επίσης τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης, με τη βοήθεια των οποίων αξιολογήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα. Το θεωρητικό μέρος της διπλωματικής εργασίας ολοκληρώθηκε με μια σύντομη αναφορά σε μελέτες προσρόφησης ιόντων μετάλλων από ανανεώσιμα υποστρώματα.

Στο πειραματικό μέρος, αναφέρθηκε αρχικά ο τρόπος κατεργασίας του προσροφητικού μέσου. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές κατεργασίες τροποποίησης προκειμένου να βρεθεί η κατάλληλη μορφή με την οποία θα χρησιμοποιούνταν η χαρτόμαζα στην πειραματική διαδικασία. Οι κατεργασίες τροποποιήσεις ήταν φυσικές καθώς χρησιμοποιήθηκε μόνο απιονισμένο νερό και κανένα χημικό αντιδραστήριο. Στη συνέχεια περιγράφηκαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και ένα γενικό διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας. Στα αρχικά πειράματα διερεύνησης για τον τελικό πειραματικό σχεδιασμό, η χαρτόμαζα περικλείσθηκε σε οθόνες πολυαμιδίου σχηματίζοντας ένα «πουγκί». Στην πειραματική διαδικασία που επιλέγη τελικά, η χρήση πολυαμιδίου αποφεύχθηκε, και

η χαρτόμαζα βρισκόταν υπό μορφή απελευθερωμένων ιόντων στο διάλυμα. Ακολούθησε ο πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς βάρος χαρτόμαζας για μία τιμή συγκέντρωσης ιόντων Zn (5 mg/L). Μετά την εύρεση του βέλτιστου λόγου, διεξήχθη έλεγχος των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια των μοντέλων ισόθερμης προσρόφησης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη προσρόφησης των ιόντων Zn στη χαρτόμαζα για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων με σταθερή αναλογία όγκου διαλύματος ιόντων Zn προς βάρος χαρτόμαζας. Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την εύρεση των ισόθερμων εξισώσεων ρόφησης καθώς και τη μελέτη της κινητικής του φαινομένου.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	6
2. Ψευδάργυρος και ενώσεις του ψευδαργύρου	7
2.1 Πηγές ψευδαργύρου στα ύδατα.....	7
2.2 Φυσικές ιδιότητες.....	9
2.3 Χημικές ιδιότητες.....	9
2.4 Ιδιότητες των ενώσεων του ψευδαργύρου.....	10
2.5 Υγεία, Ασφάλεια & Περιβάλλον.....	11
2.6 Άλατα του ψευδαργύρου.....	13
2.7 Ιζήματα του ψευδαργύρου	13
2.8 Υδρολυτική συμπεριφορά του ψευδαργύρου	15
3. Χαρτόμαζα.....	16
3.1 Ορισμός του χαρτιού	16
3.2 Παραγωγή και κατανάλωση.....	16
3.3 Πηγές ινών	18
3.4 Κατηγορίες προϊόντων χαρτιού.....	20
3.5 Χημική σύσταση χαρτιού.....	21
3.6 Κυτταρίνη.....	21
3.6.1 Φυσικές πηγές κυτταρίνης.....	23
3.7 Λιγνίνη	23
3.8 Ημικυτταρίνη.....	25
3.9 Σκληρά και Μαλακά ξύλα	27
3.10 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού	29
3.11 Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας.....	30
3.11.1 Μηχανική Μέθοδος (GW).....	30
3.12 Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας	35
3.12.1 Η Μέθοδος θεικών	35
3.12.2 Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT	36
3.13 Μέθοδος των θειωδών	36
4. Προσρόφηση.....	38
4.1 Ορισμός.....	38
4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση.....	39
4.3 Προσροφητικά μέσα.....	42
4.4 Κινητική του φαινομένου.....	42
4.5 Μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης	43
4.6 Ισόθερμη Freundlich.....	45
4.7 Ισόθερμη Langmuir	46
4.8 Ισόθερμη D-R (Dubinin-Radushkevish).....	48
4.9 Σύντομη αναφορά σε μελέτες της ρόφησης ιόντων από ανανεώσιμα υποστρώματα	49
5. Πειραματικό μέρος.....	53
5.1 Προσροφητικό μέσο	53
5.2 Αντιδραστήρια.....	55
5.3 Διαδικασία διεξαγωγής πειραμάτων.....	56
5.3.1 Προσδιορισμός υγρασίας ροφητικού μέσου	56

5.4 Πειραματική Διαδικασία.....	57
5.4.1 Σειρές Πειραμάτων	57
5.5 Διαχωρισμός ροφητικού μέσου από το διάλυμα Zn^{2+}	57
5.6 Προσδιορισμός τελικής συγκέντρωσης ιόντων Zn^{2+}	58
5.7 Επαναλήψεις πειραμάτων	58
6. Ανιχνευτικά πειράματα σχεδιασμού του τελικού πειραματικού συστήματος.....	59
6.1 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn από τα τοιχώματα δοχείων πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HD).....	60
6.2 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn από την οθόνη πολυαμιδίου.....	61
6.3 Διερευνητικά πειράματα εύρεσης του βέλτιστου τύπου ομογενοποίησης της χαρτόμαζας.....	61
6.4 Μελέτη εκρόφησης ιόντων Zn από μη απομελανωμένη χαρτόμαζα fluffy.....	70
6.5 Πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου	72
6.5.1 Εύρεση ισόθερμων εξισώσεων ροφήσεως βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων.....	76
6.6 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn σε χαρτόμαζα από διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 4.7, 9.7, 19, 47 mg/L για 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 24 ώρες.....	79
6.6.1 Εύρεση ισόθερμων εξισώσεων ροφήσεως των πειραματικών αποτελεσμάτων.....	86
6.6.2 Μελέτη της κινητικής του φαινομένου	89
7. Συμπεράσματα	95
Βιβλιογραφία	97

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα η οποία στοχεύει στην απορρόπηση του νερού από τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Η εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων όπως η ρόφηση με χρήση ενεργού άνθρακα, η καθίζηση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η ιονανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση και η αντίστροφη όσμωση χαρακτηρίζονται από μεγάλες αποδόσεις στην απομάκρυνση των μετάλλων ενώ παράλληλα απαιτούν υψηλό σταθερό ή/και και λειτουργικό κόστος. Παρόλα αυτά σε μεγάλους όγκους απορροής στους οποίους οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλές, η χρήση των παραπάνω μεθόδων δεν είναι αποδοτική από τεχνοοικονομική άποψη.

Το γεγονός αυτό έχει στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον σε εναλλακτικά ανανεώσιμα υλικά με δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης, βιοαποικοδόμησης και χαμηλό κόστος τα οποία έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να λειτουργήσουν ως ιοντο-εναλλάκτες και ροφητικά μέσα. Συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι φυτική βιόμαζα όπως ο φλοιός των δέντρων (π.χ. του πεύκου, οξιάς, βελανιδιάς κλπ.), το βαμβάκι, ο ευκάλυπτος και γενικότερα με λιγνινοκυτταρινούχα δομή, παρουσιάζουν ικανοποιητικές ροφητικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν και να ενισχυθούν με χημική επεξεργασία η οποία δημιουργεί νέες ενεργές ομάδες που αποτελούν δυνητικές θέσεις σχηματισμού δεσμών συναρμογής με τα βαρέα μέταλλα. ^[60]

Στην παρούσα μελέτη, διερευνήθηκε η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των ιόντων βαρέων μετάλλων (και συγκεκριμένα του ψευδαργύρου) σε βιομηχανικά απόβλητα παρουσία λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Ως κύρια πρώτη ύλη για την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων επιλέχθηκε παλαιόχαρτο (χρησιμοποιημένο χαρτί εφημερίδας) αφού είναι υλικό που βρίσκεται σε αφθονία με χαμηλό κόστος αγοράς. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι μηχανισμοί ρόφησης του εξετασθέντος βαρέος μετάλλου στα υποστρώματα, καθώς και η κινητική και η θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

2. Ψευδάργυρος και ενώσεις του ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι ένα σχετικά δραστικό μέταλλο το οποίο σχηματίζει σταθερές ενώσεις και σύμπλοκα. Λόγω του ότι δεν εντοπίζεται ελεύθερο στη φύση, ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα από ότι άλλα λιγότερο δραστικά μέταλλα όπως είναι ο χαλκός, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο άργυρος και ο μόλυβδος ^[1]. Είναι μέταλλο που βρίσκεται σε αφθονία – 25^ο σε σειρά αφθονίας, και έχει εκτιμηθεί ότι αποτελεί το 0,004 % του στερεού φλοιού της Γης ^[2].

Όπως τα περισσότερα μέταλλα, έτσι και ο ψευδάργυρος, βρίσκεται σε όλα τα φυσικά νερά και εδάφη καθώς και στην ατμόσφαιρα και είναι ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο για τη χλωρίδα και την πανίδα. Διάφορα είδη πετρωμάτων περιέχουν 20-200 mg/L Zn και τα ομαλά εδάφη των μη επιβαρυσμένων περιοχών περί τα 10-30 mg/L. Το μέσο περιεχόμενο του γαιάνθρακα σε ψευδάργυρο είναι 33 mg/L. Το θαλασσινό νερό περιέχει 1-27 μg/L και το μη μολυσμένο γλυκό νερό συνήθως λιγότερο από 10 μg/L. ^[3]

2.1 Πηγές ψευδαργύρου στα ύδατα

Ο ψευδάργυρος (και άλλα μέταλλα) που εντοπίζεται στα ύδατα της κάθε χώρας προέρχεται κυρίως από πέντε πηγές:

1. Γεωλογική διάβρωση. Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε υδατικές περιοχές πλούσιες σε μεταλλικό περιεχόμενο.

2. Βιομηχανική μεταποίηση ορυκτών και μετάλλων. Κατά τη διάρκεια της εξόρυξης των μετάλλων δημιουργούνται σωματίδια σκόνης τα οποία περιέχουν μέταλλα. Αυτά μπορούν εν μέρει να διυλιστούν από συστήματα καθαρισμού του αέρα. Έτσι, η ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς του ψευδαργύρου στα υδατικά συστήματα. Σημαντικές ποσότητες μετάλλων διαφεύγουν μέσω της χημικής επεξεργασίας αυτών (π.χ. γαλβανισμός) με τη μορφή διαλυμάτων βαρέων μετάλλων, τα οποία στη συνέχεια απελευθερώνονται χωρίς την εφαρμογή μέτρων ανάκτησης.

3. Χρήση μετάλλων και ενώσεων αυτών. Μερικά παραδείγματα της χρήσης ενώσεων του ψευδαργύρου είναι στα εντομοκτόνα αλλά και στην παραγωγή ελαστικών και πλαστικών.

4. Βαρέα μέταλλα από ανθρώπινες και ζωικές απεκκρίσεις. Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται στον ανθρώπινο και στο ζωικό οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Τα μέταλλα αυτά συγκεντρώνονται στις απεκκρίσεις και καταλήγουν τελικά στο υδατικό περιβάλλον. Ο μέσος ενήλικος άνθρωπος απεκκρίνει 7 με 20 mg ψευδαργύρου ανά ημέρα.

5. Διαρροή μετάλλων από απορρίμματα και χώρους υγειονομικής ταφής. Η συνεισφορά αυτής της πηγής στη ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα χρήζει ιδιαίτερης προσοχής. Σημαντική πηγή εισόδου στο περιβάλλον είναι τα ορυχεία. ^[2]

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου παρατηρήθηκαν σε περιοχές αποχέτευσης όξινων προϊόντων εξόρυξης όπου τα επίπεδα συγκέντρωσης ψευδαργύρου αυξάνονται κατά ένα συντελεστή της τάξης του 10^5 σε σχέση με τις βασικές πηγές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Η πηγή ιχνοστοιχείων στα υδατικά συστήματα καθορίζει την αναλογία κατανομής τους στην υγρή και στερεή φάση. Για παράδειγμα, το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων των ιχνοστοιχείων παραμένουν στη στερεή φάση προερχόμενα από τη διάβρωση πετρωμάτων, μέχρι και την τελική τους απόθεση. Ομοίως, τα σωματίδια των μετάλλων (π.χ. από μεταλλουργία) αλλά και τα προϊόντα έκπλυσης με ανόργανο και οργανικό περιεχόμενο δεν υφίστανται σχεδόν καμία μεταβολή από τη στιγμή που θα απελευθερωθούν σε ένα ποτάμι. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο χρόνο παραμονής (της τάξεως των ημερών ή εβδομάδων), ο οποίος θεωρείται πολύ μικρός για τη δημιουργία δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στο νερό και στα σωματίδια που περιέχει. ^[2]

2.2 Φυσικές ιδιότητες

Ο ψευδάργυρος είναι ένα στιλπνό, γαλαζόλευκο μέταλλο που μπορεί να πάρει πρακτικά οποιοδήποτε σχήμα με τις γνωστές τεχνικές μορφοποίησης μετάλλων όπως με έλαση, έλξη, εξώθηση κ.ά. Η εξαγωνική, πυκνή κρυσταλλική του δομή ελέγχει τη συμπεριφορά του ψευδαργύρου κατά την επεξεργασία του.

Η θερμοκρασία καθώς και οι προσμίξεις επηρεάζουν πολύ τις μηχανικές του ιδιότητες. Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι εύπλαστος σε θερμοκρασία δωματίου και δεν έχει καθορισμένο βαθμό παραμόρφωσης σε αντίθεση με τα περισσότερα δομικά μέταλλα. Ενίοτε αλλάζει σχήμα με την εφαρμογή υψηλού ηλεκτρικού φορτίου. Οι προσμίξεις του ψευδαργύρου που βρίσκεται στο εμπόριο και των κραμάτων του ρυθμίζονται με τρόπο ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. ^[4]

2.3 Χημικές ιδιότητες

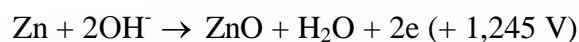
Η πιο χαρακτηριστική χημική ιδιότητα του ψευδαργύρου είναι το δυναμικό αναγωγής που αυτός εμφανίζει. Ο ψευδάργυρος, που εμφανίζει υψηλότερο δυναμικό ηλεκτροδίων από τον σίδηρο (Zn: -0,763 V, Fe(II): -0,440 V), εκτοπίζει τα ιόντα σιδήρου από τα διαλύματα και προλαμβάνει τη διάλυσή τους. Για το λόγο αυτό, ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την επικάλυψη του χάλυβα π.χ. γαλβανισμός αλλά και στις βαφές που περιέχουν ψευδάργυρο, σαν υλικό της ανόδου για την καθοδική προστασία των αγωγών καθώς επίσης και της γάστρας των πλοίων κ.ά. ^[5]

Στις μπαταρίες για παράδειγμα, η άνοδος ψευδαργύρου ακολουθεί την παρακάτω αναγωγική αντίδραση,



προκειμένου να παρέχει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα. Στις αλκαλικές μπαταρίες ψευδαργύρου, στην κάθοδο των οποίων υπάρχει διοξείδιο του μαγγανίου, χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης το υδροξείδιο του καλίου σχηματίζοντας ιόντα ψευδαργύρου ή οξείδιο του ψευδαργύρου ως ίζημα στην άνοδο:





Άλλα ηλεκτρικά κελιά συνδυάζουν τον ψευδάργυρο με οξειδία του υδραργύρου ή του αργύρου και κάποια άλλα χρησιμοποιούν ακόμα και ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Συχνά χρησιμοποιείται η σκόνη του ψευδαργύρου για την κατασκευή μπαταριών λόγω της μεγάλης της επιφάνειας επαφής.

Η ικανότητα του ψευδαργύρου να ανάγει τα ιόντα πολλών μετάλλων σε μεταλλική κατάσταση αποτελεί τη βάση για σημαντικές εφαρμογές.^[5]

2.4 Ιδιότητες των ενώσεων του ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος ανήκει στη ΙΙΒ ομάδα του περιοδικού πίνακα και παρουσιάζει σε όλες του τις ενώσεις σθένος 2+. Λόγω της σχετικά μεγάλης του ηλεκτραρνητικότητας (1,6), ο ψευδάργυρος δημιουργεί σταθερές ενώσεις. Οι δεσμοί που δημιουργεί είναι ομοιοπολικοί. Όταν αντιδρά με ηλεκτροθετικά στοιχεία ο δεσμός του είναι περισσότερο ιοντικός. Επιπλέον ο ψευδάργυρος τείνει να δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα ιόντα όπως για παράδειγμα με την αμμωνία $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, με κυανίδια $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ και με υδροξείδια $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Ο αριθμός σύνταξης είναι συνήθως τέσσερα, κάποιες φορές όμως είναι έξι και ακόμα πιο σπάνια είναι πέντε.^[6]

Ο ψευδάργυρος αντιδρώντας με οξέα σχηματίζει άλατα, αλλά επειδή είναι επαμφοτερίζων σχηματίζει και υδροξείδια του ψευδαργύρου π.χ. $[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ και $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Η τάση του ψευδαργύρου να δημιουργεί σταθερά υδροξυ-σύμπλοκα είναι επίσης πολύ σημαντική διότι μόνο λίγα άλατα του ψευδαργύρου είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Μερικά παραδείγματα είναι τα $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ και $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ τα οποία μπορούν να καταβυθιστούν κατά τη διάρκεια της εξουδετέρωσης των όξινων διαλυμάτων των αλάτων.^[6]

Οι ενώσεις του ψευδαργύρου είναι συνήθως άχρες εκτός αν το άλλο συστατικό της ένωσης π.χ. χρωμικό άλας είναι έγχρωμο. Η έλλειψη χρώματος στο φάσμα του ορατού, δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα στις ενώσεις του ψευδαργύρου αφού αυτές δεν προσδίδουν χρώμα στα επιστρώματα βαφής, τα πλαστικά, τα

ελαστικά και τα καλλυντικά. Ωστόσο, όταν διεγείρονται από διάφορες ακτινοβολίες και σε διάφορες θερμοκρασίες εκπέμπουν φωτοβολία, δηλαδή έγχρωμο φως. [6]

2.5 Υγεία, Ασφάλεια & Περιβάλλον

Οι ποσότητες των φυσικών και των ανθρωπογενών εκπομπών του ψευδαργύρου στο περιβάλλον βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο. Η διάβρωση του εδάφους είναι η κύρια πηγή φυσικών εκπομπών. Η εξόρυξη ψευδαργύρου, οι μονάδες παραγωγής ψευδαργύρου, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η διάβρωση των γαλβανισμένων κατασκευών, η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου, η απόθεση αποβλήτων και η αποτέφρωση, η χρήση λιπασμάτων ψευδαργύρου και τα εντομοκτόνα είναι οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπών. [7]

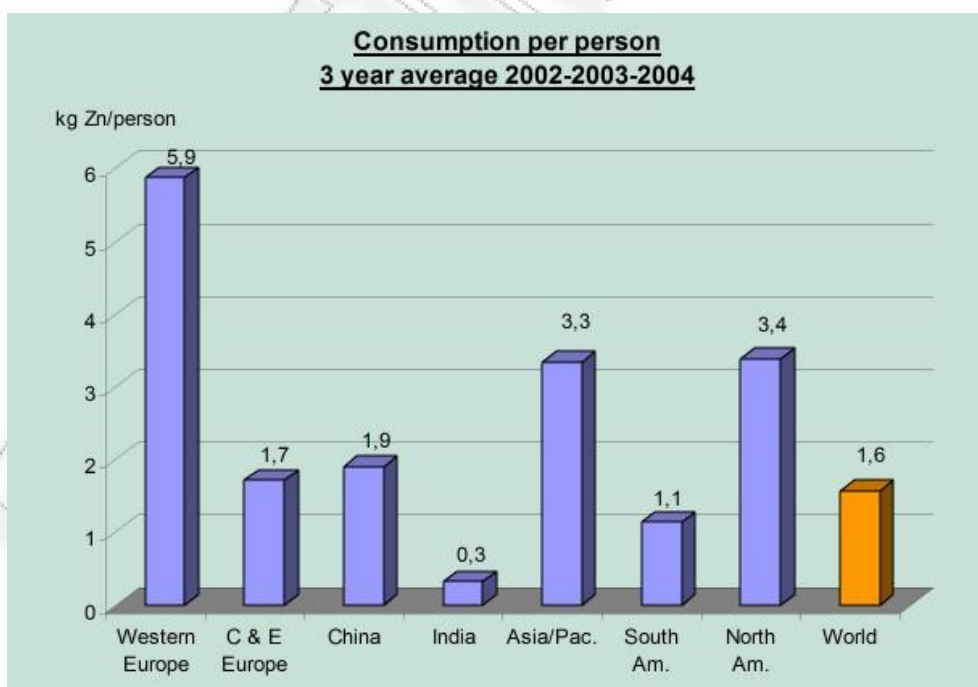
Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στον αέρα, το νερό και το έδαφος ποικίλουν ανάλογα με τη γεωλογική σύσταση και τις επιδράσεις των διαφόρων πηγών στην εκάστοτε περιοχή. Οι φυσιολογικές τιμές συγκεντρώσεων ψευδαργύρου στο γλυκό νερό είναι μικρότερες από 0,1 έως 50 $\mu\text{g/L}$, 0,002-0,1 $\mu\text{g/L}$ στο θαλασσινό νερό, 10-300 mg/kg ξηρού βάρους στο έδαφος και έως 300 ng/m^3 στον αέρα. [7]

Ο ψευδάργυρος είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο και για το λόγο αυτό μπορεί να είναι ανεπαρκής ή και τοξικός για τα φυτά και για τα ζώα. Ο ψευδάργυρος θεωρείται ανεπαρκής όταν το περιεχόμενό του στους ιστούς των φυτών είναι μικρότερο των 20 ppm. Το εύρος των φυσιολογικών τιμών είναι 25-150 ppm. Τοξική επίδραση του ψευδαργύρου έχει παρατηρηθεί στα 400 ppm, αν και η ανθεκτικότητα των φυτών ποικίλει. [7]

Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο έδαφος είτε απευθείας με τη χρήση λιπασμάτων του εμπορίου προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες ανάπτυξης των φυτών ή με τη χρήση του κατά την επεξεργασία της λυματολάσπης. Η δεύτερη οδός όμως ρυθμίζεται νομοθετικά. Αυτό συμβαίνει προκειμένου να προληφθεί η βιοσυσσώρευση των μετάλλων σε επίπεδα που θα θεωρούνταν φυτοτοξικά ή που θα αποτελούσαν κίνδυνο για τον άνθρωπο ως προς την έκθεσή του σε αυτά μέσω της εισπνοής ή της πρόσληψης τροφής. [7]

Όπως τα φυτά, έτσι και οι θαλάσσιοι οργανισμοί αλλά και αυτοί του γλυκού νερού ποικίλουν σημαντικά ως προς την απόκρισή τους στον ψευδάργυρο. Το εύρος των συγκεντρώσεων που εμφανίζουν τα είδη είναι σχετικά περιορισμένο με εξαίρεση τα οστρακοειδή που συσσωρεύουν τον ψευδάργυρο σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Το περιεχόμενο των περισσότερων θαλάσσιων οργανισμών σε ψευδάργυρο είναι 3-30 ppm. Τα οστρακοειδή περιέχουν 100-2000 ppm. ^[7]

Ο ψευδάργυρος είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για την ανθρώπινη διατροφή. Η ύπαρξή του σε πολύ μικρές ποσότητες μπορεί να οδηγήσει σε κακή υγεία, προβλήματα αναπαραγωγής και χαμηλή ικανότητα αντίστασης απέναντι στις ασθένειες. Αντίθετα, η εισαγωγή πολύ μεγάλης ποσότητας ψευδαργύρου στο ανθρώπινο σώμα μέσω της τροφής, του νερού ή συμπληρωμάτων διατροφής μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την υγεία. Τα επίπεδα ψευδαργύρου τα οποία μπορούν να προκαλέσουν αντίστροφα αποτελέσματα είναι μεγαλύτερα από τη συνιστώμενη ημερήσια δόση, η οποία είναι 15 mg/ημέρα για τους άντρες, 12 mg/ημέρα για τις γυναίκες, 10 mg/ημέρα για τα παιδιά και 5 mg/ημέρα για τα βρέφη ^[7]. Στο Διάγραμμα 2.1 απεικονίζεται η μέση τριετής κατά κεφαλήν κατανάλωση ψευδαργύρου ανά τον κόσμο. ^[8]



Διάγραμμα 2.1: Μέση τριετής κατά κεφαλήν κατανάλωση ψευδαργύρου ανά τον κόσμο [8].

2.6 Άλατα του ψευδαργύρου

Τα άλατα του ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογές στη συντήρηση της ξυλείας, την κατάλυση, τον έλεγχο της διάβρωσης στα συστήματα παραγωγής πόσιμου νερού, στο φωτογραφικό χαρτί, στην κεραμική, στα λιπάσματα, στην κλωστοϋφαντουργία, στις βαφές, στις μπαταρίες και σαν συμπληρώματα διατροφής ή φάρμακα. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος, ο θειικός ψευδάργυρος, το οξείδιο του ψευδαργύρου και ο θειούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, την ιατρική και στα νοικοκυριά. Ο θειούχος ψευδάργυρος και ο χλωριούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιούνται επίσης και ως συστατικά των ζιζανιοκτόνων.^[9]

2.7 Ιζήματα του ψευδαργύρου

Τα ιζήματα είναι ένας από τους πιο συμπυκνωμένους ταμειυτήρες ιχών μετάλλων του υδατικού περιβάλλοντος. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου (ή των άλλων μετάλλων) ποικίλει σημαντικά (διαφέρει κατά τρεις ή περισσότερες τάξεις μεγέθους).^[10]

Η σημασία των ιζημάτων στην αξιολόγηση των συνθηκών των υδατικών συστημάτων μπορεί να γίνει ευχερέστερα αντιληπτή με παραδείγματα από το περιβάλλον των λιμνών, αφού οι λίμνες γλυκού νερού υπήρξαν το κέντρο του ενδιαφέροντος για την ανάπτυξη των πολιτισμών από τα πρώτα χιόλας χρόνια της ιστορίας. Έτσι ο κίνδυνος για πιθανή μόλυνση σε αυτές τις περιοχές έγινε ακόμα πιο οξύς λόγω της αύξησης του πληθυσμού και της ανάπτυξης της βιομηχανίας.^[10]

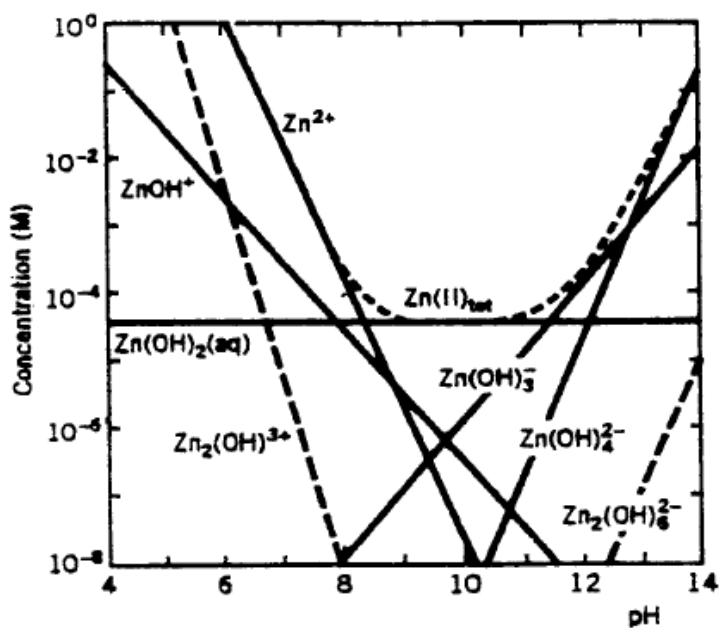
Στα φυσικά νερά, ο ψευδάργυρος μπορεί να βρεθεί σε διάφορες χημικές μορφές, όπως ένυδρα ιόντα, μεταλλικά ανόργανα σύμπλοκα, ή μεταλλικά οργανικά σύμπλοκα. Ένυδρα κατιόντα ψευδαργύρου μπορούν να υδρολυθούν σε υδροξειδία του ψευδαργύρου ή οξειδία του ψευδαργύρου.^[10]

Βαρέα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, μπορούν να απελευθερωθούν στο νερό σαν αποτέλεσμα των ακόλουθων χημικών διεργασιών του υδατικού περιβάλλοντος.

1. Αυξημένη αλμυρότητα του νερού οδηγεί σε ανταγωνιστικά φαινόμενα ανάμεσα σε διαλυμένα κατιόντα και στα προσροφημένα μεταλλικά ιόντα με αποτέλεσμα την ιονανταλλαγή.
2. Μείωση του pH που οδηγεί σε διάλυση των ανθρακικών αλάτων και των υδροξειδίων των μετάλλων, αλλά και στην εκρόφηση των μεταλλοκατιόντων. Μακροχρόνιες αλλαγές στο pH παρατηρήθηκαν σε βιομηχανοποιημένες περιοχές λόγω εκπομπών ατμοσφαιρικού SO₂ κυρίως στα νερά που είναι φτωχά σε διττανθρακικά ιόντα.
3. Μεταβολή στις συνθήκες οξειδοαναγωγής που προκαλείται από αυξημένη εισαγωγή θρεπτικών συστατικών. Η έλλειψη οξυγόνου στα ιζήματα οδηγεί σε αρχική διάλυση του ένυδρου οξειδίου του μαγγανίου που αντίστοιχα πραγματοποιείται και στο οξείδιο του σιδήρου. Υπάρχουν ενδείξεις ότι για παράδειγμα ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο απελευθερώνονται από μη οξυγονούχα ιζήματα στο νερό.
4. Αύξηση της χρήσης συνθετικών παραγόντων συμπολοκοποίησης (όπως το νιτριλοτριξικό οξύ στα απορρυπαντικά προκειμένου να αντικατασταθούν τα πολυφωσφορικά) που αυξάνει τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων στα υδατικά ιζήματα.
5. Μικροβιακή δραστηριότητα που ενισχύει την απελευθέρωση των μετάλλων με τρεις τρόπους: α) με σχηματισμό οργανικών ενώσεων ικανών να δημιουργήσουν σύμπλοκα μεταλλικά ιόντα, β) επηρεάζοντας τις φυσικές ιδιότητες και τις συνθήκες pH του εκάστοτε περιβάλλοντος και γ) με οξειδοαναγωγικές διεργασίες που καταλύονται από ένζυμα. Έτσι οι μικροοργανισμοί μπορούν να μετατρέψουν τις ανόργανες ενώσεις των μετάλλων σε οργανικά μόρια.
6. Οι τελευταίοι δύο μηχανισμοί μπορούν να ενισχυθούν περαιτέρω από φυσικά φαινόμενα (όπως π.χ. η διάβρωση) που επίσης επηρεάζουν την απελευθέρωση διαλυμάτων πλουσίων σε μέταλλα.^[2]

2.8 Υδρολυτική συμπεριφορά του ψευδαργύρου

Όταν εξετάζονται τα υδρολυτικά σύμπλοκα των κατιόντων των μετάλλων, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συσχέτιση της διαλυτότητας των σταθερών οξειδίων και υδροξειδίων του κατιόντος του μετάλλου με την σταθερότητα του πρώτου προϊόντος υδρόλυσης MOH^+ . Η συμπλοκοποίηση του μεταλλικού ιόντος σε υδρολυτικό μέσο, συχνά συνοδεύεται από το σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων τα οποία ακολουθούνται από το σχηματισμό ιζήματος. Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα 2.2 η συνολική διαλυτότητα του Zn(II) εκφράζεται λαμβάνοντας υπόψη όλες τις λογαριθμικές καμπύλες συγκεντρώσεων προκειμένου να υπολογιστεί το οριακό pH. Η ελάχιστη τιμή διαλυτότητας των υπολοίπων υδροξειδίων συνήθως βρίσκεται στην ελαφρώς αλκαλική περιοχή και συνήθως περιορίζεται από την υδατοδιαλυτότητα του αντίστοιχου M(OH)_2 . Στο Διάγραμμα 2.2, οι καμπύλες με τις διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τη συνολική διαλυτότητα του Zn(II) .^[11]



Διάγραμμα 2.2: Επίδραση της υδρόλυσης στη διαλυτότητα του $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ – Συγκέντρωση συναρτήσει του pH.^[11]

3. Χαρτόμαζα

3.1 Ορισμός του χαρτιού

Το χαρτί χρησιμοποιείται σαν μέσο γραφής και εκτύπωσης αλλά και σαν υλικό συσκευασίας. Λόγω του γεγονότος ότι το χαρτί που παράγεται με μια και μόνο αλληλουχία διεργασιών χρησιμοποιείται και για μια ποικιλία σκοπών όπως για παράδειγμα χαρτοπετσέτες, χαρτόνια, διηθητικό χαρτί, χειρουργικός εξοπλισμός, κρίνεται αναγκαίο να δοθεί ένας γενικότερος ορισμός. Έτσι το χαρτί ορίζεται βάσει της μεθόδου παραγωγής του. Είναι ένα φύλλο υλικού το οποίο αποτελείται από ένα δίκτυο φυσικών κυτταρινικών ινών οι οποίες προέρχονται από ένα υδατικό αιώρημα. Το προϊόν που λαμβάνεται είναι ένα δίκτυο αλληλοσυνδεδεμένων ινών που αποτελείται από διαδοχικά επίπεδα συνολικού πάχους 30-300 μm. Το πλάτος κάθε ίνας κυμαίνεται από 10 έως 50 μm και ένα φύλλο χαρτιού γραφής πάχους 100 μm αναμένεται να έχει πάχος 5 με 10 ίνες. ^[12]

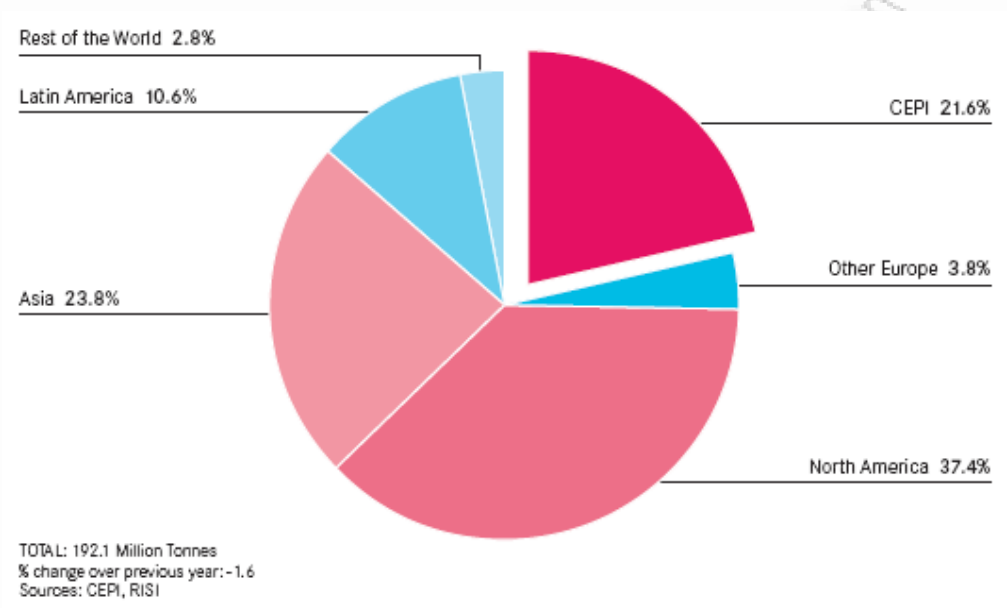
3.2. Παραγωγή και κατανάλωση

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή χαρτιού είναι περίπου 250 εκατομμύρια τόνοι και περισσότερη από τη μισή ποσότητα παράγεται στις Η.Π.Α. και στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Μόλις 1,2 εκατομμύρια τόνοι παράγονται στην Αφρική. Οι ποσότητες αυτές καταναλώνονται σχεδόν εξ ολοκλήρου στον ανεπτυγμένο κόσμο και η κατά κεφαλήν κατανάλωση χαρτιού και προϊόντων χαρτονιού ποικίλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή. ^[13]

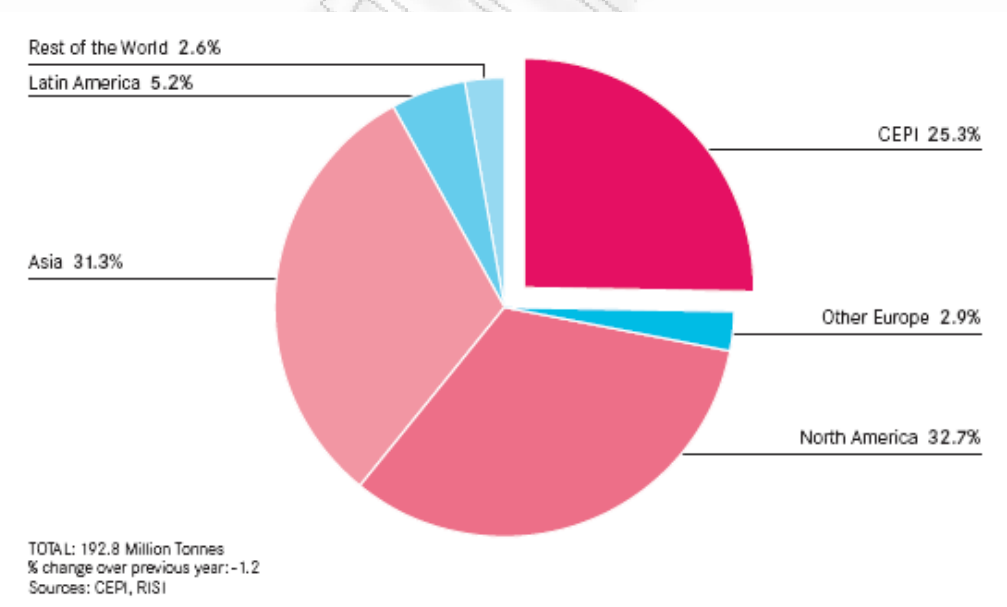
Στα σχήματα 3.1 και 3.2 παρουσιάζεται η ετήσια παραγωγή και ετήσια κατανάλωση χαρτοπολτού αντίστοιχα, ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. Τα στοιχεία έχουν ληφθεί από την CEPI (Confederation of European Paper Industry)*. Όπως παρατηρείται και στο σχήμα 3.1 το μεγαλύτερο μέρος της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από τη Β. Αμερική και ακολουθούν η Ασία και τα κράτη που απαρτίζουν τη CEPI. Αντίστοιχα στο σχήμα 3.2 παρατηρείται ότι οι χώρες

* Μέλη της CEPI είναι η Αυστρία, το Βέλγιο, η Τσεχία, η Φιλανδία, η Γαλλία, η Γερμανία, η Ουγγαρία, η Ιταλία, η Νορβηγία, η Πολωνία, η Πορτογαλία, η Ρουμανία, η Σλοβακία, η Ισπανία, η Σουηδία, η Ελβετία, η Ολλανδία και το Ηνωμένο Βασίλειο.

που παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες χαρτιού είναι και οι κύριοι καταναλωτές αυτού. [14]



Σχήμα 3.1: Ετήσια παραγωγή χαρτοπολτού ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. [14]



Σχήμα 3.2: Ετήσια κατανάλωση χαρτοπολτού ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. [14]

Εκτός από τις ίνες οι οποίες λαμβάνονται απευθείας από τα φυτά με χημική ή μηχανική επεξεργασία, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και οι ανακυκλωμένες ίνες για την παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού. ^[13]

Οι ανακυκλωμένες ίνες αποτελούν το ένα τρίτο της ακατέργαστης ύλης και η χρήση τους αυξάνεται σταθερά τα τελευταία χρόνια, αφού στην Ευρώπη η παραγωγή παρθένου χαρτιού παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Οι ποσότητες χρήσης ανακυκλωμένων ινών διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Στην Ευρώπη, όπου υπάρχει έλλειψη ινών, οι ανακυκλώσιμες ίνες αποτελούν τη μισή ακατέργαστη ποσότητα από την οποία παρασκευάζεται το χαρτί ενώ στη Β. Αμερική και τον Καναδά, όπου υπάρχει αφθονία, τα επίπεδα ανακύκλωσης είναι πολύ χαμηλότερα. Οι ανακυκλωμένες ίνες δεν εμφανίζουν την ίδια κατανομή στα προϊόντα αφού για παράδειγμα κάποιοι τύποι χαρτονιού χρησιμοποιούν 100% ανακυκλωμένο υλικό ενώ άλλα είδη χαρτιού όπως το χαρτί γραφής δεν χρησιμοποιούν καθόλου. ^[15]

3.3 Πηγές ινών

Αν και η ποσότητα των ανακυκλωμένων ινών αυξάνει, υπάρχει αβεβαιότητα για το κατά πόσο αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν πλήρως. Οι περισσότερες νεοεισαχθείσες ίνες είναι πιθανό να συνεχίζουν να προέρχονται από ξύλο αν και οι ετήσιες καλλιέργειες αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο. ^[16]

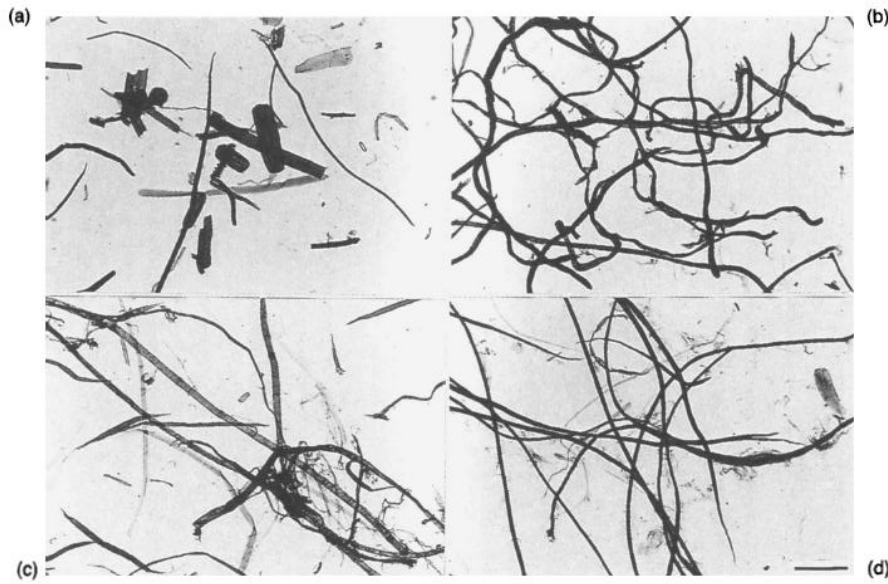
Σχεδόν το 30% του εδάφους της Γης καλύπτεται από δάση και σχεδόν το μισό από αυτό βρίσκεται υπό εμπορική εκμετάλλευση. Πάνω από 80% του ξύλου βιομηχανικής χρήσεως προέρχεται από τη Β. Αμερική, την Ευρώπη και την πρώην Σοβιετική Ένωση. Σχεδόν τα δύο τρίτα του ξύλου είναι πριονισμένο ή αποφλοιωμένο. Το χαρτί προέρχεται κυρίως από κορμούς, οι οποίοι είναι συνήθως ακατάλληλοι για πριόνισμα ή αποφλοίωση. ^[16]

Για την παραγωγή του χαρτιού χρησιμοποιούνται σκληρά ή μαλακά ξύλα τα οποία έχουν διαφορετική χημική σύσταση και μορφολογία ινών άρα προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο χαρτί. Οι ίνες των μαλακών ξύλων είναι μεγαλύτερες σε μήκος και ισχυρότερες από αυτές των σκληρών ξύλων και από αυτές προέρχεται ο κύριος όγκος από τον οποίο παρασκευάζεται το χαρτί παγκοσμίως. Ωστόσο, κατά την

παρασκευή του χαρτιού, τα σκληρά ξύλα δημιουργούν μακροσκοπικές νιφάδες ή μπλεγμένες ίνες. Έτσι το προϊόν είναι ένα φύλλο με σχετικά ανομοιογενή κατανομή μάζας με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χαμηλότερη ποιότητα στην εμφάνιση του. Για το λόγο αυτό συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται μίγματα σκληρού και μαλακού χαρτιού προκειμένου να επιτευχθεί ο βέλτιστος συνδυασμός μεταξύ αντοχής και εμφάνισης.^[16]

Οι μη ξυλώδεις ίνες, αν και το ποσοστό χρησιμοποίησής τους είναι μικρό σε σύγκριση με αυτό των ξυλωδών, έχουν εξαιρετική σημασία σε όλο τον ανεπτυγμένο κόσμο όπου η χρήση των εγχώριων ακατέργαστων πρώτων υλών μπορεί να μειώσει αισθητά το κόστος εισαγωγής ξυλοπολτού. Οι κύριες πηγές των ινών αυτών είναι το μπαμπού, το λινάρι, το καννάβι και το βαμβάκι καθώς και τα διάφορα άχυρα των αγρωστωδών όπως του σιταριού του ρυζιού και του κριθαριού. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών έναντι του ξύλου είναι ότι έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε περιοχές όπου δεν μπορούν να αναπτυχθούν δέντρα ή σε εδάφη κακής ποιότητας ή με χαμηλή βροχοπτώση. Γενικά, η ετήσια παραγωγή των εγχώριων προϊόντων σε αυτές τις περιοχές είναι μεγαλύτερη από αυτή του ξύλου. Για παράδειγμα, το άχυρο παράγεται σε ποσότητες της τάξεως των 20 τόνων ανά εκτάριο (10.000 m²), ποσότητα πολύ μεγαλύτερη από την ετήσια ανάπτυξη των περισσότερων ειδών δέντρων. Επιπλέον, τα μη ξυλώδη φυτά μπορούν να θεριστούν σχετικά σύντομα-συνήθως ένα ή δύο χρόνια μετά τη φύτευσή τους- ενώ τα δέντρα χρειάζονται δέκα με είκοσι χρόνια προκειμένου να ωριμάσουν επαρκώς.^[16]

Οι ιδιότητες που προσδίδουν στο χαρτί όλες αυτές οι ίνες διαφέρουν μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με τις ιδιότητες του ξύλου. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη διαφορετική μορφολογία και σε κάποιο βαθμό και στη διαφορετική χημεία των κυτταρικών ινών. Στην παρακάτω φωτομικρογραφία (Σχήμα 3.3) συγκρίνονται οι διάφοροι τύποι μη ξυλωδών ινών.^[16]



Σχήμα 3.3: Φωτομικρογραφία απεικόνισης μορφολογικών διαφορών των μη ξυλωδών ινών. α) άχυρου, β) βαμβακιού, γ) λινάριού, δ) κανναβιού ^[17]

3.4 Κατηγορίες προϊόντων χαρτιού

Το 40% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής χρησιμοποιείται για επικοινωνιακούς σκοπούς και πάνω από 50% για συσκευασία αλλά και ως απορροφητικό χαρτί (tissue). Η υπόλοιπη ποσότητα χρησιμοποιείται σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπως διηθητικά μέσα, σακουλάκια τσαγιού, ως μονωτικό υλικό σε μετασχηματιστές κ.ά. ^[17]

Το χαρτί ταξινομείται σε κατηγορίες ανάλογα με το βάρος του. Το απορροφητικό χαρτί ζυγίζει συνήθως 10-40 g/m², το χαρτί εφημερίδας 40-50 g/m², το χαρτί γραφής και εκτύπωσης γύρω στα 60-90 g/m² και τα χαρτόνια πάνω από 100 g/m². Λόγω της ανάγκης επίτευξης συγκεκριμένων χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος όπως για παράδειγμα απορροφητικότητα και αντοχή, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση ως προς τη χημεία αλλά και τη μέθοδο παραγωγής της κάθε κατηγορίας χαρτιού. ^[17]

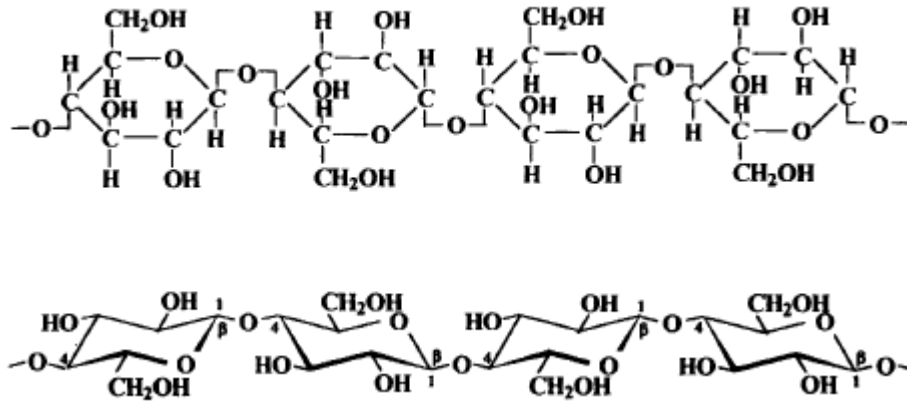
3.5 Χημική σύσταση χαρτιού

Το χαρτί λαμβάνεται από ίνες οι οποίες πριν τη μηχανική ή χημική τους επεξεργασία, βρίσκονται στα φυτικά κύτταρα. Έτσι δεν έχει καθορισμένη χημική σύσταση αλλά εξαρτάται από την πηγή από την οποία προέρχονται οι ίνες του. Τα κύτταρα των φυτών αποτελούνται κυρίως από υδατανθρακικά πολυμερή (πολυσακχαρίτες) και περιέχουν σε διάφορες αναλογίες λιγνίνη. Η λιγνίνη είναι ένα σύμπλοκο αρωματικό πολυμερές του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται ανάλογα με το βαθμό γήρανσης του φυτού-λιγνινοποίηση (lignification). Το υδατανθρακικό τμήμα του κυττάρου αποτελείται κυρίως από έναν δομικό πολυσακχαρίτη, την κυτταρίνη. Υπάρχουν επίσης και άλλοι, μη δομικής φύσεως, πολυσακχαρίτες μικρότερου μοριακού βάρους, όπως η ημικυτταρίνη, οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του χαρτιού και του χαρτοπολτού. Ο όρος ημικυτταρίνη υποδηλώνει μια σχέση με την κυτταρίνη και παλαιότερα θεωρούταν ως βιοσυνθετικός πρόδρομος της κυτταρίνης. Ωστόσο, σήμερα είναι ευρέως γνωστό ότι αυτοί οι πολυσακχαρίτες δεν εμπλέκονται στη βιοσύνθεση της κυτταρίνης αλλά είναι μια ξεχωριστή ομάδα πολυμερών με συγκεκριμένη λειτουργία στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτών. Εκτός από αυτά τα κύρια συστατικά, υπάρχουν και σχετικά μικρές ποσότητες οργανικών εκχυλίσμων ουσιών (όπως χρωστικές, ρητίνες και σάκχαρα) και ίχνη ανόργανων υλικών.^[18]

Η περιεκτικότητα των κυτταρικών ινών των φυτών σε άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο ποικίλει και εξαρτάται από το βαθμό λιγνινοποίησης. Στο ξύλο για παράδειγμα, η αναλογία είναι 50% άνθρακας, 6% υδρογόνο και 44% οξυγόνο.^[18]

3.6 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένας ομοιοπολυσακχαρίτης που περιέχει D-γλυκοπυρανόζη. Ο γλυκοζιτικός δεσμός είναι β-μορφής και η σύνδεση της κάθε μονάδας της D-γλυκόζης πραγματοποιείται με τον C₄ της άλλης (Σχήμα 3.4).^[19]



Σχήμα 3.4: Μοριακή δομή της κυτταρίνης [20]

Η εξήγηση της δομής της κυτταρίνης βασίζεται στις παρακάτω πειραματικές διαπιστώσεις:

- α) Η όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης δίνει D-γλυκόζη σαν το μόνο μονοσακχαρίτη, ενώ η υδρόλυση της μεθυλιωμένης κυτταρίνης δίνει 2,3,6-τρι-O-μεθυλο-D-γλυκόζη. Μερική υδρόλυση της κυτταρίνης παράγει κελλοβιόζη, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη β-γλυκοζιτικού δεσμού.
- β) Μελέτες με ακτίνες-X έδειξαν ότι οι μονάδες γλυκόζης βρίσκονται παράλληλα ως προς τον άξονα της ίνας. Η απόσταση των -OH ομάδων δύο γειτονικών αλυσίδων είναι παρόμοια με το δεσμό υδρογόνου, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη του δεσμού υδρογόνου μεταξύ δύο αλυσίδων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την κολλοειδή γενικά φύση της κυτταρίνης και η πολύ μικρή διαλυτότητά της, την καθιστούν μόριο με πολύ μικρή δραστικότητα.
- γ) Οι φυσικές μέθοδοι μέτρησης του μοριακού βάρους έδωσαν τιμές που ανέρχονται από 250.000 έως 1.000.000 ή και περισσότερο με αντίστοιχα τουλάχιστον 1500 μονάδων γλυκόζης ανά μόριο.
- δ) Η κυτταρίνη αποικοδομείται από ένζυμα που είναι γνωστά και ως κυττάρινάσες και που είναι εξειδικευμένα για 1β→4 γλυκοζιτικούς δεσμούς D-γλυκόζης.^[19]

3.6.1 Φυσικές πηγές κυτταρίνης

Η κυτταρίνη είναι ο σημαντικότερος σε ποσότητα πολυσακχαρίτης των φυτών. Στο βαμβάκι, οι ίνες αποτελούνται από σχεδόν καθαρή κυτταρίνη. Το ξύλο περιέχει κυτταρίνη σε ποσοστό 50%, το καννάβι περίπου 80% και τα άχυρα των δημητριακών περίπου 45%.

Η πορεία παραλαβής της κυτταρίνης από τις φυσικές πηγές της, συνήθως οδηγεί σε μερική αποικοδόμηση του μορίου της. Έτσι είναι δυνατόν να ληφθούν μόρια κυτταρίνης με μεγάλη κατανομή μοριακού μεγέθους. Ανάλογα με το ποσοστό αποικοδόμησης, οι διάφορες μορφές έχουν διαφορετικές ιδιότητες και κατατάσσονται σε διαφορετικούς τύπους π.χ. η α -κυτταρίνη που είναι αδιάλυτη σε 17,5% υδροξείδιο του νατρίου, η β -κυτταρίνη που διαλύεται σε αυτό αλλά όχι σε αραιό οξύ και η γ -κυτταρίνη που διαλύεται και στα δύο διαλύματα. ^[19]

Οι ελεύθερες υδροξυλομάδες της D-γλυκόζης είναι οι κύρια υπεύθυνες για τις αντιδράσεις της κυτταρίνης προς παραγωγή προϊόντων μεγάλης οικονομικής και βιομηχανικής σημασίας. Τα σπουδαιότερα χημικά προϊόντα είναι αιθέρες και εστέρες και χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή εκρηκτικών, υφασμάτων, πλαστικών και βερνικιών. ^[19]

3.7 Λιγνίνη

Η λιγνίνη καταλαμβάνει περίπου το 17-33% του ξηρού βάρους του ξύλου και είναι ένα σύμπλοκο αρωματικό πολυμερές. Εμφανίζει διπλή δράση αφού λειτουργεί σαν ενισχυτικός παράγοντας στη σύνθεση της δομής του ξύλου αλλά και σαν συστατικό που βοηθάει στην αντίσταση του ξύλου απέναντι στην προσβολή από μικροοργανισμούς και στη σήψη. ^[21]

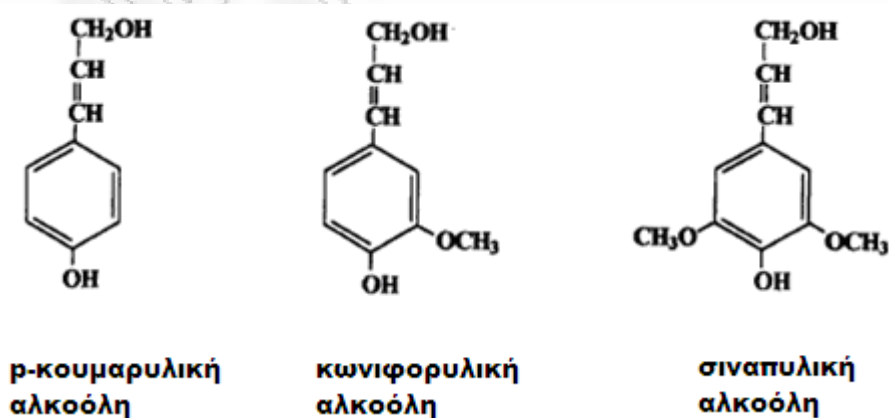
Σχεδόν όλες οι ιδιότητες της λιγνίνης είναι ανεπιθύμητες για την παρασκευή του χαρτιού. Οι μεγαλύτερες ποσότητες χαρτιού παρασκευάζονται από πολύ από τον οποίο έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα αυτής. Η λιγνίνη κάνει το χαρτί εύθραυστο και επίσης ευνοεί τη φωτοχημική οξείδωση δηλαδή δημιουργεί έγχρωμα

παραπροϊόντα που οδηγούν σε κιτρίνισμα και αποχρωματισμό με συνηθέστερο παράδειγμα το χαρτί εφημερίδας. [22]

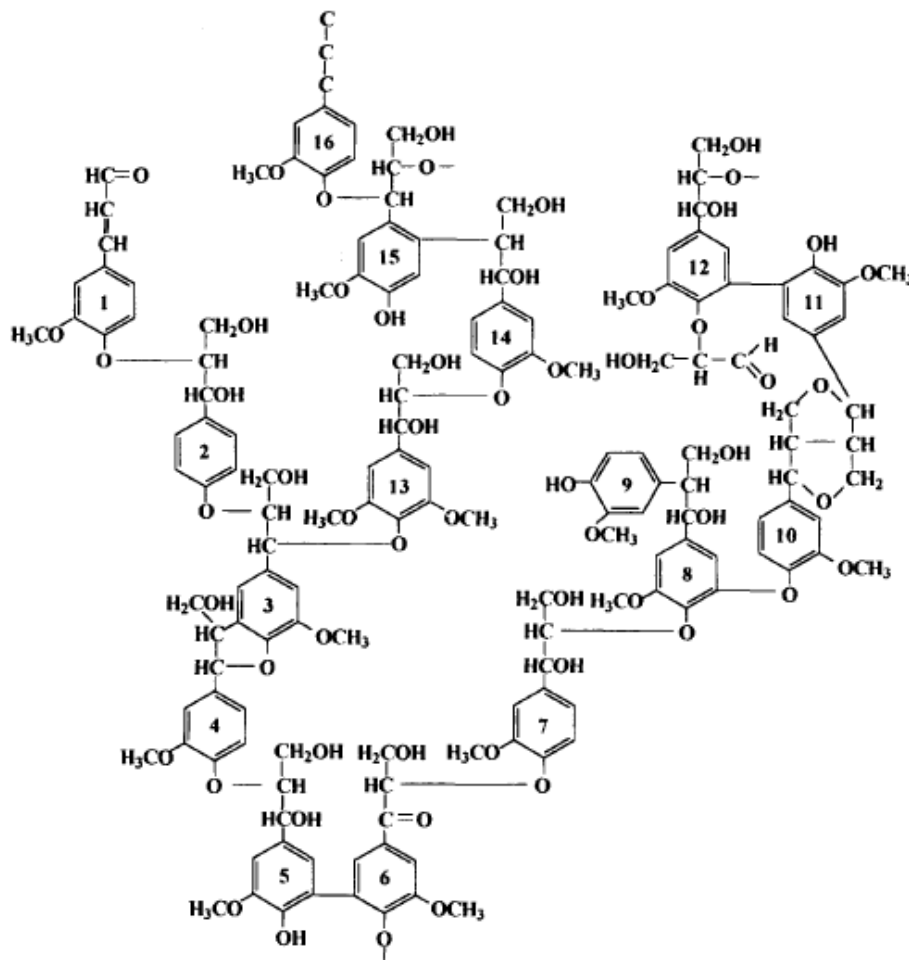
Η απομάκρυνση της λιγνίνης από τη φυτική ύλη απελευθερώνει τις ίνες του φυτού και τις μετατρέπει σε χαρτόμαζα. Όπως παρατήρησε ο Freudenberg, η λιγνίνη παίζει το ρόλο που παίζει το μετόν σε μια κατασκευή οπλισμένου σκυροδέματος: Οι ίνες της κυτταρίνης συμπεριφέρονται όπως ο σιδερένιος οπλισμός, δίνουν δηλαδή την αντοχή σε κάμψη, ενώ η λιγνίνη κρατά τον οπλισμό ακίνητο στη θέση του και δίνει την αντοχή σε θλίψη. Έχει βρεθεί ότι η αντοχή του ξύλου σε θλίψη είναι ανάλογη της περιεκτικότητάς του σε λιγνίνη. [23]

Αν και δεν μπορεί να δοθεί μια λεπτομερής δομή της λιγνίνης, παρόλα αυτά υπάρχουν πολλές πληροφορίες για το συγκεκριμένο μόριο. Η λιγνίνη φαίνεται να είναι ένα πολυμερές της *p*-κουμαρυλικής αλκοόλης ή 3,5-μεθοξυλιωμένων παραγώγων της κωνιφερυλικής αλκοόλης και της σιναπυλικής αλκοόλης (Σχήμα 3.5). [24]

Το ποσοστό συμμετοχής αυτών των μονομερών στο μακρομόριο της λιγνίνης διαφέρει ανάλογα με την πηγή λιγνίνης. Από μελέτες που έγιναν, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η δυσκολία στην αποτύπωση της δομής της λιγνίνης οφείλεται στα πολλά είδη δεσμών που αυτή περιέχει. Οι δεσμοί αυτοί είναι είτε δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είτε άνθρακα-οξυγόνου-άνθρακα (αιθερικοί) και μπορούν να περιλαμβάνουν τόσο τους αρωματικούς δακτυλίους όσο και τα τρία άτομα άνθρακα στην πλευρική αλυσίδα. [24]



Σχήμα 3.5: Τα τρία επαναλαμβανόμενα μονομερή της λιγνίνης. [24]



Σχήμα 3.6: Τμηματική δομή της λυγνίνης [25]

3.8 Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη είναι ο δεύτερος πιο συνηθισμένος πολυσακχαρίτης στη φύση και αποτελεί το 20-35% της λυγνινοκυτταρικής βιομάζας. Τα τελευταία έτη, η βιομετατροπή της ημικυτταρίνης έχει δημιουργήσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω του ότι βρίσκει εφαρμογή σε αγρο-βιομηχανικές διεργασίες όπως είναι η μετατροπή της ημικυτταρινικής βιομάζας σε καύσιμα και χημικά, η βελτίωση των ζωοτροφών, ο καθαρισμός των χυμών και η βελτίωση της ποιότητας της μύρας. Τα ένζυμα που συντελούν στη διάσπαση της ημικυτταρίνης χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χαρτιού λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν ως προς τη λεύκανση του χαρτιού αφού

μειώνουν την κατανάλωση του χλωρίου το οποίο δεν είναι φιλικό προς το περιβάλλον. ^[26]

Η ημικυτταρίνη αποτελείται από γραμμικά και συχνά διακλαδισμένα πολυμερή αρκετά μικρότερου βαθμού πολυμερισμού από την κυτταρίνη (για την ημικυτταρίνη του αχύρου αναφέρονται μέσοι βαθμοί πολυμερισμού της τάξεως του 40). Ουσιαστικά πρόκειται για συμπολυμερή, που σαν δομικούς λίθους μπορούν να έχουν τους ανυδρίτες της ξυλόζης, της αραβινόζης, της γαλακτόζης, της μανόζης καθώς και τα ουρονικά οξέα. ^[27]

Ειδικότερα, οι ημικυτταρίνες είναι μια ομάδα μη δομικών, ετερογενών πολυσακχαριτών, χαμηλού μοριακού βάρους, οι οποίοι δεν σχετίζονται με την κυτταρίνη και βιοσυντίθενται με διαφορετικό τρόπο από αυτή. Υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες για τις λειτουργίες που επιτελούν στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτών και επίσης το μοριακό τους βάρος είναι πολύ μικρό ώστε να θεωρηθούν ως δομικά συστατικά (ο βαθμός πολυμερισμού τους είναι 150-200). Σύμφωνα με μια θεωρία, υπάρχει περίπτωση να λειτουργούν σαν μεταφορείς μορίων νερού. Περιέχουν κυρίως τους πολυσακχαρίτες των εξοζών D-γλυκοπυρανόζη, D-μανοπυρανόζη και D-γαλακτοπυρανόζη και στις πεντόζες D-ξυλοπυρανόζη και L-αραβινοφουρανόζη. Επιπλέον εμπεριέχουν μικρότερες ποσότητες D-γλυκουρονικού και d-γαλακτουρονικού οξέως και 4-O-μεθυλιωμένων παραγώγων και οι μονοσακχαριτικές ομάδες είναι μερικώς ακετυλιωμένες. Σημαντική ποσότητα ημικυτταρίνης παραμένει στον πολτό ακόμα και μετά τη χημική αφαίρεση της λιγνίνης. ^[28]

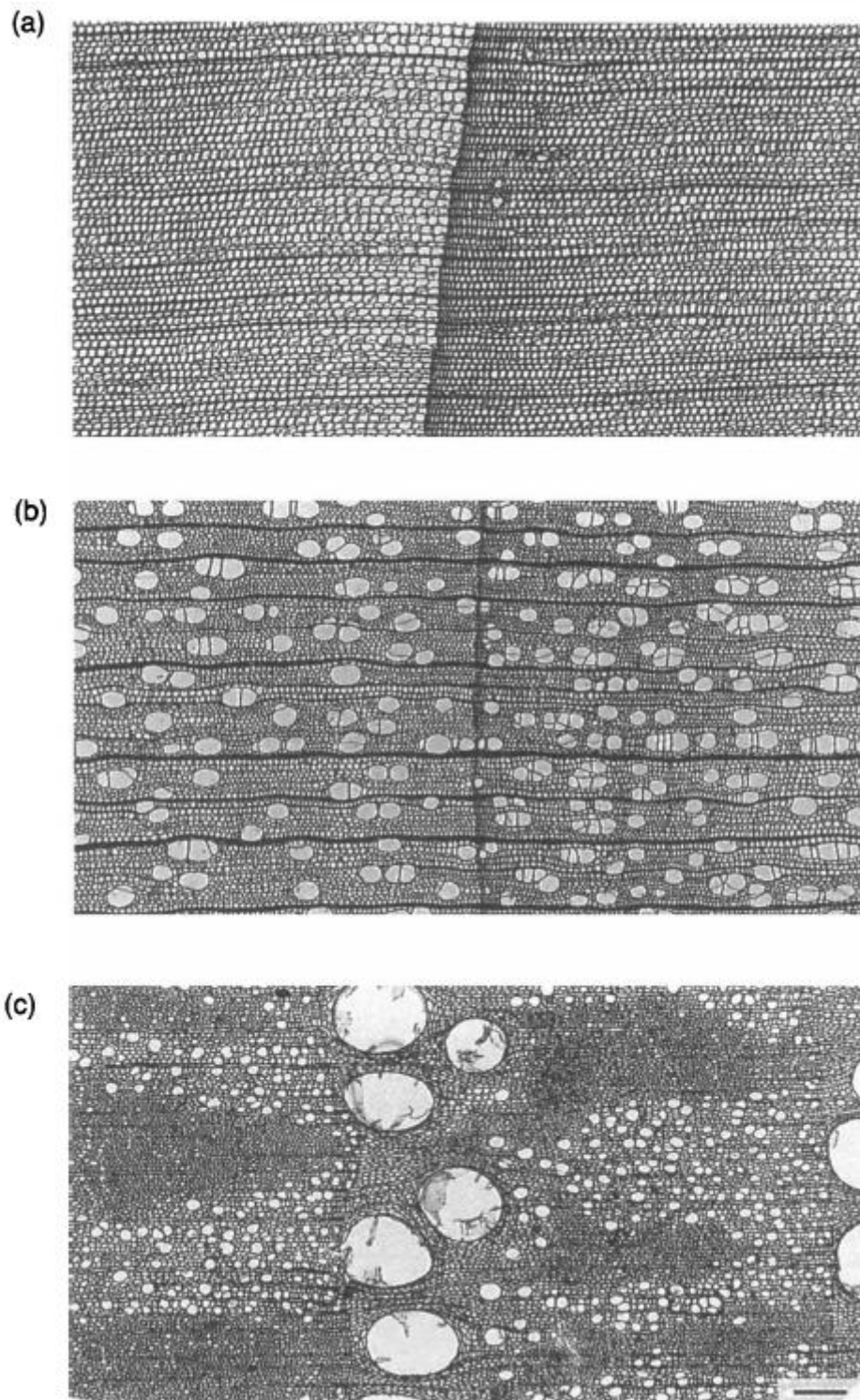
Η σύσταση και ο μέσος βαθμός πολυμερισμού της ημικυτταρίνης επηρεάζεται αποφασιστικά από την ποικιλία του φυτού από το οποίο προέρχεται. Αντίθετα, στην περίπτωση της κυτταρίνης το γεγονός αυτό δεν παρατηρείται σε τόση ένταση. Η κυτταρίνη έχει μεγάλη αντοχή σε προσβολές από ένζυμα, μικροοργανισμούς, διαλύτες, οξέα και βάσεις. Αντίθετα, η ημικυτταρίνη έχει μικρή αντοχή απέναντι στις παραπάνω προσβολές. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα ουρονικά οξέα που περιέχονται στην ημικυτταρίνη και η παραμονή σημαντικής ποσότητας ημικυτταρίνης στη χαρτόμαζα μπορεί να προσδώσουν ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες στο χαρτί. ^[28]

3.9 Σκληρά και Μαλακά ξύλα

Οι όροι σκληρά και μαλακά ξύλα δεν είναι σαφώς καθορισμένοι και δεν εξηγούν τις φυσικές ιδιότητες της ξυλείας. Κάποια σκληρά ξύλα μπορεί να είναι σχετικά μαλακά και αντιστρόφως. Ο σωστός ορισμός προέρχεται από τη βοτανολογία. Τα γυμνόσπερμα (μαλακά ξύλα) είναι είδη, των οποίων ο καρπός είναι εκτεθειμένος και τα οποία είναι εξελικτικά παλαιότερα άρα και απλούστερα στη δομή από τα αγγειόσπερμα (σκληρά ξύλα) των οποίων οι καρποί είναι έγκλειστοι. Οι όροι κωνοφόρα (μαλακά ξύλα, γυμνόσπερμα) και πλατύφυλλα (σκληρά ξύλα, αγγειόσπερμα) χρησιμοποιούνται επίσης, αλλά σαν πιο ακριβείς βοτανολογικοί ορισμοί. ^[29]

Τα σκληρά ξύλα περιέχουν πόρους και αγγεία που βρίσκονται ανάμεσα στις ίνες και στα κύτταρα του παρεγχύματος. Η περιεκτικότητά τους σε κυτταρίνη είναι 40-50% ενώ της λιγνίνης είναι 15-20% και σε ημικυτταρίνη 25-35%. Τα μαλακά ξύλα αποτελούνται από επικαλυπτόμενα αγγεία (tracheids) που συνδέονται με κοιλώματα και κύτταρα του παρεγχύματος και καμιά φορά με αγγεία μεταφοράς ρητίνης. Στα μαλακά ξύλα η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη είναι 45-50%, σε ημικυτταρίνη 15-25% και σε λιγνίνη 25-30%. Τα μαλακά ξύλα περιέχουν διαφορετικούς τύπους λιγνίνης, ημικυτταρίνης (με κοινό συστατικό τη μανόζη) και εκχυλίσμων συστατικών (διαφορετικά τερπένια, λιπαρά οξέα, κ.ά.). ^{[30] [31] [32]}

Στα μαλακά ξύλα ανήκουν το πεύκο, το έλατο, το κυπαρίσσι κ.ά. Στα σκληρά ξύλα ανήκουν η λεύκα, η οξιά, η σημύδα, ο ευκάλυπτος κ.ά. Τα σκληρά ξύλα περιέχουν σε σύγκριση με τα μαλακά ξύλα λιγότερη λιγνίνη και περισσότερη ημικυτταρίνη. Επίσης παρουσιάζουν σε σύγκριση με τα μαλακά μεγαλύτερη συγκέντρωση λιγνίνης στη διακυτταρική συγκολλητική μεμβράνη (λαμέλλα) και μικρότερη συγκέντρωση λιγνίνης στα κυτταρικά τοιχώματα. Έτσι κατά την παραγωγή χαρτόμαζας ανταποκρίνονται ευκολότερα στη χημική τους επεξεργασία που αποσκοπεί στη διαλυτοποίηση της λιγνίνης. ^[33] Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται τα ανατομικά χαρακτηριστικά των μαλακών και σκληρών ξύλων.



Σχήμα 3.7: Ανατομικά χαρακτηριστικά των μαλακών και σκληρών ξύλων. α) πεύκο (μαλακό ξύλο), β) σημύδα (σκληρό ξύλο με διάχυτους πόρους) και γ) δρυς (σκληρό ξύλο με δακτυλιοειδείς πόρους)

Κλίμακα: $200 \mu\text{m}$ ^[34]

3.10 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού

Κατά την παραγωγή του χαρτιού επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης από την ομοαξονική διάταξή τους μέσα στη φυτική ύλη και η διευθέτησή τους σε επίπεδο. Η απελευθέρωση αυτή επιτυγχάνεται με μηχανική ή χημική διάσπαση και μερική ή ολική απομάκρυνση κυρίως της λιγνίνης και εν μέρει και της ημικυτταρίνης. Οι πολυμερείς αυτές ενώσεις δρουν σαν συγκολλητικές ύλες που συγκρατούν τις ίνες της κυτταρίνης στην αρχική ομοαξονική τους διάταξη. ^[35]

Οι ίνες της κυτταρίνης αποτελούνται από θυσάνους ομοαξονικών ινιδίων, είναι εύκαμπτες και έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό (όπως ακριβώς οι ίνες του βαμβακιού που αποτελούνται από καθαρή κυτταρίνη). Οι ίνες της κυτταρίνης που έχουν διασκορπιστεί σε νερό, έχουν την ιδιότητα να συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους κατά την απομάκρυνση του νερού και την ξήρανσή τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο μεγάλο πλήθος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών των ινών. Αυτό το φαινόμενο είναι πλήρως αντιστρεπτό. Με την προσθήκη του νερού, τα μόριά του παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και οι δεσμοί υδρογόνου αίρονται. (Στο γεγονός αυτό οφείλεται η μεγάλη ελάττωση της μηχανικής αντοχής του χαρτιού όταν βρέχει). Έτσι, όταν το χαρτί προστεθεί σε μεγάλη ποσότητα νερού και ανακατευτεί ισχυρά οι ίνες της κυτταρίνης απελευθερώνονται και πάλι. Για το λόγο αυτό είναι θεωρητικά τουλάχιστον δυνατή επ' άπειρον η ανακύκλωση του χαρτιού και η επαναχρησιμοποίηση του. ^[35]

Σαν χαρτόμαζα χαρακτηρίζεται μια μάζα από σχετικά καθαρές, απελευθερωμένες ίνες κυτταρίνης με τυχαία διευθέτηση και με μικρό ποσοστό υγρασίας. Σαν χαρτί χαρακτηρίζεται το προϊόν του μετασχηματισμού της χαρτόμαζας σε φύλλο με ή χωρίς την ενίσχυση των μηχανικών αντοχών της από πρόσθετα συστατικά. ^[35]

Η μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας εξαρτάται από τις διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης (κυρίως από το λόγο του μήκους προς τη διάμετρο), καθώς και από την ένταση των δεσμών υδρογόνου και το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης. Η ένταση των δεσμών υδρογόνου αυξάνει όσο αυξάνει η επιφάνεια των ινών της κυτταρίνης (με τη μετατροπή των θυσάνων των ινών σε λεπτότερα ινίδια) και όσο αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης

της λιγνίνης και κατά δεύτερο λόγο της ημικυτταρίνης. Όταν όμως εκτός της λιγνίνης απομακρυνθούν σε σημαντικό ποσοστό και οι ημικυτταρίνες, τότε η μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας μειώνεται. ^[35]

Με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης είναι ουσιαστικά μηδενικό, ενώ η μετατροπή των ινών σε λεπτά ινίδια περιορισμένη. Έτσι, η επιφάνεια των ινών δεν αυξάνεται πολύ, ενώ το μήκος τους συχνά είναι μειωμένο εξαιτίας της μηχανικής τους καταπόνησης κατά την τριβή. Για τους λόγους αυτούς η μηχανική χαρτόμαζα έχει συγκριτικά μικρή μηχανική αντοχή και (κατά τη μετατροπή της σε χαρτί) πρέπει να αναμιγνύεται για ενίσχυση των αντοχών της με χημική χαρτόμαζα. Αντίθετα, οι χημικές μέθοδοι παραγωγής χαρτόμαζας έχουν σαν αποτέλεσμα την πλήρη σχεδόν απομάκρυνση της λιγνίνης και τη μερική της ημικυτταρίνης χωρίς σημαντική μηχανική καταπόνηση των ινών της κυτταρίνης. Για τους λόγους αυτούς οι χημικές χαρτόμαζες παρουσιάζουν συγκριτικά μεγάλη μηχανική αντοχή. ^[35]

3.11 Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας

3.11.1 Μηχανική Μέθοδος (GW)

Σύμφωνα με την κλασσική μέθοδο, η παραγωγή της μηχανικής χαρτόμαζας γίνεται με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της μηχανικής ινοποίησης της φυτικής ύλης για την παραγωγή ινοσανίδων. Η μηχανική ινοποίηση του ξύλου γίνεται με συμπίεση των ξεφλουδισμένων κορμών πάνω σε κυλίνδρους που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα. Οι κορμοί τοποθετούνται και συμπιέζονται πάνω στην επιφάνεια των κυλίνδρων, έτσι ώστε ο άξονας του κάθε κορμού να είναι παράλληλος προς τον άξονα περιστροφής του κυλίνδρου. Οι κύλινδροι κατασκευάζονται από SiC, ή Al₂O₃ που συγκρατούνται από μια υαλοποιημένη συγκολλητική ύλη. Το ύψος των ανωμαλιών του κυλίνδρου (ή το μέγεθος των τεμαχιδίων του SiC και του Al₂O₃) καθορίζει το πόσο χονδρές θα είναι οι ίνες του ξύλου που θα ελευθερωθούν. Επίσης, οι παραγόμενες ίνες γίνονται χονδρότερες όσο αυξάνει η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου ή η πίεση που ωθεί τους κορμούς πάνω σε αυτόν. Για τις σχετικά χονδρές ίνες των ινοσανίδων χρησιμοποιούνται κύλινδροι με μεγαλύτερες ανωμαλίες, ενώ για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας οι ανωμαλίες είναι πολύ μικρές. Η κίνηση του

κυλίνδρου απαιτεί μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, η μάζα των κορμών καθώς και η επιφάνεια των κυλίνδρων ψύχονται συνεχώς με μεγάλη ποσότητα νερού, γιατί διαφορετικά από την τριβή αναπτύσσονται τόσο υψηλές θερμοκρασίες που οι κορμοί θα έπαιρναν φωτιά. Το νερό επίσης απομακρύνει από τον κύλινδρο και παρασύρει τις απελευθερωμένες ίνες προς το επόμενο στάδιο κατεργασίας. Επιδιώκεται δηλαδή η απελευθέρωση των ινών με μηχανικό τρόπο. Οπωσδήποτε όμως επιδιώκεται η παραγωγή ινών με χαρακτηριστικά κατάλληλα όχι για την παραγωγή ινών, αλλά χαρτιού. Έτσι οι ίνες πρέπει να είναι λεπτότερες και να έχουν υποστεί μεγαλύτερο βαθμό κατεργασίας. Για το λόγο αυτό, η ταχύτητα και οι επιφανειακές ανωμαλίες των περιστρεφόμενων κυλίνδρων είναι μικρότερες, όπως μικρότερη είναι και η δύναμη με την οποία οι κορμοί πιέζονται πάνω στους περιστρεφόμενους κυλίνδρους. Επίσης, η ψύξη πρέπει να είναι περισσότερο αποτελεσματική, γιατί η υπερθέρμανση του ξύλου μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή χαρτόμαζας κατώτερης ποιότητας από πλευράς χρώματος και μηχανικών αντοχών.

[36]

Έτσι οι κορμοί τρίβονται πάνω σε περιστρεφόμενο κύλινδρο που έχει σχετικά λεία επιφάνεια και στρέφονται με ταχύτητα 200 στροφών ανά λεπτό. Η πίεση των κορμών πάνω στον κύλινδρο και η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία διατηρούνται σε σχετικά χαμηλές τιμές. Χρησιμοποιούνται συνήθως οι κορμοί κωνοφόρων δέντρων, γιατί το ξύλο των φυλλοβόλων έχει κυτταρινικές ίνες μικρότερου μήκους που οδηγούν στην παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας με πολύ χαμηλές μηχανικές αντοχές.

[36]

Μηχανική χαρτόμαζα μπορεί να γίνει όχι μόνο από τους ξεφλουδισμένους κορμούς αλλά και από κατατεμαχισμένα ραβδάκια ξύλου. Στην περίπτωση αυτή, οι κυτταρινικές ίνες απελευθερώνονται με τη βοήθεια ειδικών μηχανημάτων που είναι γνωστά σαν “disc refiners”. Τα μηχανήματα αυτά αποτελούνται από ένα ακίνητο και ένα περιστρεφόμενο δίσκο που απέχουν λίγο μεταξύ τους. Οι επιφάνειες των δίσκων έχουν ακτινικές ραβδώσεις. Τα ραβδάκια του ξύλου τροφοδοτούνται στο κέντρο των δίσκων και κατά την κίνησή τους προς την περιφέρεια διασπώνται σε ελεύθερες ίνες. Η μηχανική χαρτόμαζα που παράγεται έτσι απαιτεί ελαφρά ψηλότερα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας από ότι αυτή που παράγεται με τη βοήθεια των περιστρεφόμενων κυλίνδρων. Το κλειστό όμως σύστημα των δίσκων επιτρέπει την

ταυτόχρονη θερμική ή χημική κατεργασία της παραγόμενης μηχανικής χαρτόμαζας.
[36]

Ένας σημερινός κύλινδρος που τρίβει τα ξύλα για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας καταναλίσκει συνήθως 10.000 hp ηλεκτρικής ενέργειας και κατεργάζεται έως 120.000 τόνους ξύλου την ημέρα με απόδοση σε μηχανική χαρτόμαζα 99-100%. Η μηχανική μέθοδος παραγωγής χαρτόμαζας έχει κόστος παραγωγής σημαντικά μικρότερο από ότι οι χημικές μέθοδοι. Παρουσιάζει όμως μεγάλη κατανάλωση σε ηλεκτρική ενέργεια, από 1300 μέχρι 1600 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Γι' αυτό το λόγο η μηχανική μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε χώρες που έχουν εκτός από τα δάση, άφθονη και φθηνή ηλεκτρική ενέργεια, όπως η Σουηδία. [36]

Η μηχανική χαρτόμαζα (γνωστή και σαν ξυλοπολτός) έχει σε σύγκριση με τις χημικές χαρτόμαζες (αυτές δηλαδή που παράγονται από τη φυτική ύλη με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας) μικρή μηχανική αντοχή. (Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι ουσιαστικά είναι ένα μίγμα που αποτελείται από ελεύθερες ίνες, θυσάνους ινών, ινίδια και κομμάτια ινών που περιέχουν όλα τα συστατικά του αρχικού ξύλου). Έτσι το χαρτί που παράγεται από αυτήν, έχει πολύ μικρή μηχανική αντοχή. Επίσης κιτρινίζει και χάνει τη μηχανική αντοχή του με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, το κυριότερο πλεονέκτημά του, εκτός από το μικρότερο κόστος, είναι ότι έχει εξαιρετική συμπεριφορά κατά την εκτύπωση. [36]

Για τους παραπάνω λόγους, η μηχανική χαρτόμαζα χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα ενισχυμένη με χημική χαρτόμαζα στην παραγωγή φθηνού χαρτιού που συνήθως θα χρησιμοποιηθεί για μικρό και μόνο χρονικό διάστημα.

Το δημοσιογραφικό χαρτί περιέχει 80-70% μηχανική χαρτόμαζα και το υπόλοιπο είναι κυρίως χαρτόμαζα θειωδών με μικρότερα ποσά χαρτόμαζας Kraft. Οι τηλεφωνικοί κατάλογοι, τα περιοδικά και τα ανάλογα έντυπα περιέχουν από 30 έως 70% μηχανική χαρτόμαζα. [36]

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα της παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας (μικρό κόστος, πλήρης αξιοποίηση της φυτικής ύλης, μηδενική ρύπανση του περιβάλλοντος) με μια αύξηση της μηχανικής αντοχής του προϊόντος. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που συνδυάζουν τη μηχανική με τη θερμική και τη χημική κατεργασία. Οι κατεργασίες αυτές γίνονται σχεδόν πάντα στα

κλειστά δοχεία της μηχανικής κατεργασίας με “disc refiners” που επιτρέπουν την παροχή ατμού και χημικών αντιδραστηρίων. Οι κυριότερες από τις μεθόδους αυτές είναι:

- Η υπό πίεση μηχανική μέθοδος (P.G.W.P.): Είναι μια αρκετά παλαιά μέθοδος που από το 1979 έχει ξαναέρθει στην επικαιρότητα από σκανδιναβικές κυρίως εταιρείες. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την κλασική μέθοδο στο ότι η τριβή των ξεφλουδισμένων κορμών με τους περιστρεφόμενους κυλίνδρους γίνεται σε κλειστό χώρο και κάτω από πίεση 2 έως 3 atm. Η πίεση αυτή δημιουργείται από πεπιεσμένο αέρα που εισάγεται στον κλειστό χώρο, καθώς και από ατμό που παράγεται από το νερό που ψύχει τις επιφάνειες τριβής. Η λειτουργία υπό πίεση επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυλίνδρων πάνω από τη θερμοκρασία των 100 °C (όπου κανονικά βράζει το νερό ψύξης). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η λιγνίνη παρουσιάζει κάποια θερμοπλαστική συμπεριφορά και μαλακώνει, επιτρέποντας την αποκόλληση χωρίς έντονη καταπόνηση σχετικά μεγάλων και ακέραιων ινών. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα είναι πιο μαλακή και έχει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από αυτή της G.W. Σε σύγκριση με την T.M.P. έχει μικρότερη μηχανική αντοχή αλλά καλύτερη ικανότητα ανάκλασης του φωτός και απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή επιτρέπει τη χρήση της χαρτόμαζας αυτής στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων, περιοδικών, τηλεφωνικών καταλόγων κ.ά. μετά την ανάμιξή της με μικρότερη ποσότητα χημικής χαρτόμαζας. Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι ίδιες ή λίγο μεγαλύτερες από αυτές της G.W. δηλαδή 1400 έως 1600 KWh ανά τόνο παραγόμενης χαρτόμαζας.^[37]
- Η θερμομηχανική μέθοδος (T.M.P.): Σε αυτήν τα ραβδάκια του ξύλου υφίστανται μια προκατεργασία με ατμό σε πίεση 2,8 atm για 2 έως 4 λεπτά και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στους δίσκους που έχουν τροποποιηθεί ώστε να λειτουργούν σε αυξημένη πίεση. Οι απαιτήσεις της θερμομηχανικής μεθόδου σε ενέργεια είναι μεγαλύτερες από εκείνες της κλασικής μηχανικής μεθόδου και κυμαίνονται από 1900 μέχρι 2900 KWh ανά τόνο μηχανικής χαρτόμαζας. Το μειονέκτημα αυτό αποτρέπει την υιοθέτηση της μεθόδου σε όλες σχεδόν τις χώρες της Δ. Ευρώπης, εκτός από τις Σκανδιναβικές. Το κύριο πλεονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η χαρτόμαζα που παράγει έχει-σε σύγκριση με τη μηχανική χαρτόμαζα-αυξημένη

μηχανική αντοχή, συνήθως 50% μεγαλύτερη. Έτσι, η χαρτόμαζα αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων χωρίς να χρειάζεται να ενισχυθεί με προσθήκη της ανθεκτικότερης και ακριβότερης χημικής χαρτόμαζας. Σημαντικό μειονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει μικρότερη ανακλαστική ικανότητα του φωτός από ότι η μηχανική χαρτόμαζα. Το γεγονός αυτό περιορίζει συχνά τις δυνατότητες χρήσης της χαρτόμαζας αυτής, γιατί συνήθως ο καταναλωτής συνδέει σε πολλές περιπτώσεις το ανοιχτό χρώμα του χαρτιού με την καθαρότητά του. Κατάλληλη πρώτη ύλη για την T.M.P. είναι, όπως και για την G.W., το ξύλο από αειθαλή δέντρα και ιδιαίτερα από έλατο. Το ξύλο από τα φυλλοβόλα δέντρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μεθόδους όπως η C.T.M.P. που συνδυάζουν τη μηχανική με μια ήπια χημική επεξεργασία. [38]

- Η Χημικοθερμομηχανική μέθοδος C.T.M.P.: Επιτρέπει την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας από το ξύλο τόσο των αειθαλών όσο και των φυλλοβόλων δέντρων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη χημική κατεργασία με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας με δίσκους. Η χημική κατεργασία μπορεί να προηγηθεί ή και να γίνει ταυτόχρονα με τη μηχανική κατεργασία με δίσκους. Τα χημικά αντιδραστήρια (συνήθως NaOH, Na₂SO₃, ή NaOH και ανθρακινόνη) χρησιμοποιούνται σε μικρή αναλογία, 1 έως 2% και για μικρό χρονικό διάστημα, 3 με 10 λεπτά σε θερμοκρασίες 135 με 170 °C. Η χημική κατεργασία επιτυγχάνει τη διαλυτοποίηση μέρους της λινίνης και επιτρέπει την ευκολότερη ελευθέρωση των ινών. Έτσι, η χημικοθερμομηχανική μέθοδος έχει μικρότερη απόδοση σε χαρτόμαζα (85-95%) σε σύγκριση με τις άλλες μηχανικές μεθόδους (που έχουν απόδοση 99-100%) αλλά και μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται από 1450 έως 2000 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Η χαρτόμαζα που παράγεται με τη μέθοδο αυτή έχει λευκότητα μικρότερη της κοινής μηχανικής χαρτόμαζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (χωρίς ενίσχυση με χημική χαρτόμαζα), χαρτιών υγείας (που όμως θα μειονεκτούν ως προς τη λευκότητα σε σχέση με τη χαρτόμαζα θειωδών), χάρτινων δοχείων συσκευασίας φρέσκου γάλακτος κ.ά. [39]

3.12 Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας

3.12.1 Η Μέθοδος Θεικών

Η μέθοδος αυτή είναι η φθηνότερη και η περισσότερο διαδεδομένη από τις χημικές μεθόδους. Παράγει χαρτόμαζα πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής, που όμως έχει σκούρο καφέ-λαδί χρώμα και απόδοση μόνο 48%. Επίσης η λεύκανση της παραγόμενης χαρτόμαζας είναι δύσκολη και η λειτουργία των εργοστασίων KRAFT προκαλεί συχνά σοβαρά προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας από δύσσομα αέρια. Ακόμα, το οικονομικό μέγεθος των εργοστασίων αυτών είναι μεγάλο, γεγονός που επιβάλλει την επένδυση πολύ μεγάλου κεφαλαίου.^[40]

Η μέθοδος KRAFT προσαρμόζεται εύκολα και μπορεί να χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη μαλακά ή σκληρά ξύλα, ακόμα και αυτά που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ρητινικών συστατικών, καθώς και άλλα μη ξυλώδη φυτικά υλικά. Από την αλεύκαστη χαρτόμαζα KRAFT (κυρίως από μαλακά ξύλα) παράγονται χαρτοκιβώτια, ανθεκτικές χαρτοσακούλες, όπως αυτές της μαναβικής και σάκοι συσκευασίας (π.χ. τσιμέντου και λιπασμάτων). Όταν η χαρτόμαζα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί λευκασμένη (π.χ. για χαρτί γραφής) τότε η πρώτη ύλη μπορεί να είναι ξύλο φυλλοβόλων δέντρων σε ποσοστό άνω του 50%. Η παραγωγή λευκασμένης χαρτόμαζας επιβάλλει την, κατά το δυνατόν, πληρέστερη απομάκρυνση της λιγνίνης που είναι έγχρωμη. Όμως με τη μέθοδο KRAFT το ποσοστό της απομάκρυνσης της λιγνίνης δεν επιτρέπεται να ξεπερνά το 90-95%, γιατί αλλιώς προσβάλλεται έντονα και η κυτταρίνη.^[40]

Τα εργοστάσια που ακολουθούν τη μέθοδο των θεικών έχουν σήμερα πετύχει τη σχεδόν πλήρη ενεργειακή τους αυτοδυναμία, (με την καύση των φλοιών των δένδρων). Το μόνο χημικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το θειικό νάτριο και από αυτό προέρχεται και η ονομασία της μεθόδου. (Η άλλη της ονομασία οφείλεται στη γερμανική λέξη KRAFT που σημαίνει δύναμη-αντοχή και αναφέρεται στην εξαιρετική μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας).^[40]

3.12.2 Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT

Μέθοδος θεικών ανθρακινόνης (KRAFT-AQ): Παρουσιάζει σε σχέση με την κανονική μέθοδο KRAFT τουλάχιστον έναν ή δύο συνδυασμούς από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: μικρότερο χρόνο κατεργασίας, μεγαλύτερη απόδοση, χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας, μικρότερη κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το μεγάλο κόστος της ανθρακινόνης, για την οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα ικανοποιητική μέθοδος ανάκτησης. ^[41]

Μέθοδος θεικών-οξυγόνου (KRAFT-O): Το οξυγόνο μέχρι σήμερα έβρισκε εφαρμογή στη λεύκανση της χαρτόμαζας (κατά τη λεύκανση απομακρύνονται με οξείδωση οι μικρές ποσότητες λιγνίνης που έχουν απομείνει στη χαρτόμαζα, καθώς και άλλες έγχρωμες ενώσεις). Πρόσφατα, η κατεργασία με οξυγόνο άρχισε να χρησιμοποιείται και για την παραγωγή χαρτόμαζας σε συνδυασμό με τη μέθοδο KRAFT. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: η αύξηση της απόδοσης σε χαρτόμαζα, η μικρή βελτίωση της (ήδη μεγάλης) μηχανικής της αντοχής, η μείωση της κατανάλωσης χημικών αντιδραστηρίων, καθώς και η μείωση των αποβλήτων τα οποία παράγονται κατά την επακολουθούσα λεύκανση. ^[41]

3.13 Μέθοδος των θειωδών

Η μέθοδος αυτή έχει σήμερα πολύ μικρότερη διάδοση από αυτή που είχε στο παρελθόν. Είναι δύσκολο να παραβλεφθεί εξαιτίας της μεγάλης ευκαμψίας που παρουσιάζει και λόγω και μεγάλης καθαρότητας της χαρτόμαζας που παράγει. ^[42]

Οι συνθήκες κατεργασίας είναι ισχυρά όξινες, με διάλυμα SO_2 σε θερμοκρασία $140\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 4-6 atm. Η αδυναμία ανακύκλωσης σημαντικού ποσοστού του χρησιμοποιούμενου SO_2 και η αύξηση του κόστους παραγωγής του (από καύση του θείου) έχει οδηγήσει στη βαθμιαία και σχεδόν πλήρη εξαφάνιση όλων των εργοστασίων που χρησιμοποιούσαν $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για τη δέσμευση μέρους του SO_2 . ^[42]

Οι νεότερες μέθοδοι (γνωστές σαν θειωδών-Bisulphate) χρησιμοποιούν σαν βάσεις το $\text{Mg}(\text{OH})_2$, το NaOH ή διάλυμα αμμωνίας. Στις περιπτώσεις αυτές, οι

συνθήκες κατεργασίας είναι λιγότερο όξινες και ο χρόνος κατεργασίας αρκετά μικρότερος, ενώ η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει σε σύγκριση με αυτή των όξινων θειωδών μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί με τροποποίηση της μεθόδου των θειωδών είναι: Η μέθοδος θειωδών μεγάλης απόδοσης (HYS), η ουδέτερη ημιχημική μέθοδος των θειωδών (NSSC) και η ημιαλκαλική μέθοδος θειωδών-Ανθρακινόνης (SAP-AQ).^[42]

4. Προσρόφηση

Η περιβαλλοντική ρύπανση, ως συνέπεια της βιομηχανικής δραστηριότητας, είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που απαιτεί έλεγχο και λύσεις. Τα βαρέα μέταλλα, επειδή δεν είναι βιοδιασπώμενα, θεωρούνται οικοτοξικολογικός κίνδυνος υψηλής προτεραιότητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις βλαβερές συνέπειες που αυτά προκαλούν στη φυσιολογία του ανθρώπου καθώς και σε άλλα βιολογικά συστήματα, όταν υπερβαίνουν τα όρια ανοχής. Με την πάροδο των ετών, αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνολογίες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Οι πιο σημαντικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν τη χημική καθίζηση, τη διήθηση, την ιονανταλλαγή και την αντίστροφη ώσμωση ^[42]. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι η επίπλευση, η χρήση μεμβρανών, ηλεκτροχημικές τεχνικές, βιολογικές διεργασίες αλλά και χημικές αντιδράσεις. Όμως οι διεργασίες αυτές δεν χρησιμοποιούνται εκτενώς λόγω του μεγάλου κόστους εφαρμογής τους ^[43]. Όλες αυτές οι τεχνικές εμφανίζουν πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς κατά την εφαρμογή τους. Η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος καθαρισμού και διαχωρισμού η οποία χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και ειδικότερα στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Συχνά, η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ρύπων ή τοξικών υλικών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, από υδατικά αλλά και μη υδατικά διαλύματα ^[42]. Ωστόσο, οι περισσότερες σημαντικές εφαρμογές του φαινομένου της προσρόφησης βασίζονται στην εκλεκτικότητα, δηλαδή στη διαφοροποίηση της συγγένειας των επιφανειών μεταξύ διαφορετικών συστατικών. ^[44]

4.1 Ορισμός

Ως προσρόφηση ορίζεται η διαδικασία της συσσώρευσης ουσιών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό της υγρής φάσης μεταφέρεται στη στερεή. Το προσροφούμενο υλικό (adsorbate) είναι η ουσία που αφαιρείται από την υγρή φάση κατά την αλληλεπίδραση, και συγκρατείται από το προσροφητικό μέσο. Το προσροφητικό μέσο (adsorbent) είναι το στερεό, υγρό ή αέριο, πάνω στο οποίο συσσωρεύεται το προσροφούμενο υλικό. Η διεργασία της

προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται εντατικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όμως η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και μείωσης της τοξικότητας αυτών οδήγησε στην εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης.^[45]

Ο όρος προσρόφηση πρέπει να διακρίνεται από τον όρο απορρόφηση, αφού η δεύτερη είναι μια διεργασία κατά την οποία τα άτομα ή τα μόρια μετακινούνται προς το εσωτερικό ενός πορώδους υλικού, όπως είναι για παράδειγμα η απορρόφηση του νερού από ένα σπόγγο. Η ρόφηση θεωρείται μια γενικότερη έννοια που συμπεριλαμβάνει την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση. Ο όρος εκρόφηση αναφέρεται ως αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης, κατά την οποία τα μόρια που έχουν προσροφηθεί σε μια επιφάνεια μεταφέρονται στο εσωτερικό της αρχικής τους φάσης. Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται συχνότερα στο πλαίσιο της αλληλεπίδρασης μιας στερεής επιφάνειας με υγρά ή αέρια.^[46]

4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση

Το φαινόμενο της προσρόφησης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες: τη χημειορρόφηση και τη φυσική ρόφηση, ανάλογα με τις δυνάμεις που ασκούνται στις επιφάνειες. Στη φυσική ρόφηση, οι δυνάμεις είναι σχετικά ασθενείς και περιλαμβάνουν κυρίως δυνάμεις Van der Waals (διπόλου-διπόλου) και συμπληρωματικά σε αρκετές περιπτώσεις αλληλεπιδράσεις πεδίου-διπόλου ή τετραπόλου-διπόλου. Αντίθετα, στη χημική ρόφηση πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων, ισοδύναμη με το σχηματισμό χημικού δεσμού ανάμεσα στην προσροφούμενη ουσία και την επιφάνεια του στερεού. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες και πιο συγκεκριμένες από τις δυνάμεις της φυσικής ρόφησης, αλλά είναι περιορισμένες κυρίως στη μονοστρωματική επικάλυψη. Οι διαφορές στα γενικά χαρακτηριστικά της φυσικής και της χημικής ρόφησης (Πίνακας 4.1) γίνονται καλύτερα κατανοητές εάν ληφθούν υπόψη οι διαφορές στη φύση των δυνάμεων που ασκούνται στις επιφάνειες.^[47]

Πίνακας 4.1: Παράμετροι της φυσικής και της χημικής προσρόφησης ^[47]

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
θερμότητα ρόφησης (ΔH)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
εύρος θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
δυνάμεις προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Διαφορές ανάμεσα στη φυσική και τη χημική προσρόφηση

Λόγω της διαφορετικής φύσεως και του μεγέθους των ασκούμενων δυνάμεων στη φυσική προσρόφηση και τη χημειορρόφηση, υπάρχουν ορισμένες βασικές διαφορές μεταξύ τους:

1. Στη φυσική προσρόφηση οι θερμότητες που εκλύονται είναι της τάξεως των 8-40 kJ/mol, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις θερμότητες υγροποίησης. Στη χημειορρόφηση η εκλυόμενη θερμότητα είναι της τάξης των 40-800 kJ/mol, δηλαδή της τάξης των θερμοτήτων των χημικών αντιδράσεων.
2. Στη φυσική ρόφηση, ο αριθμός των καλυπτόμενων επιπέδων ενός στερεού μπορεί να είναι άπειρος, ενώ στη χημειορρόφηση τα μόρια καλύπτουν ένα μονομοριακό στρώμα.
3. Στη φυσική προσρόφηση τα μόρια δεν ενεργοποιούνται καθόλου ή ενεργοποιούνται πολύ λίγο, ενώ στη χημειορρόφηση υφίστανται ενεργειακές ή και χημικές μεταβολές, με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηρότητάς τους.
4. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθός της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια που πρόκειται να προσροφηθούν, να υγροποιηθούν και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών. Η χημειορρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία. Έτσι το

υδρογόνο χημειορροφάται από το βολφράμιο και το νικέλιο αλλά όχι από το χαλκό ή το οξείδιο του αργιλίου και το οξυγόνο χημειορροφάται από τον ενεργό άνθρακα αλλά όχι και από το οξείδιο του μαγνησίου.

5. Η φυσική προσρόφηση δεν συνδέεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και συνεπώς τα μόρια προσροφούνται φυσικά με μεγάλες ταχύτητες και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η χημειορρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ποσό ενέργειας απαραίτητο για να χημειοροφηθεί ένα μόριο, που λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης. ^[48]

Η ετερογενής κατάλυση γενικά, περιλαμβάνει χημειορρόφηση των αντιδρώντων, ενώ αντίθετα η φυσική λαμβάνει χώρα στις περισσότερες εφαρμογές που πραγματοποιείται προσρόφηση, κυρίως κατά τα στάδια του διαχωρισμού και του καθαρισμού. Η χημειορρόφηση χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση ακαθαρσιών που βρίσκονται σε ίχνη, επειδή χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα. Ωστόσο, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η χαμηλή χωρητικότητα που οφείλεται στο μονοστρωματικό, όριο αλλά και η δυσκολία αναγέννησης του προσροφητικού μέσου που έχει δαπανηθεί υπερνικούν το παραπάνω πλεονέκτημα που εμφανίζει η χημειορρόφηση. Οι υψηλότερες τιμές χωρητικότητας που μπορούν να επιτευχθούν κατά τη φυσική ρόφηση προέρχονται από τον πολυστρωματικό σχηματισμό, γεγονός που λαμβάνεται σοβαρά υπόψη σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων, αλλά και στις περισσότερες διεργασίες που περιλαμβάνουν προσρόφηση αφού το κόστος της διεργασίας αυτής σχετίζεται ευθέως με τη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. ^[44]

Όταν το προσροφητικό μέσο έχει πολύ μικρούς πόρους, τα μόρια δεν μπορούν να διαφύγουν από τις δυνάμεις του πεδίου που δημιουργείται στο τοίχωμα του κάθε πόρου, ακόμα και από το κέντρο του πόρου. Στην περίπτωση αυτή, δεν λαμβάνονται υπόψη οι θεωρίες της μονοστρωματικής ή πολυστρωματικής ρόφησης και είναι προτιμότερο η ρόφηση να θεωρείται απλώς σαν διαδικασία πλήρωσης των πόρων. ^[44]

4.3 Προσροφητικά μέσα

Προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, ένα προσροφητικό μέσο πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που συνεπάγεται υψηλώς πορώδη δομή με πολύ μικρούς πόρους. Τέτοια μικροπορώδη στερεά παράγονται με διαφορετικούς τρόπους. Προσροφητικά μέσα όπως το silica gel και η ενεργή αλουμίνα (activated alumina) λαμβάνονται με καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων ακολουθούμενη από αφυδάτωση. Τα προσροφητικά μέσα που περιέχουν άνθρακα παρασκευάζονται με ελεγχόμενη καύση ανθρακούχων υλικών όπως είναι το κάρβουνο, ο λιγνίτης και το κέλυφος της καρύδας. Αυτές οι διεργασίες επιτυγχάνουν μεγάλη κατανομή ως προς τα μεγέθη των πόρων που λαμβάνονται. Τα κρυσταλλικά προσροφητικά μέσα (όπως π.χ. ο ζεόλιθος) διαφέρουν στο ότι οι διαστάσεις των πόρων καθορίζονται από την κρυσταλλική δομή και για το λόγο αυτό δεν υπάρχει ουσιαστικά ποικιλία στο μέγεθος των πόρων. Αν και τα μοριακά κόσκινα (molecular sieves) διαφέρουν πολύ από τα κρυσταλλικά και ανθρακικά προσροφητικά μέσα, εμφανίζουν επίσης μικρή ποικιλία μεγέθους πόρων. Η προσροφητική ικανότητα εξαρτάται από το μέγεθος του πόρου, από τη κατανομή του μεγέθους των πόρων αλλά και από τη φύση της στερεής επιφάνειας. Παρά τη διαφορετική φύση της επιφάνειάς τους, η προσροφητική συμπεριφορά των μοριακών κοσκίων είναι όμοια με αυτή των μικροποροδών ζεόλιθων. Ο διαχωρισμός με τη χρήση μοριακών κοσκίων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί στα προσροφητικά μέσα που επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς το ρυθμό προσρόφησης, ο οποίος μπορεί να συνεπάγεται την πλήρη αδυναμία ρόφησης ^[49]. Επιπροσθέτως, ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά χαμηλότερου κόστους, όπως είναι τα φυσικά προϊόντα αλλά και τα βιολογικά απόβλητα. ^[50]

4.4 Κινητική του φαινομένου

Σε μοριακό επίπεδο, η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην επιφάνεια και στο συστατικό που προσροφάται. Το μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων καλύπτει περίπου δύο τάξεις μεγέθους (8-800 kJ/mol), ομοίως με το εύρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε άτομα και μόρια της φάσης η οποία περιβάλλει

το ροφητικό μέσο (bulk phase). Παραδοσιακά, η προσρόφηση κατηγοριοποιείται ανάλογα με το μέγεθος των δυνάμεων ρόφησης. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις (< 40 kJ/mol) που αναλογούν σε μόρια υγρών δημιουργούν φυσική ρόφηση. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις (> 40 kJ/mol), όμοιες με αυτές που πραγματοποιούνται μεταξύ των ατόμων στο εσωτερικό ενός μορίου δημιουργούν τη χημειορρόφηση ^[46]. Το μέγεθος της προσρόφησης εξαρτάται από φυσικές παραμέτρους όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση της κύριας φάσης και η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, αλλά και από χημικές παραμέτρους όπως είναι η φύση της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Γενικά, η προσρόφηση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλές πιέσεις, μεγάλες επιφάνειες και πολύ δραστικά προσροφητικά μέσα και προσροφούμενες ουσίες. ^[46]

Μια θερμοδυναμική περιγραφή της προσρόφησης ποσοτικοποιεί τις δυνάμεις που παίρνουν μέρος στην προσρόφηση όσον αφορά κάποιες παραμέτρους. Ένα σημαντικό μέγεθος εν προκειμένω, είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που αφορά την επιφάνεια-άρα η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας. Για ένα σύστημα που περιέχει ένα συστατικό, η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας ονομάζεται επιφανειακή τάση και αντιστοιχεί στην αντίστροφη διεργασία που απαιτείται για τη δημιουργία μιας επιφάνειας. Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια είναι ανάλογη της πίεσης και ενώ η πίεση υπολογίζεται σαν δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, η επιφανειακή ενέργεια υπολογίζεται σαν δύναμη ανά μονάδα μήκους. ^[46]

Ένας κοινός τρόπος που βοηθά στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων της προσρόφησης είναι ο σχηματισμός των ισόθερων προσρόφησης. Ένα τέτοιο διάγραμμα απεικονίζει την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας σε σταθερή θερμοκρασία, σε συνάρτηση με την πίεση ή τη συγκέντρωση της υγρής φάσης. ^[46]

4.5 Μοντέλα ισόθερης προσρόφησης

Η ποσότητα προσροφούμενου υλικού που μπορεί να δεχτεί το προσροφητικό μέσο είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών όσο και της συγκέντρωσης του προσροφούμενου υλικού αλλά και της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι: η διαλυτότητα των σωματιδίων που πρόκειται να προσροφηθούν, η μοριακή τους

δομή, το μοριακό τους βάρος, η πολικότητα και ο βαθμός κορεσμού τους σε υδρογονάνθρακες. Γενικά, η ποσότητα του υλικού που απορροφάται καθορίζεται από τη συγκέντρωση σε σταθερή θερμοκρασία και η εξίσωση που προκύπτει χαρακτηρίζεται ως ισόθερμη. Οι εξισώσεις αυτές εξάγονται με την προσθήκη δεδομένης ποσότητας προσροφούμενου υλικού σε συγκεκριμένο όγκο διαλύματος και σε ποικίλες ποσότητες προσροφητικού μέσου. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής, μετράται η ποσότητα του προσροφούμενου υλικού που έχει απομείνει. Η γενική εξίσωση υπολογισμού της εναπομείνουσας ποσότητας είναι η εξής ^[51]:

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

όπου,

q_e = συγκέντρωση προσροφητικής φάσης (π.χ. στερεής) μετά την ισορροπία, mg προσροφούμενης ποσότητας/ g προσροφητικού μέσου

C_0 = αρχική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας, mg/L

C_e = τελική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, mg/L

V = όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα, L

m = μάζα του προσροφητικού μέσου, g

Τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ρεύματος αποβλήτων προκειμένου να προβλεφθεί η ικανότητα που θα έχει ένα προσροφητικό μέσο, στο να απομακρύνει ένα ρύπο μέχρι κάποια συγκεκριμένη τιμή. Όταν η μάζα του προσροφητικού μέσου και του ρεύματος αποβλήτων βρίσκονται σε επαφή για ένα επαρκώς μεγάλο χρονικό διάστημα, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας ρύπου και αυτής που παραμένει στο διάλυμα. Όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η ποσότητα του υλικού που προσροφάται από το προσροφητικό μέσο υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση. ^[43]

4.6 Ισόθερμη Freundlich

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τα πειραματικά αποτελέσματα είναι οι Freundlich, Langmuir και Brunauer, Emmet και Teller. Από τις τρεις αυτές εξισώσεις, η Freundlich χρησιμοποιείται συχνότερα για την περιγραφή των χαρακτηριστικών προσρόφησης. Διατυπώθηκε το 1912 και ορίζεται ως εξής ^[52]:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

όπου,

x/m = μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, mg προσροφούμενης ποσότητας/ g προσροφητικού μέσου

K_f = συντελεστής Freundlich, (mg προσροφούμενης ποσότητας/ g προσροφητικού μέσου)(L νερού/mg προσροφούμενης ουσίας)^{1/n}

C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg/L

$1/n$ = παράμετρος έντασης Freundlich

Οι σταθερές στην ισόθερμη εξίσωση Freundlich μπορούν να υπολογιστούν μετατρέποντας την εξίσωση σε λογαριθμική ^[52]:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

$$1/n = 0 \rightarrow \text{μη αντιστρεπτή}$$

$$1/n < 1 \rightarrow \text{ευνοϊκή}$$

$$1/n = 1 \rightarrow \text{γραμμική}$$

$$1/n > 1 \rightarrow \text{μη ευνοϊκή}$$

4.7 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir ορίζεται ως εξής ^[53]:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

όπου,

$\frac{x}{m}$ = μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, mg προσροφούμενης ποσότητας/ g προσροφητικού μέσου

a = το μέγιστο ποσό προσροφούμενης ουσίας (mg/g)

b = σταθερά σχετική με την ενέργεια προσρόφησης (L/mg)

C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg/L

Οι προϋποθέσεις ισχύος της εν λόγω ισόθερμης είναι οι παρακάτω ^[55]:

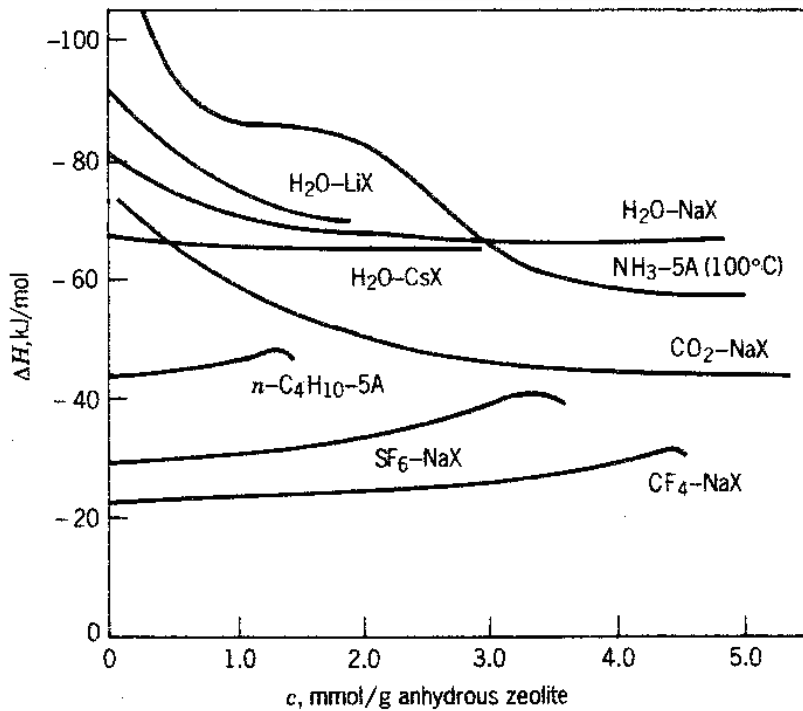
- Υπάρχει σταθερός αριθμός θέσεων ροφήσεως στο ροφητικό υλικό
- Σε κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στιβάδα προσροφημένου μετάλλου στο ροφητικό υλικό
- Η θερμότητα ρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια ροφητικού
- Τα ροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

Η ισόθερμη Langmuir βασίστηκε στις εξής υποθέσεις: α) πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός προσβάσιμων σημείων, τα οποία έχουν όλα την ίδια ενέργεια και β) η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη. Ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης των

μορίων επάνω στην επιφάνεια είναι ο ίδιος με αυτόν της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία εξελίσσεται η προσρόφηση είναι ανάλογη της κινητήριας δύναμης, δηλαδή της διαφοράς μεταξύ του ποσού που πραγματικά προσροφάται σε δεδομένη συγκέντρωση και του ποσού που μπορεί να προσροφηθεί στη συγκέντρωση αυτή. Στη συγκέντρωση ισορροπίας, η διαφορά αυτή ισούται με μηδέν. Προκειμένου να υπολογιστούν οι σταθερές στην εξίσωση Langmuir, η εξίσωση μπορεί να γραφεί ως εξής ^[51] ^[50]:

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e$$

Αν και πολύ λίγα συστήματα επιβεβαιώνουν την ισόθερμη Langmuir, το μοντέλο αυτό παρέχει μια απλή απεικόνιση της συμπεριφοράς πολλών συστημάτων και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως κυρίως στην προσρόφηση αέριας φάσης. Σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir η θερμότητα προσρόφησης θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητη της χωρητικότητας, όμως αυτό το αξίωμα σπάνια συμβαίνει στην πράξη διότι συχνά παρατηρούνται αυξητικές και μειωτικές τάσεις (Διάγραμμα 4.1). Για ένα πολικό προσροφητικό μέσο με πολικό προσροφητικό μέσο (δηλαδή σύστημα που κυριαρχούν ηλεκτροστατικές δυνάμεις) αναμένεται μειωτική τάση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ηλεκτροστατική συνεισφορά ελαττώνεται σε υψηλές τιμές χωρητικότητας ως αποτέλεσμα της προτίμησης των πιο ευνοϊκών θέσεων. Αντίθετα, εκεί που κυριαρχούν οι δυνάμεις van der Waals (σε μη πολικά προσροφητικά μέσα), παρατηρείται συνήθως αυξητική τάση στη θερμότητα προσρόφησης σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα. Αυτό συνήθως οφείλεται στην επιρροή που ασκούν οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις, παρόλο που υπάρχουν και άλλες πιθανές εξηγήσεις. Σε ομόλογες σειρές όπως είναι τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας, η θερμότητα προσρόφησης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα. ^[54]



Διάγραμμα 4.1: Μεταβολή της θερμότητας προσρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της προσροφούμενης φάσης. ^[56]

4.8 Ισόθερμη D-R (Dubinin-Radushkevish)

Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)^{-1}$$

όπου,

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg/g)

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg/g)

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ε : Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg/L

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (kJ/mol) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και η σχετική εξίσωση είναι η:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_d}}$$

Από τα αποτελέσματα του μοντέλου D-R είναι δυνατόν να καθοριστεί η φύση της ρόφησης, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol, τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική. ^[57]

4.9 Σύντομη αναφορά σε μελέτες της ρόφησης ιόντων από ανανεώσιμα υποστρώματα

Ιστορικά, ένα από τα πιο αποτελεσματικά φίλτρα ήταν ο ενεργός άνθρακας ο οποίος προήρχετο από τροποποιημένο ξύλο. Έρευνες που ξεκίνησαν περί το 1970 χρησιμοποίησαν ξυλώδης και μη ξυλώδεις ίνες σαν ροφητικό μέσο. Την ίδια εποχή χρησιμοποιήθηκε και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, διευκολύνοντας την ανάλυση των μεταλλικών ιόντων.

Οι Randall et al. το 1974 ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας διάφορα είδη φλοιών και το 1975 επεκτάθηκαν και στο κέλυφος του φυστικιού. Επίσης οι Randall et al. το 1978 τροποποίησαν χημικά το κέλυφος του φυστικιού με χρήση φορμαλδεΰδης για να μελετήσουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αποβλήτων. Το έργο των Kumar και Daga περιελάμβανε κατάλοιπα αποχύμωσης, φλοιό ακακίας, αναποφλοιώτο άχυρο, σιτάλευρο και κέλυφος φυστικιού και οι ίδιοι το 1981 συμπεριέλαβαν φλοιό κρεμμυδιού. ^[43]

Γενικά, τα ακατέργαστα βιολογικά προσροφητικά μέσα τροποποιήθηκαν με διάφορες μεθόδους προκειμένου να ενισχυθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Οι δεσμοί που δημιουργούν τα μεταλλικά ιόντα με λιγνινοκυτταρινούχα προσροφητικά μέσα, θεωρείται ότι δημιουργούνται χάρη σε χημικές λειτουργικές ομάδες όπως είναι οι καρβοξυλομάδες, οι αμινομάδες και οι φαινολικές ομάδες.^[43]

Οι Matis και Zouloulis το 1994, χρησιμοποίησαν νεκρή βιομηχανική βιομάζα προκειμένου να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από υγρά απόβλητα. Οι Shukla και Sakhardane τα έτη 1990, 1991 και 1992 επικεντρώθηκαν σε ίνες βαμβακιού, πολτό μπαμπού και πριονιδιού τα οποία επεξεργάστηκαν προκειμένου να απομακρύνουν τα ιόντα χαλκού (II).^[43]

Η χημική τροποποίηση του υποστρώματος άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως και πολλοί ερευνητές επινόησαν περίπλοκες μεθόδους τροποποίησης. Οι Odozi et al. το 1985 χρησιμοποίησαν πολυμερισμένο κώνο αραβοσίτου. Οι Freeland et al. το 1974 χρησιμοποίησαν ξύλο τροποποιημένο με πολυαιθυλαμίνη για την προσρόφιση υδραργύρου. Οι Snyder και Vigo το 1974, χρησιμοποίησαν την αιθυλενοδιαμίνη του βαμβακιού με χλωροδεοξυκυτταρίνη για την απομάκρυνση του υδραργύρου. Οι Gasparini et al. το 1976, δέσμευσαν υδράργυρο με τη χρήση παραγώγων κυτταρίνης. Ο Merchant το 1974, απομάκρυνε τον υδράργυρο χρησιμοποιώντας τροποποιημένη κυτταρίνη μεταβάλλοντας το pH από το 1 στο 9. Οι Laszlo και Dintzis το 1994, επεξεργάστηκαν φλοιό σόγιας και ίνες ζαχαρότευτλου με επιχλωριδίνη προκειμένου να βελτιώσουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων^[43]. Έτσι, έδειξαν ότι οι λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες έχουν ιονανταλλακτικές ιδιότητες και προσροφητικά χαρακτηριστικά, τα οποία προέρχονται από τα πολυμερή που αυτές περιέχουν αλλά και από τη δομή τους. Στα πολυμερή συμπεριλαμβάνονται τα προϊόντα εκχύλισης, η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες, η πηκτίνη, η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες.^[58]

Οι Kunin et al. το 1984, μελέτησαν τους μηχανισμούς της χημικής τροποποίησης. Ανέπτυξαν μια μονάδα επεξεργασίας υδάτων συνδυάζοντας τη διήθηση και την ιονανταλλαγή μέσα σε μια μόνο μονάδα.^[43]

Ο ρόλος της λιγνίνης στην απομάκρυνση του χαλκού είναι αντιφατικός και ατελέσφορος. Οι Camine και Clysdale το 1981, συμπέραναν ότι η λιγνίνη και η

πικτίνη έχουν μεγάλη ικανότητα δέσμευσης μετάλλων. Επιπλέον, μελέτησαν την επίδραση του pH και της θερμότητας στην απομάκρυνση των ιόντων χαλκού. Οι Varma et al. τα έτη 1989 και 1990, απομάκρυναν το χαλκό σε τιμές pH 4,4 και 5. ^[43]

Οι Platt και Clysdale το 1985, μελέτησαν τους δεσμούς μεταξύ του σιδήρου και της λιγνίνης παρουσία άλλων ιόντων. Οι Nasr και MacDonald το 1978, μελέτησαν τις καρβοξυλομάδες στις ενώσεις της λιγνίνης με ιόντα αργιλίου και σιδήρου σε χαμηλές τιμές pH. Η λιγνίνη χρησιμοποιήθηκε επίσης στην αφαίρεση του χαλκού σε pH 5,5 και του καδμίου σε pH 6,5. ^[43]

Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων προσροφητικών μέσων αλλά και για τη βελτίωση των ήδη υπαρχόντων. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ξεκίνησε να γίνεται με χρήση χαμηλού κόστους και άφθονων προσροφητικών μέσων όπως: πριονίδι και φλοιός (από τους Vazquez et al., 1987, Bin 1994, Vazquez et al., 1994, Vazquez et al., 2002), κέλυφος καρπού φοίνικα (από τους Omgbu and Iweanya, 1990), φλοιός φυστικιού (από τους Randall et al., 1975), τροποποιημένα υλικά κυτταρίνης (από τους Shukla and Sakhardande, 1990), χημικά τροποποιημένο βαμβάκι (από τους Roberts and Rowland, 1973), κώνοι καλαμποκιού (από τους Hawrhorne-Costa et al., 1994), φλοιοί ρυζιού (από τους Low et al., 1999), υπολείμματα μήλων (από τους Maranon and Dara, 1988), τροποποιημένοι φλοιοί (από τους Randall et al., 1976, Freer et al., 1989), ίνες μαλλιού (από τους Balkose and Baltacioglu, 1992), φύλλα τσαγιού (από τους Tee and Khan, 1988), και μαλλί, πάστα ελίας, πευκοβελόνες, φλοιοί αμυγδάλου, φύλλα κάκτου και ξυλάνθρακας (από τους Dakiki et al., 2002). ^[43]

Οι Acemioglu et al. υποστήριξαν ότι τα μεταλλικά ιόντα ανταγωνίζονται τα ιόντα υδρογόνου ως προς τις ενεργές θέσεις του μορίου της λιγνίνης. Επίσης συμπέραναν ότι η προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια της λιγνίνης εξαρτάται από το χρόνο κατά τον οποίο πραγματοποιείται η ρόφηση αλλά και από τη συγκέντρωση του μετάλλου ^[58]. Επιπλέον, οι Acemioglu και Alma το 2001, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η κυτταρίνη μπορεί να ροφήσει βαρέα μέταλλα από διαλύματα. ^[56]

Οι Basso et al. μελέτησαν τη συσχέτιση ανάμεσα στο περιεχόμενο της λιγνίνης ορισμένων λιγνινοκυτταρινούχων φυτών και στην ικανότητα αυτών να

απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν φυστίκι Βραζιλίας, κατάλοιπο αποχύμωσης ζαχαροκάλαμου, πριονίδι ξύλου του *Prosopis ruscifolia*, μίσχος από καλάμι με περιεκτικότητα σε λιγνίνη 57%, 28%, 28% και 23% αντίστοιχα. Μετρήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης του Cu(II) και Ni(II) από υδατικά διαλύματα και διαπιστώθηκε άμεση συσχέτιση ανάμεσα στη ρόφηση των βαρέων μετάλλων και στην περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η δομή και η σύσταση των κυτταρικών τοιχωμάτων διέφεραν από φυτό σε φυτό, γεγονός που μπορεί επίσης να επηρεάσει τη ρόφηση των βαρέων μετάλλων. Σε μια πρόσφατη μελέτη, των Lee και Rowell, δεν βρέθηκε συσχέτιση ανάμεσα στην περιεκτικότητα της λιγνίνης και στη ρόφηση ιόντων. ^{[56] [58]}

5. Πειραματικό μέρος

5.1 Προσροφητικό μέσο

Όπως προαναφέρθηκε, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα) και συγκεκριμένα η εφημερίδα «*Ελευθεροτυπία*», σε χρονικό διάστημα περίπου μιας εβδομάδας μετά την έκδοσή της.

Η προετοιμασία της εφημερίδας μπορούσε να περιλαμβάνει τις ακόλουθες διαδικασίες:

α) Ομογενοποίηση διαδικασίας Α

Η ομογενοποίηση αυτού του τύπου περιλαμβάνει τον κατατεμαχισμό της εφημερίδας (σχίσσιμο με το χέρι) σε τεμαχίδια διαστάσεων περίπου 2,5 x 3,00 cm.

β) Ομογενοποίηση διαδικασίας Β

100 g εφημερίδας (υγρασίας σε ισορροπία προς τις συνθήκες του περιβάλλοντος) τεμαχίστηκαν σε κομμάτια διαστάσεων 4mm x 45mm με τη βοήθεια του μηχανήματος καταστροφής χαρτιών (paper –shredding machine, Fellowes, PS-62C). Σε αυτή την τεμαχισμένη ποσότητα εφημερίδας προστέθηκαν 2,8 L απιονισμένου νερού προκειμένου να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες 3,3%. Το εν λόγω αιώρημα τοποθετήθηκε σε πολτοποιητή για 13 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί. Ακολούθησε διήθηση του αιωρήματος υπό ελαττωμένη πίεση με ηθμό Buchner και φύλαξη της υγρής «πίττας» σε ψυγείο.

Η συσκευή του πολτοποιητή έχει την εμπορική ονομασία Maelstrom (του οίκου “Thwing –Albert Instrument Company”, Philadelphia, USA). Ο συγκεκριμένος πολτοποιητής αποτελείται από χαλύβδινο κυλινδρικό κάδο εσωτερικής διαμέτρου 20 cm και ύψους 25 cm. Στον πυθμένα του κάδου περιστρέφεται γύρω από κατακόρυφο άξονα (έκκεντρα ως προς τον κυλινδρικό πυθμένα) οριζόντιος δίσκος διαμέτρου 13 cm ο οποίος φέρει κάθετα 8 σταθερά μικρά πτερύγια. Η περιστροφική κίνηση μεταφέρεται μέσω ιμάντα από ηλεκτρικό κινητήρα ισχύος 0,25 hp. Στον πυθμένα του κάδου υπάρχει σφαιρική βάνα εξαγωγής του πολτού. Στο εσωτερικό τοίχωμα του κάδου και σε ύψος περίπου 17 cm από τον πυθμένα, υπάρχουν τέσσερα κεκλιμένα ημικυκλικά πτερύγια μικρού πλάτους,

τοποθετημένα σταυρωτά, ώστε η δύνη που παράγεται από την περιστροφή του δίσκου να ανακόπτεται και έτσι να δημιουργείται ένα ρεύμα επιστροφής από την επιφάνεια προς τον πυθμένα και από την περιφέρεια προς το κέντρο με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ομοιογενούς παχύρευστου πολτού. Ο ωφέλιμος όγκος του κάδου (ο όγκος κάτω από τα ημικυκλικά πτερύγια) είναι 5,3 L.^[59]

γ) Ομογενοποίηση διαδικασίας Γ

Η ομογενοποίηση έγινε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο και στις ίδιες συνθήκες προς αυτή της διαδικασίας Β, με μόνη διαφορά το χρόνο παραμονής του αιωρήματος στον πολτοποιητή ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση της χαρτόμαζας ως προς την περιεχόμενη συγκέντρωση των μελανιών πάνω στην επιφάνειά της. Ο χρόνος παραμονής ήταν περίπου 20 λεπτά, προκειμένου να μην διακρίνονται στίγματα μελάνης στην επιφάνεια της παραχθείσας χαρτόμαζας. Αφού το υδατικό αιώρημα διηθήθηκε, αφέθηκε στο χώρο του εργαστηρίου και σε σκοτεινό μέρος μέχρι η υγρασία του να ισορροπεί προς τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

δ) Ομογενοποίηση διαδικασίας Δ

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια ακριβώς με την ομογενοποίηση της διαδικασίας Γ. Αφού η εφημερίδα μετά την ομογενοποίηση της απέκτησε φυσική υγρασία, τοποθετήθηκε σε αναμεικτήρα (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) για περίπου ένα λεπτό προκειμένου να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp), δηλαδή να αποκτήσει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το υδατικό διάλυμα του Zn η οποία βάσει βιβλιογραφίας^[60] ευνοεί την ρόφηση των μεταλλικών ιόντων.

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραματικών δοκιμών μέχρι να διαπιστωθεί ποιος τύπος ομογενοποίησης της χαρτόμαζας είναι ο καταλληλότερος ώστε να επιτευχθεί: α) η μεγαλύτερη δυνατή προσρόφηση και β) τα μικρότερα πειραματικά σφάλματα εξασφαλίζοντας έγκυρα και ασφαλή αποτελέσματα.

5.2 Αντιδραστήρια

(i.) Διάλυμα Zn συγκέντρωσης 5 mg/L

Επιλέχθηκε να εξεταστεί η ρόφηση των ιόντων Zn^{2+} από διάλυμα με συγκέντρωση ιόντων περίπου 5 mg/L. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 1,9988 g άλατος $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ με τα οποία παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 500 mg/L που οξινίστηκε με πυκνό HNO_3 . Από αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκε με αραιώση διάλυμα συγκέντρωσης 100 mg/L το οποίο επίσης οξινίστηκε με τον ίδιο τρόπο με τελική τιμή pH 2,65. Από το τελευταίο διάλυμα παρασκευάστηκε με αραιώση, διάλυμα συγκέντρωσης περίπου 5 mg/L του οποίου το pH ρυθμίστηκε (ενδεχομένως με προσθήκη σταγόνων $NaOH$ 0,1 N) σε τελική τιμή περίπου 4.

Η συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} του διαλύματος αυτού (το οποίο αποτελεί το αρχικό διάλυμα με το οποίο μελετήθηκε η προσρόφηση) προσδιορίζεται κάθε φορά με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

(ii.) Διάλυμα Zn συγκέντρωσης 10 mg/L

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 500 mg/L με τη διαδικασία που περιγράφεται και στο διάλυμα (i.). Από το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αραιώση διάλυμα συγκέντρωσης περίπου 10 mg/L το pH του οποίου ρυθμίστηκε με την προσθήκη μιας σταγόνας πυκνού HNO_3 σε τελική τιμή 3,59.

Η συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} του διαλύματος αυτού (το οποίο αποτελεί το αρχικό διάλυμα με το οποίο μελετήθηκε η προσρόφηση) προσδιορίζεται κάθε φορά με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

(iii.) Διάλυμα Zn συγκέντρωσης 20 mg/L

Από το αρχικό διάλυμα 500 mg/L που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία (i.) λαμβάνεται ποσότητα η οποία αραιώνεται προκειμένου να παρασκευαστεί διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης περίπου 20 mg/L. Το pH του διαλύματος αυτού ρυθμίστηκε

με προσθήκη μιας σταγόνας πυκνού HNO_3 και η τελική του τιμή προσδιορίστηκε στο 3,75.

(iv.) Διάλυμα Zn συγκέντρωσης 50 mg/L

Παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 500 mg/L, όπως περιγράφεται και στη διαδικασία (i.), από το οποίο ελήφθη κατάλληλη ποσότητα και αραιώθηκε ώστε να προκύψει νέο διάλυμα συγκέντρωσης περίπου 50 mg/L. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 3,65 με προσθήκη μιας σταγόνας πυκνού HNO_3 .

5.3 Διαδικασία διεξαγωγής πειραμάτων

5.3.1 Προσδιορισμός υγρασίας ροφητικού μέσου

Σε ξηρές προζυγισμένες κάψες αλουμινίου τοποθετείται περίπου ένα γραμμάριο δείγματος υγρού βάρους εφημερίδας προετοιμασμένης με τις διαδικασίες Α, Β, Γ ή Δ. Οι κάψες που περιέχουν τα δείγματα της εφημερίδας εισάγονται σε φούρνο στους 105 °C για μία ώρα μέχρι αυτές να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Ακολούθως τοποθετούνται για 20 λεπτά σε ξηραντήρα ώστε να ψυχθούν και ζυγίζεται το νέο μικτό βάρος των καψών— μετά την απομάκρυνση της υγρασίας. Ο υπολογισμός της απώλειας υγρασίας από την εφημερίδα γίνεται με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης:

$$\text{Ποσοστιαία Υγρασία} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} (100)$$

όπου

W_1 : αρχικό βάρος «υγρού» δείγματος (g)

W_2 : βάρος ξηρού δείγματος (g)

Η τελική τιμή της υγρασίας εξάγεται από τον υπολογισμό του μέσου όρου τεσσάρων δειγμάτων.

5.4 Πειραματική Διαδικασία

5.4.1 Σειρές Πειραμάτων

Α΄ σειρά πειραμάτων

Κατάλληλη ποσότητα ροφητικού μέσου, το οποίο προετοιμάστηκε με τις διαδικασίες Α, Β ή Γ προστίθεται σε διάλυμα ιόντων Zn^{2+} (i.) συγκρατούμενο από την οθόνη πολυαμιδίου («πουγκί»).

Β΄ σειρά πειραμάτων

Κατάλληλη ποσότητα ροφητικού μέσου το οποίο προετοιμάστηκε τη διαδικασία Β ή Γ τοποθετήθηκε απ' ευθείας (χωρίς τη χρήση οθόνης πολυαμιδίου) στο διάλυμα Zn^{2+} (i.). Όλη η ποσότητα εφημερίδας που προστέθηκε ήταν σε μορφή συσσωματωμάτων διαμέτρου περίπου 2 cm.

Γ΄ σειρά πειραμάτων

Η επιθυμητή ποσότητα ροφητικού μέσου η οποία προετοιμάστηκε με τη διαδικασία Δ εισέρχεται στο εκάστοτε διάλυμα Zn^{2+} (i.), (ii.), (iii.) ή (iv.) σε μορφή χνουδιού χωρίς να συγκρατείται από την οθόνη πολυαμιδίου.

5.5 Διαχωρισμός ροφητικού μέσου από το διάλυμα Zn^{2+}

Ο διαχωρισμός του προσροφητικού μέσου από το διάλυμα Zn^{2+} έγινε με έναν από τους εξής δύο τρόπους:

- α) Με απομάκρυνση του «πουγκιού» που αποτελείται από την οθόνη πολυαμιδίου και την εφημερίδα στα πειράματα που αυτό χρησιμοποιήθηκε και
- β) Με διήθηση σε ηθμό Gooch στον οποίο έχει τοποθετηθεί φίλτρο Whatman

5.6 Προσδιορισμός τελικής συγκέντρωσης ιόντων Zn^{2+}

Η συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} στο τέλος κάθε πειράματος προσροφήσεως έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Perkin-Elmer 2380, Atomic Absorption Spectrophotometer). Από κάθε διάλυμα το οποίο προκύπτει μετά την απομάκρυνση του ροφητικού μέσου λαμβάνεται 1 mL το οποίο αραιώνεται με απιονισμένο νερό σε όγκο 10 mL (ή 2 mL τα οποία αραιώνονται με προσθήκη απιονισμένου νερού σε όγκο 20 mL)

5.7 Επανάληψεις πειραμάτων

Κάθε πείραμα επαναλήφθηκε τουλάχιστον πέντε φορές και συνήθως εννέα φορές (στις ίδιες ποσότητες και συνθήκες). Στους πίνακες που παρατίθενται σε κάθε πείραμα δίδονται οι μέσοι όροι καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις των αποτελεσμάτων των επαναλήψεων του κάθε πειράματος.

6. Ανιχνευτικά πειράματα σχεδιασμού του τελικού πειραματικού συστήματος

Η επαφή των εξεταζομένων υποστρωμάτων, σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, με το υδατικό διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου (διάλυμα i.) πραγματοποιήθηκε με ασυνεχή πειράματα διαλείποντος έργου (batch systems) εργαστηριακής κλίμακας μέσα σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου τα οποία υπόκεινται σε ανακίνηση μέσα σε υδατόλουτρο (Infors HT, Aquatron, CH-4103, Bottmingen). Όλα τα δοχεία ήταν του ίδιου κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 6 cm, ύψος 10 cm, και όγκο 250 cm³ και χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα σημεία της παρούσας πειραματικής έρευνας. Συγκεκριμένα, στις διαδικασίες Α, Β και Γ που περιγράφηκαν στην παράγραφο 5.1, οι χαρτόμαζες περιβλήθηκαν από οθόνες πολυαμιδίου σχηματίζοντας ένα «πουγκί» μέσω του οποίου ήλθαν σε επαφή με τα διαλύματα ιόντων Zn. Η επιλογή του πολυαμιδίου έγινε με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

1. Η οθόνη πολυαμιδίου να έχει υδρόφιλο χαρακτήρα ώστε η περικλειόμενη σε αυτή χαρτόμαζα να διαβρέχεται επαρκώς από το υδατικό διάλυμα του μετάλλου. Επιπλέον να υπάρχει καλή κυκλοφορία του διαλύματος μέσα από τα ανοίγματα της οθόνης χωρίς όμως να διαφεύγουν ίνες χαρτόμαζας προς την υγρή φάση. Προκειμένου να μελετηθεί στην πορεία η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου της ρόφησης, δηλαδή εκρόφηση των προσροφημένων ιόντων, και επιπλέον η χαρτόμαζα να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενο κύκλο ρόφησης-εκρόφησης το αρχικό ξηρό της βάρος θα πρέπει να παραμείνει σταθερό χωρίς να υπάρξουν απώλειες κατά την απομάκρυνση των δύο φάσεων προς παραλαβή των διηθημάτων. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί μια μεμβράνη που θα περικλείει και θα συγκρατεί την χαρτόμαζα κατά την επαφή της με το υδατικό διάλυμα των μετάλλων.
2. Το πολυαμίδιο να μην αλληλεπιδρά με τα ιόντα Zn, ώστε να μην υπάρχει εισροή ιόντων Zn από την υδατική φάση σε αυτό και εκροή ιόντων από την οθόνη στο διάλυμα.

Πραγματοποιήθηκαν ανιχνευτικά προκαταρκτικά πειράματα στα οποία μελετήθηκε η πιθανή δέσμευση των ιόντων Zn από τα τοιχώματα των δοχείων

πολυαιθυλενίου μέσα στα οποία τοποθετείται το σύστημα «πουγκί»-διάλυμα Zn, καθώς και από την οθόνη πολυαμιδίου από την οποία περικλείεται η χαρτόμαζα. Έχοντας εξασφαλίσει την μη αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Zn και των εξεταζόμενων υλικών, οι μειωμένες τελικές συγκεντρώσεις Zn μετά το πέρας των πειραμάτων θα μπορέσουν να αποδοθούν αποκλειστικά στη δέσμευση του μετάλλου από την χαρτόμαζα.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, τα συνθετικά πολυμερή (πολυαμίδια και πολυεστέρες) μπορούν να δεσμεύσουν (με χημική ρόφηση σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς) μεταλλικά κατιόντα όπως χρώμιο, κοβάλτιο κλπ. Επιπλέον, μερικά μεταλλικά κατιόντα, υπάρχει σχετική αναφορά για το κάδμιο, δύνανται να αλληλεπιδρούν με τα τοιχώματα υάλινων δοχείων και πλαστικών δοχείων συγκεκριμένων πολυμερών στα οποία φυλάσσονται, σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς. ^{[61][63]}

6.1 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn από τα τοιχώματα δοχείων πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HD)

Πειραματική διαδικασία: Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα Zn αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L με τιμή pH 6,4. Σε κάθε δοχείο όγκου 250 mL προστέθηκε όγκος διαλύματος Zn 100 mL και κάθε δοχείο τοποθετήθηκε κλειστό με πώμα σε υδατόλουτρο, σε θερμοκρασία 25 °C ανακινούμενο με ρυθμό 115 ανακινήσεως/λεπτό (rpm). Οι χρόνοι παραμονής που εξετάστηκαν είναι 1, 2 και 3 ώρες. Χρησιμοποιήθηκαν 3 δοχεία για κάθε χρόνο παραμονής (συνολικά 9 δοχεία).

Προκειμένου να εξετασθεί η επίδραση του χρόνου παραμονής των διαλυμάτων μέσα στα δοχεία στην πιθανή ρόφηση ιόντων Zn, τα τοιχώματα σε κάθε τριάδα δοχείων θα πρέπει να έχουν την ίδια επιφάνεια διαβροχής από τα διαλύματα. Συνεπώς, ο όγκος του διαλύματος σε κάθε δοχείο κατά την διάρκεια των χρονικών διαστημάτων των 1, 2 και 3 ωρών θα πρέπει να είναι ο ίδιος. Για τον λόγο αυτό, τα προς ανάλυση δείγματα συλλέχθηκαν από τα δοχεία κατά το πέρας των διαστημάτων με διαφορά μιας ώρας και αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε Zn^{2+} την ίδια ημέρα.

Συμπέρασμα: Δεν παρατηρήθηκε μεταβολή της συγκεντρώσεως του Zn^{2+} .

6.2 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn από την οθόνη πολυαμιδίου

Εξεταζόμενες τιμές συγκεντρώσεων Zn: 1 mg/L (τιμές pH: 3, 3.5, 4 και 5.5) και 0,1 mg/L (τιμή pH: 4.5)

Χρόνοι επαφής της οθόνης πολυαμιδίου με τα υδατικά δ/τα Zn: 1 και 2 ώρες.

Σε κάθε δοχείο πολυαιθυλενίου προστέθηκε όγκος δ/τος Zn 100 mL και ένα κομμάτι γάζας πολυαμιδίου (διαστάσεων 14cm x 14,5cm και μάζας 0,500 g). Το δοχείο τοποθετήθηκε κλειστό σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25 °C και παρέμεινε ανακινούμενο για 1 και 2 ώρες. Τα διαλύματα αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε Zn^{2+} την ίδια ημέρα.

Συμπέρασμα: Δεν παρατηρήθηκε ρόφιση ιόντων Zn από την οθόνη πολυαμιδίου για καμία τιμή συγκεντρώσεως και pH των διαλυμάτων. Οι τελικές συγκεντρώσεις Zn παρουσίασαν αμελητέα μείωση, της τάξεως 1 % - 2 % και στις δύο περιπτώσεις των διαλυμάτων. Συνεπώς, οι οθόνες πολυαμιδίου κρίθηκαν κατάλληλες για τον σχεδιασμό και την διεξαγωγή των πειραμάτων.

6.3 Διερευνητικά πειράματα εύρεσης του βέλτιστου τύπου ομογενοποίησης της χαρτόμαζας

Στα πειράματα που ακολουθούν μελετάται η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας σε ιόντα Zn^{2+} από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L.

(α.) Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν δείγματα χαρτόμαζας προερχόμενα από αυτούσια τεμαχισμένη εφημερίδα (ομογενοποίηση διαδικασίας Α) χωρίς να υποστούν κάποια ομογενοποίηση ως προς την περιεχόμενη σύστασή τους σε μελάνια. Παρασκευάστηκε διάλυμα περίπου 5 mg/L (διάλυμα i.) με αρχική τιμή συγκέντρωσης Zn βάσει ανάλυσεως με τη βοήθεια της ατομικής απορροφήσεως 4,8 mg/L και αρχική τιμή pH= 3,75 (Α' σειρά πειραμάτων)

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων του Zn παρουσίασαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανομοιομορφία ως προς την περιεκτικότητα σε μελάνια με αποτέλεσμα κάποια κομμάτια με μεγαλύτερη περιεκτικότητα να παρουσιάζουν μικρότερη ικανότητα δέσμευσης ιόντων Zn.

Το παραπάνω συμπέρασμα εξήχθη λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι στα μελάνια των εφημερίδων περιέχονται σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως για παράδειγμα ο χαλκός (μέσοι όροι συγκεντρώσεων: 2 ppm στα ασπρόμαυρα κομμάτια, 160 ppm σε μπλε μελάνη, 14 έως 50 σε έγχρωμα μέρη), ο ψευδάργυρος και μαγγάνιο (χωρίς συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων), το κάδμιο και ο μόλυβδος (σε ίχνη)^[63] τα οποία δυσχεραίνουν την δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων παίζοντας ανταγωνιστικό ρόλο στην προσρόφησή τους.

(β.) Αρχικά έγινε προσδιορισμός της υγρασίας δειγμάτων χαρτόμαζας τα οποία ομογενοποιήθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία B, δηλαδή με ομογενοποίηση της χαρτόμαζας σε πολτοποιητή, διήθηση αυτής και χρησιμοποίησή της με σχετικά υψηλό ποσοστό υγρασίας (περίπου 75%).

Παρασκευάστηκε διάλυμα 5 mg/L (διαδικασίας i) με αρχική τιμή συγκέντρωσης Zn βάσει αναλύσεως με τη βοήθεια της ατομικής απορροφήσεως 4,7 mg/L και αρχική τιμή pH=4,1.

Στα δοχεία πολυαιθυλενίου προστέθηκαν 100 g διαλύματος Zn συγκέντρωσης 5 mg/L και ποσότητα χαρτόμαζας η οποία αντιστοιχεί σε ξηρό βάρος 1 g περιβαλλόμενη από οθόνη πολυαμιδίου (διαστάσεων 14 cm x 14,5 cm και μάζας 0,5 g) (Α' σειρά πειραμάτων). Τα δοχεία παρέμειναν ανακινούμενα σε υδατόλουτρο για μία, δύο, τρεις, τέσσερις, πέντε και 18 ώρες. Στα δείγματα που ελήφθησαν πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές αναλύσεις με φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους σε Zn.

Οι συνθήκες του πειράματος συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.1: Συνθήκες πειράματος.

Θερμοκρασία (°C)	25
Αριθμός ανακινήσεων ανά λεπτό (rpm)	115
Χρονική διάρκεια επεξεργασίας (min)	60
Ξηρό βάρος χαρτόμαζας (g)	1
Όγκος υδατ. δ/τος Zn (mL)	100
Αναλογία όγκο υδατ. δ/τος Zn / βάρος χαρτιού (ml/g)	100/1

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων 3 επαναλήψεων του πειράματος:

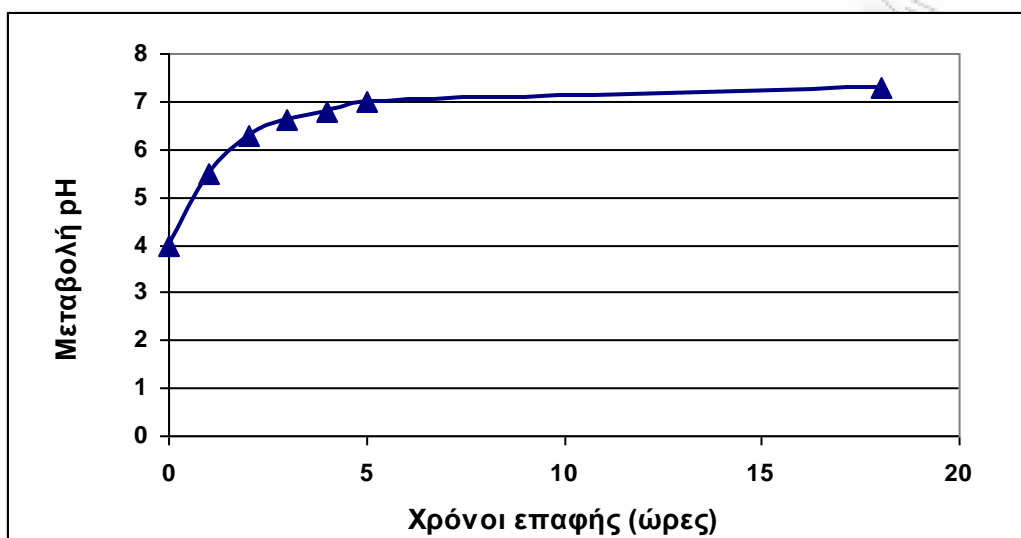
Πίνακας 6.2: Τελικές συγκεντρώσεις στα δοχεία, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας.

Χρόνος επαφής (ώρες)	Τελικές συγκεντρώσεις (mg/L)	% Απομάκρυνση ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)
0	4,7 ± 0,10	0 %	0
1	2,70 ± 0,10	(43,2 ± 2,8) %	0,20 ± 0,02
2	2,15 ± 0,20	(54,4 ± 4,3) %	0,24 ± 0,02
3	1,90 ± 0,23	(59,6 ± 5,0) %	0,26 ± 0,03
4	1,70 ± 0,10	(63,5 ± 2,5) %	0,28 ± 0,03
5	1,50 ± 0,07	(68,4 ± 1,5) %	0,30 ± 0,03
18	1,10 ± 0,20	(77,3 ± 4,0) %	0,35 ± 0,02

Παρατηρήσεις:

- Παρατηρήθηκε ότι η τιμή του pH με την πάροδο του χρόνου παρουσίασε συνεχή αύξηση, φτάνοντας μέχρι την τιμή 7,4 στις 18 ώρες (82,5% αύξηση) και στην τιμή 7 στις 5 ώρες (75% αύξηση). Η μεταβολή του pH σε σχέση με

τον χρόνο επεξεργασίας της χαρτόμαζας με το υδατικό δ/μα Zn αρχικού pH 4, απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:

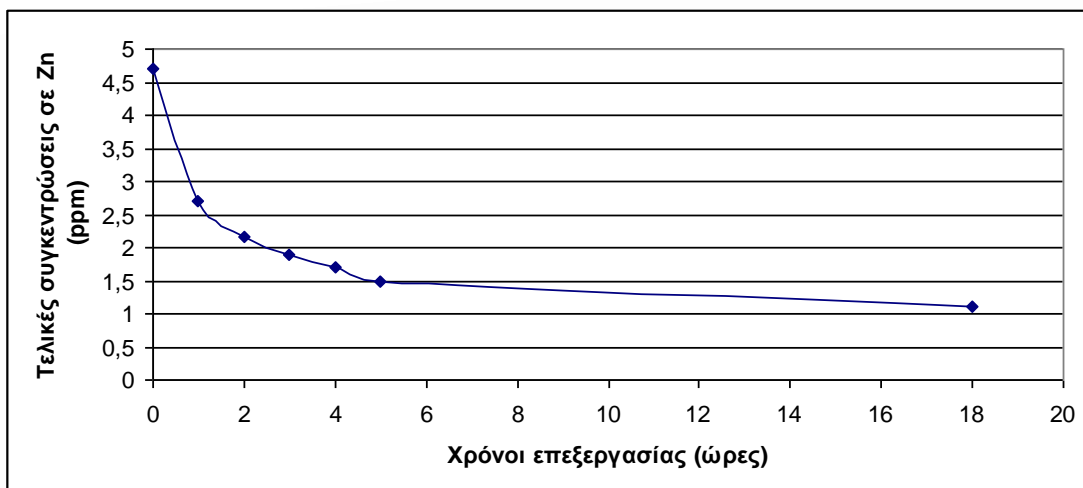


Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα μεταβολής pH σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής.

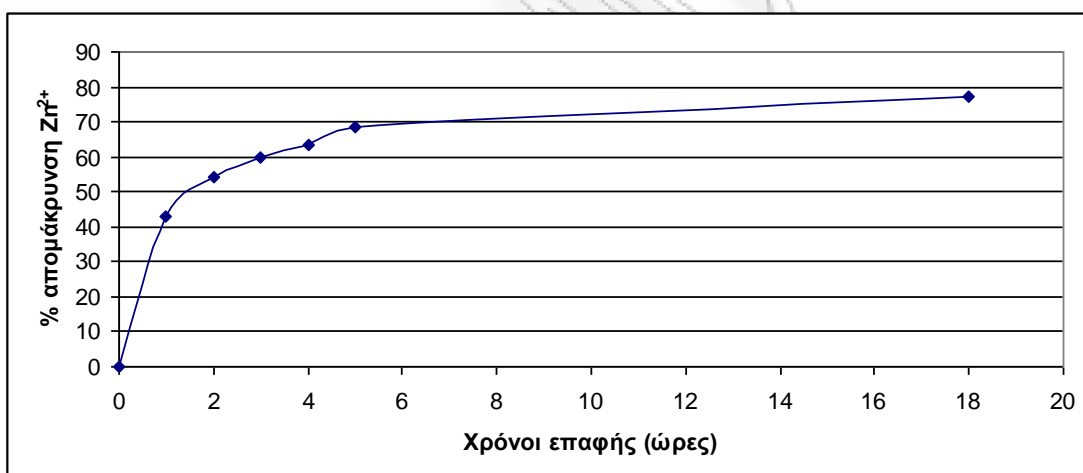
Πίνακας 6.3: Τελικές τιμές pH

Χρόνος επαφής χαρτόμαζας με υδατικό δ/μα Zn (ώρες)	Τελική τιμή pH
1	5,5
2	6,3
3	6,6
4	6,8
5	7,0
18	7,3

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τελικές συγκεντρώσεις των διηθημάτων σε Zn καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας των δειγμάτων.



Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα τελικών συγκεντρώσεων διηθημάτων σε Zn (mg/L) ως προς το χρόνο επαφής.



Διάγραμμα 6.3: Διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης Zn ως προς το χρόνο επαφής.

(γ.) Η ίδια πειραματική διαδικασία (β.) όπως περιγράφηκε παραπάνω εφαρμόστηκε στις ίδιες συνθήκες και για την χαρτόμαζα που ομογενοποιήθηκε με τη διαδικασία Γ. Η διαφορά μεταξύ των δύο τύπων χαρτόμαζας είναι ότι η συγκεκριμένη χαρτόμαζα είναι σχεδόν ξηρή αφού παρέμεινε σε σκοτεινό και ξηρό μέρος για 10 ημέρες, έχοντας αποκτήσει φυσική υγρασία περίπου 7%. Στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι η ανομοιογένεια ως προς την περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα χαρτόμαζας, μπορεί να προκαλέσει μεγάλη διασπορά στα τελικά

αποτελέσματα και συνεπώς να οδηγήσει σε μεγάλα συστηματικά σφάλματα. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να αφαιρεθεί με φυσικό τρόπο η υγρασία από την χαρτόμαζα. Επιπλέον για χάρην ευκολίας, χωρίς να χρειαστεί να υπεισέλθουμε σε θέματα γεωμετρίας, που απαιτεί η χρήση της οθόνης πολυαμιδίου σχετικά με τον όγκο του πουργιού και την κυκλοφορία του νερού μέσα από την χαρτόμαζα, το τελικό σύστημα απλοποιήθηκε αφαιρώντας από αυτό τις οθόνες (B' σειρά πειραμάτων).

Μετά την ολοκλήρωση της επαφής με το υδατικό διάλυμα, για την παραλαβή των διηθημάτων πραγματοποιήθηκαν διηθήσεις υπό κενό χρησιμοποιώντας υάλινους ηθμούς Gooch πορώδους 4 (10 μ m) στους οποίους είχαν τοποθετηθεί και φίλτρα μικροδιηθήσεως (Whatman με άνοιγμα πόρων 5 μ m) ώστε τα προς ανάλυση διηθήματα να είναι απαλλαγμένα από ίνες και μικρο-ινίδια της χαρτόμαζας.

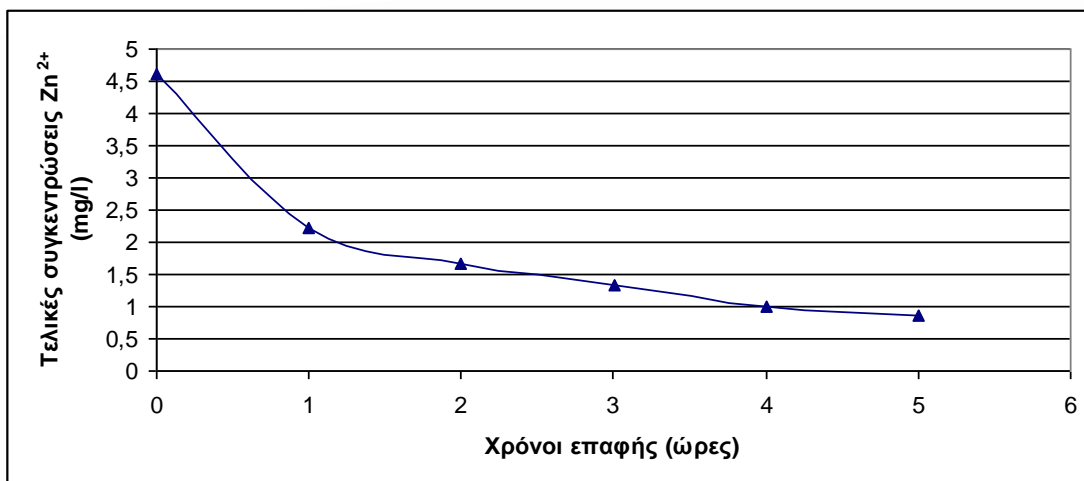
Αρχική συγκέντρωση Zn (πειραματική τιμή) = 4,6 mg/L και αρχική τιμή pH= 3,9.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων 3 επαναλήψεων του πειράματος:

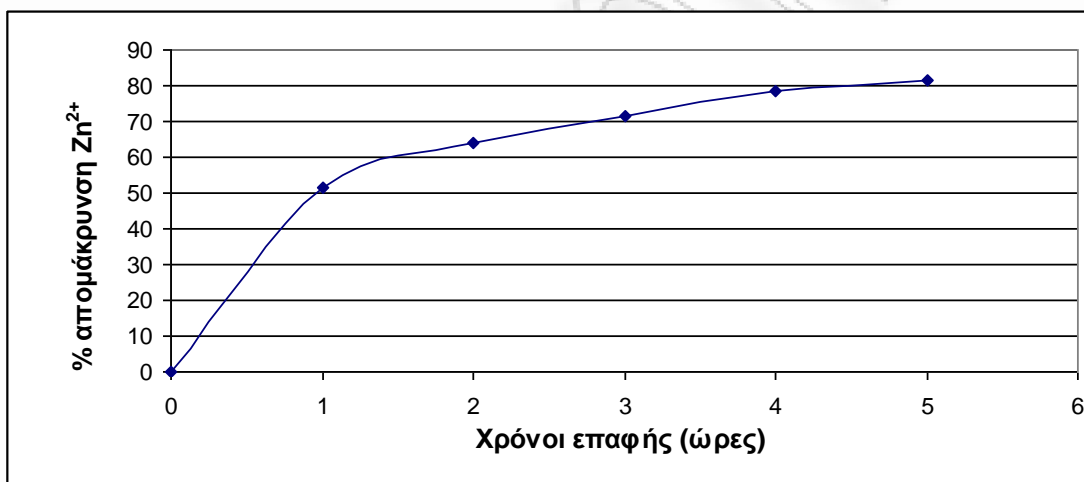
Πίνακας 6.4: Τελικές συγκεντρώσεις στα δοχεία, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας.

Χρόνος επαφής (ώρες)	Τελικές συγκεντρώσεις (mg/L)	% Απομάκρυνση ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)
0	4,6 \pm 0,06	0 %	0
1	2,23 \pm 0,20	(51,55 \pm 4,30) %	0,22 \pm 0,02
2	1,67 \pm 0,09	(63,77 \pm 2,05) %	0,27 \pm 0,01
3	1,32 \pm 0,12	(71,26 \pm 2,67) %	0,30 \pm 0,01
4	1,00 \pm 0,15	(78,26 \pm 3,26) %	0,33 \pm 0,01
5	0,86 \pm 0,07	(81,40 \pm 1,58) %	0,35 \pm 0,01

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τελικές συγκεντρώσεις των διηθημάτων σε Zn καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας των δειγμάτων.

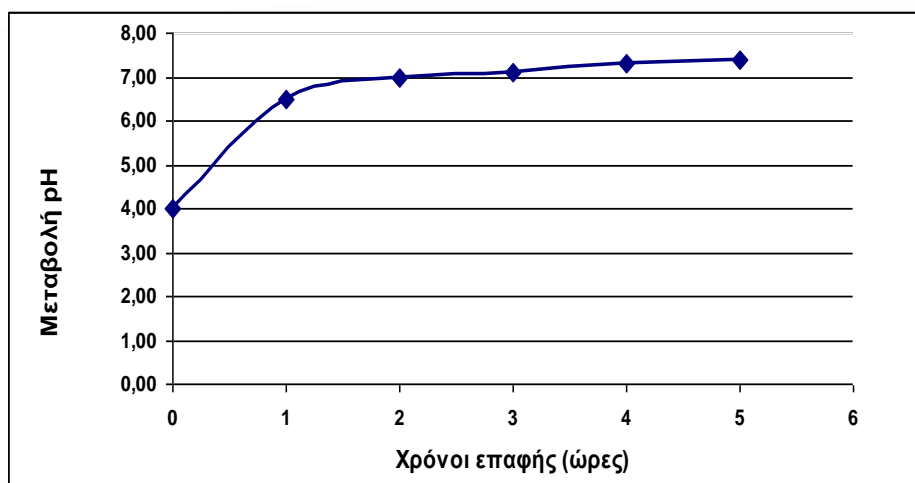


Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα τελικών συγκεντρώσεων διηθημάτων σε Zn (mg/L) ως προς το χρόνο επαφής.



Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης Zn ως προς το χρόνο επαφής.

Η μεταβολή του pH σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασίας της χαρτόμαζας με το υδατικό δ/μα Zn αρχικού pH 4, απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6.6: Διάγραμμα μεταβολής pH σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής.

Πίνακας 6.5: Τελικές τιμές pH και ποσοστιαία μεταβολή pH

Χρόνος επαφής χαρτόμαζας με υδατικό δ/μα Zn (ώρες)	Τελική τιμή pH
1	6,5
2	7,0
3	7,1
4	7,3
5	7,4

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών β. και γ., διαπιστώνονται τα παρακάτω:

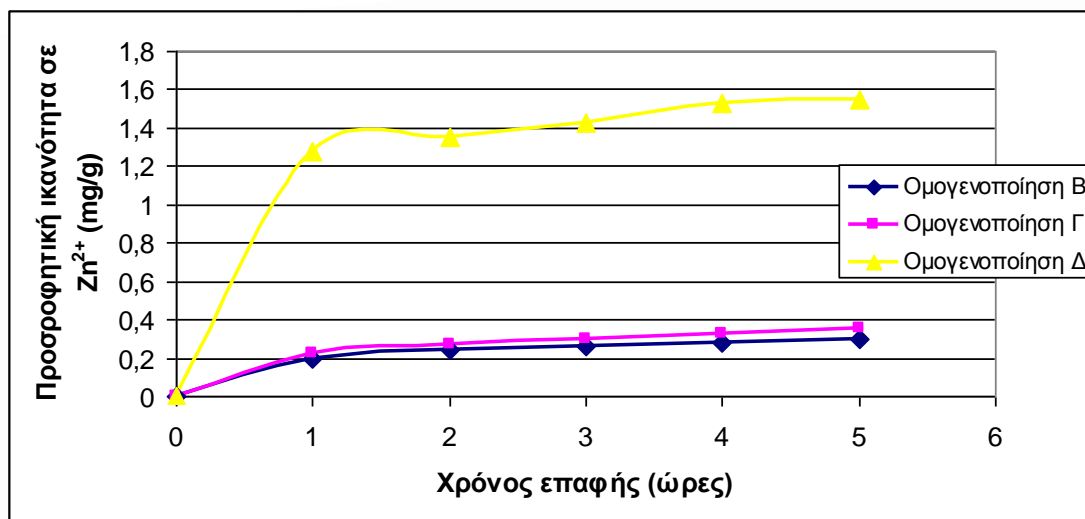
1. Η ξηρή χαρτόμαζα στη διαδικασία γ. όπου δεν έγινε χρήση της οθόνης πολυαμιδίου παρουσιάζει ροφητική ικανότητα αυξημένη κατά 10-13 % σε σχέση με την υγρή χαρτόμαζα, την περιβαλλόμενη από πολυαμίδιο. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί πιθανώς στην καλύτερη κυκλοφορία του υδατικού διαλύματος ιόντων Zn μέσα από τις διεσπαρμένες ίνες της χαρτόμαζας καθώς και στην μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής των ιών με το διάλυμα. Αντίθετα, στην διαδικασία β., η χαρτόμαζα βρίσκεται συσσωρευμένη μέσα στην οθόνη και για το λόγο αυτό παρουσιάζει μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια. Επιπλέον, κατά την ανακίνηση, η κυκλοφορία του νερού μέσα από τις ίνες περιορίζεται μέσα στο χώρο που σχηματίζεται από το πουγκί παρεμποδίζοντας έτσι το φαινόμενο της προσρόφησης.

2. Συμπερασματικά λοιπόν, συγκρίνοντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα ροφήσεως ιόντων Zn από τη μηχανική χαρτόμαζα, διαπιστώθηκε ότι βέλτιστα αποτελέσματα δέσμευσης ιόντων Zn από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L, επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας ξηρή χαρτόμαζα, η οποία υπό μορφή αιωρήματος ινών έρχεται σε επαφή με το διάλυμα ιόντων Zn.
3. Παρατηρήθηκε ότι την πρώτη ώρα δεσμεύτηκε παραπάνω από το 50% της αρχικής ποσότητας ιόντων Zn στο διάλυμα. Κατά την δεύτερη και τρίτη ώρα δεσμεύτηκαν ένα επιπλέον 12% και 8% αντίστοιχα.

(δ.) Στη συνέχεια κρίθηκε σκόπιμο να επιχειρηθεί η αύξηση της επιφάνειας του χρησιμοποιούμενου ροφητικού μέσου. Σε αυτό συνηγόρησαν τόσο τα προηγούμενα πειραματικά αποτελέσματα, όσο και σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές^[60]. Για τον λόγο αυτό, η ξηρή χαρτόμαζα η οποία είχε παραχθεί με τη διαδικασία Γ, έλαβε χνουδωτή (fluffy) μορφή, μετά από κατεργασία της σε αναμεικτήρα (διαδικασία Δ). Με τη χαρτόμαζα αυτή διεξήχθησαν τα πειράματα της σειράς Γ.

Στην περίπτωση μελέτης του Zn επιλέχθηκε η αναλογία ξηρού βάρους ροφητικού μέσου προς όγκο του διαλύματος 1 / 10 (L/g).

Στην τελευταία περίπτωση ομογενοποιημένης χαρτόμαζας σύμφωνα με τη διαδικασία Δ, πραγματοποιήθηκε πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου, για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L. Βάσει αυτής της τιμής εξετάστηκε κατ' επέκταση η ικανότητα προσρόφησης ιόντων Zn της χαρτόμαζας από υδατικά διαλύματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 6.7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσροφητικής ικανότητας χαρτόμαζας σε Zn συναρτήσει του χρόνου επαφής για τις τρεις διαδικασίες ομογενοποίησης (B, Γ, Δ).

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ανά μονάδα μάζας ροφητικού μέσου σημειώνεται με την ομογενοποίηση διαδικασίας Δ (fluffy χαρτόμαζα). Η χαρτόμαζα τύπου Β είναι ομογενοποιημένη αλλά έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας (περίπου 75%), η χαρτόμαζα τύπου Γ είναι ομογενοποιημένη και έχει μικρό ποσοστό υγρασίας (περίπου 7%) και η χαρτόμαζα τύπου Δ είναι ομογενοποιημένη με τον ίδιο τρόπο που ομογενοποιήθηκε η Γ αλλά έχει αλεστεί σε blender οπότε βρίσκεται σε μικρό διαμερισμό. Η απουσία πολυαμιδίου σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής της χαρτόμαζας κατόπιν ομογενοποίησης διαδικασίας Δ, έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη κυκλοφορία του διαλύματος ιόντων Zn μέσα από ίνες και επομένως την αυξημένη ροφητική ικανότητα σε σχέση με τα άλλα είδη ομογενοποίησης.

6.4 Μελέτη εκρόφησης ιόντων Zn από μη απομελανωμένη χαρτόμαζα fluffy

Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη μελανίων στις ίνες της μη απομελανωμένης χαρτόμαζας, θεωρήθηκε αναγκαίο να μελετηθεί αν ιόντα Zn τα οποία ενδεχομένως να υπάρχουν στα προσκολλημένα μελάνια θα μπορούσαν να εκροφηθούν προς τα υδατικά διαλύματα Zn μεταβάλλοντας τόσο τις αρχικές συγκεντρώσεις του εξεταζόμενου μετάλλου όσο και τις τελικές στα διηθήματα.

Διεξήχθησαν πειράματα όπου εξετάστηκε αν τα τυχόν υπάρχοντα ιόντα Zn από τα μελάνια των ινών έστω και σε μικρές συγκεντρώσεις θα μπορούσαν να διαφύγουν προς την υγρή φάση.

Συγκεκριμένα εξετάστηκε αν η ποσότητα της ομογενοποιημένης μη απομελανωμένης χαρτόμαζας (fluffy) που χρησιμοποιήθηκε στα παραπάνω πειράματα μελέτης ροφήσεως Zn για χρόνο επαφής 1 ώρα, μπορεί να εκροφήσει ιόντα Zn. Ως διαλυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, όγκου 100 ml (όγκος που χρησιμοποιήθηκε στα παραπάνω πειράματα). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η εκρόφηση των μεταλλικών ιόντων ευνοείται σε χαμηλές τιμές του pH, η τιμή pH του νερού επιλέχθηκε να είναι 3 καθώς και μια υψηλότερη pH=6 που είναι η τελική τιμή pH των διηθημάτων στα πειράματα. Οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.6: Συνθήκες πειράματος

Θερμοκρασία (°C)	25
Αρχικές τιμές pH απιονισμένου νερού	3,1 , 6,1
Αριθμός ανακινήσεων ανά λεπτό (rpm)	115
Χρονική διάρκεια επεξεργασίας (min)	60
Ξηρό βάρος χαρτόμαζας (g)	0,2
Όγκος υδατ. δ/τος Zn (ml)	100
Αναλογία όγκου διαλύματος Zn/βάρος χαρτόμαζας (L/g)	100/0,2

Πίνακας 6.7: Τελικές συγκεντρώσεις Zn στα διηθήματα

pH απιονισμένου νερού	Συγκεντρώσεις Zn (mg/l)
3	0,013 ± 0,005
6	0,13 ± 0,01

Συνεπώς, η ποσότητα Zn που μπορεί να εκροφηθεί από 0,2 g χαρτόμαζας είναι ιδιαίτερα χαμηλή και κυμαίνεται από 0,001 έως 0,01 g.

6.5 Πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία εξετάστηκαν τέσσερις αναλογίες όγκου προς τη μάζα του ροφητικού μέσου. Οι όγκοι των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 50 και 100 ml. Στα διαλύματα όγκου 50 ml προστέθηκαν 250 ή 500 mg ροφητικού μέσου. Στα διαλύματα όγκου 100 ml προστέθηκαν 500 ή 1000 mg ροφητικού μέσου. Έτσι οι αναλογίες όγκου (σε ml) προς βάρος (σε g) ήταν: 50/0,25, 100/0,50 (άρα 200/1) και 50/0,5, 100/1 (άρα 100/1).

Ως εξεταζόμενος χρόνος επαφής του διαλύματος με τη χαρτόμαζα για τις 4 προηγούμενες αναλογίες επιλέχθηκε η μία ώρα δεδομένου ότι όπως ήδη διαπιστώθηκε (πειραματική διαδικασία (γ.)) η μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων Zn προσροφάται κατά την 1^η ώρα.

Το διάλυμα ιόντων Zn έχει τα εξής χαρακτηριστικά: $C_{\text{θεωρ}} = 5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{πειραμ}} = 4,6 \text{ mg/L}$ και $\text{pH} = 4$.

Οι λόγοι που εξετάστηκαν παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.8: Ξηρό βάρος χαρτόμαζας / όγκο διαλύματος Zn (g / L)

Όγκος διαλύματος Zn / Ξηρό βάρος χαρτόμαζας (ml/g)	
50/0,25 (ml/g)	50/0,5 (ml/g)
100/0,5 (ml/g)	100/1 (ml/g)

Πίνακας 6.9: Τελικές συγκεντρώσεις Zn στα διαλύματα, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας.

Αναλογία όγκου δ/τος Zn προς fluffy χαρτόμαζα (ml/g) (για 1 ώρα ανακίνηση)	Τελικές συγκεντρώσεις (mg/L)	% Απομάκρυνση ιόντων Zn (Cαρχ. - Cτελ.)/Cαρχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)
50/0,5	0,46 ± 0,05	(90,10 ± 1,15)%	0,44 ± 0,01
100/1	0,44 ± 0,05	(90,34 ± 1,15)%	0,44 ± 0,02

Αναλογία όγκου δ/τος Zn προς fluffy χαρτόμαζα (ml/g) (για 1 ώρα ανακίνηση)	Τελικές συγκεντρώσεις (mg/L)	% Απομάκρυνση ιόντων Zn (Cαρχ. - Cτελ.)/Cαρχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)
50/0,25	0,83 ± 0,05	(81,88 ± 1,12)%	0,78 ± 0,03
100/0,5	0,92 ± 0,11	(80,20 ± 2,40)%	0,76 ± 0,05

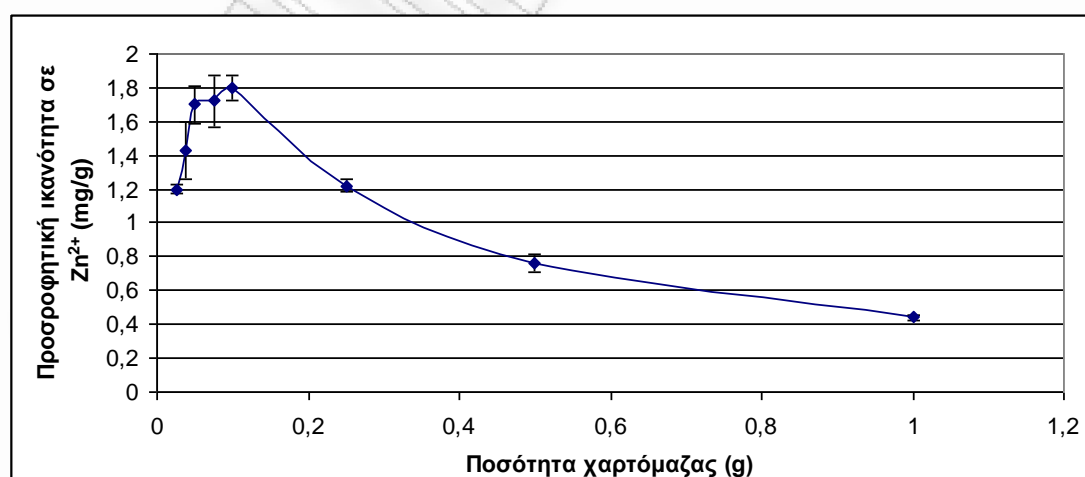
Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Όπως ήταν αναμενόμενο, στους λόγους 50/0,5 και 100/1 (ίδια αναλογία όγκου-βάρους), η χαρτόμαζα παρουσιάζει την ίδια ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn καθώς και την ίδια προσροφητική ικανότητα (loading capacity) σε ιόντα Zn. Το ίδιο ισχύει και για τους λόγους ίδιας αναλογίας 100/0,5 και 50/0,25.
2. Για σταθερή τιμή όγκου διαλύματος (και στις 2 δυάδες αναλογιών) μεταβάλλοντας την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, παρατηρείται ότι με την χρήση διπλάσιας ποσότητας προσροφητικού επιτυγχάνονται συγκεντρώσεις μικρότερες σχεδόν κατά το ήμισυ στα διηθήματα σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Η διαφορά αυτή, στις τελικές συγκεντρώσεις, αντιστοιχεί σε διαφορά ποσοστιαίας απομάκρυνσης περίπου 10%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ποσότητα προσροφημένου Zn ανά γραμμάριο εφημερίδας είναι μεγαλύτερη (σχεδόν η διπλάσια) στην αναλογία 200/1 όπου έχουμε τη μισή μάζα χαρτιού σε σχέση με την αναλογία 100/1.
3. Για σταθερή ποσότητα χαρτόμαζας και σταθερή συγκέντρωση ιόντων Zn, μεταβάλλοντας τον όγκο του διαλύματος, παρατηρείται ότι για διπλάσιο όγκο διαλύματος η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας σχεδόν διπλασιάζεται.
4. Όταν η χαρτόμαζα χρησιμοποιηθεί σε διπλάσια ποσότητα (λόγοι 50/0,5 και 50/0,25) έχει ως αποτέλεσμα οι τελικές συγκεντρώσεις των διηθημάτων να είναι μικρότερες κατά το ήμισυ.

Πραγματοποιήθηκε μια πιο ολοκληρωμένη εξέταση, χρησιμοποιώντας περισσότερους λόγους, ώστε να διαπιστωθεί η βέλτιστη ποσότητα της χαρτόμαζας για σταθερό όγκο 100 mL υδατικού διαλύματος Zn ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$), όπου η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας τείνει να σταθεροποιηθεί.

Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα πειραματικού προσδιορισμού εύρεσης της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου

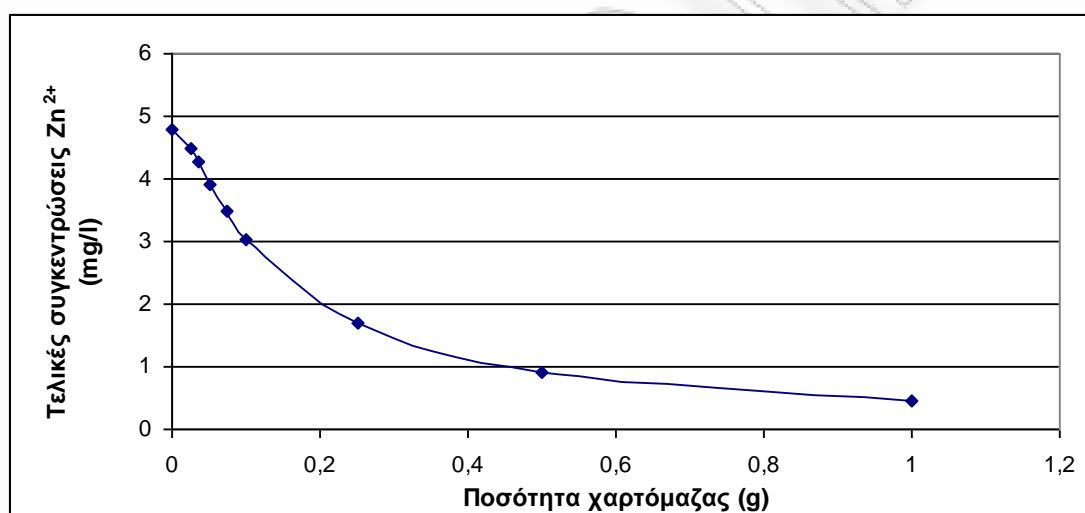
Αναλογία όγκου δ/τος Zn προς fluffy χαρτόμαζα (ml/g) (για 1 ώρα ανακίνηση)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)
100/1	$0,44 \pm 0,05$	$90,54 \pm 1,12$	$0,44 \pm 0,02$
200/1	$0,91 \pm 0,11$	$80,85 \pm 2,46$	$0,76 \pm 0,05$
400/1	$1,71 \pm 0,09$	$64,35 \pm 1,93$	$1,22 \pm 0,04$
1000/1	$3,03 \pm 0,06$	$36,81 \pm 1,20$	$1,80 \pm 0,07$
1333/1	$3,50 \pm 0,10$	$27,78 \pm 1,20$	$1,72 \pm 0,15$
2000/1	$3,90 \pm 0,10$	$19,44 \pm 1,20$	$1,70 \pm 0,11$
2703/1	$4,27 \pm 0,06$	$11,11 \pm 1,20$	$1,43 \pm 0,17$
4000/1	$4,50 \pm 0,01$	$6,25 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,03$



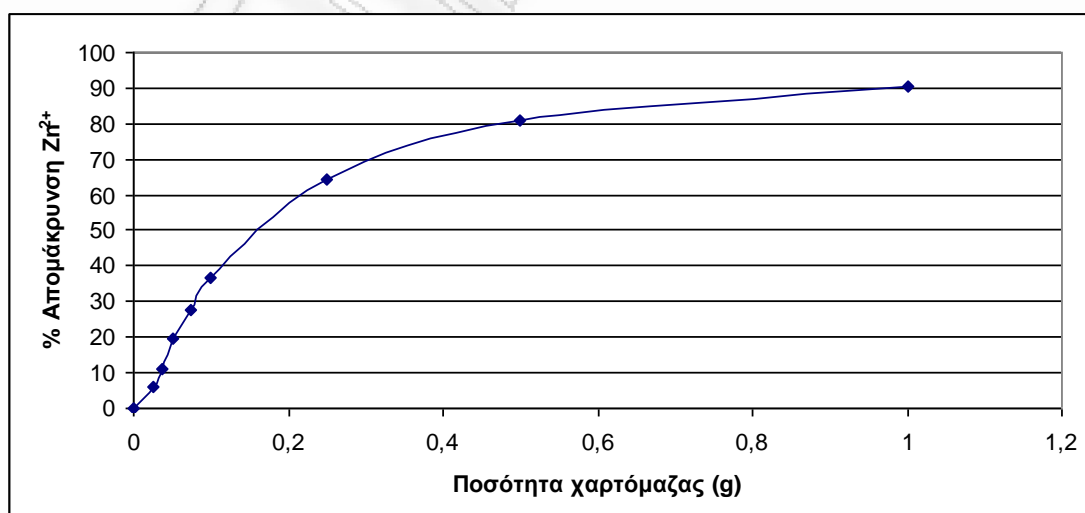
Διάγραμμα 6.8: Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας χαρτόμαζας σε σχέση με την ποσότητα αυτής (μάζα 0,025 - 1 g)

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι αυξανόμενης της ποσότητας της χαρτόμαζας μέχρι τα 0,1 g, η ικανότητα της χαρτόμαζας να προσροφήσει ιόντα Zn παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση ενώ στην συνέχεια μειώνεται λογαριθμικά μέχρι την ποσότητα 1 g. Η ποσότητα χαρτόμαζας στην οποία παρατηρείται μέγιστη προσροφητική ικανότητα βρίσκεται στην περιοχή από 0,05 έως 0,1 g. Συνεπώς, για αρχική συγκέντρωση Zn $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ και αρχική τιμή $\text{pH} = 4$ ο βέλτιστος λόγος προσροφητικού μέσου προς όγκο διαλύματος Zn είναι 100 mL/0,1 g δηλ. 1 L/g.

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι μεταβολές των τελικών συγκεντρώσεων και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Zn σε σχέση με την ποσότητα του προσροφητικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.



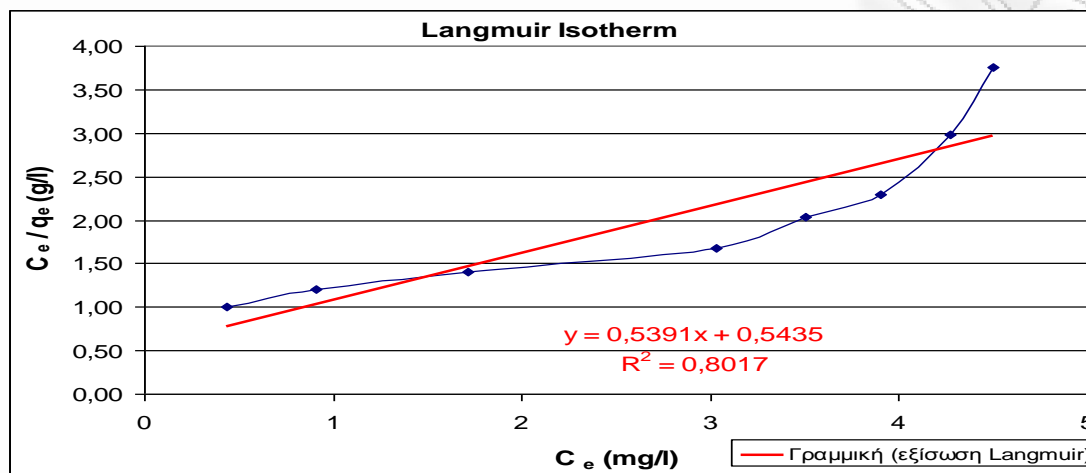
Διάγραμμα 6.9: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Zn συναρτήσει της ποσότητας χαρτόμαζας.



Διάγραμμα 6.10: Ποσοστιαία απομάκρυνση Zn συναρτήσει της ποσότητας χαρτόμαζας.

6.5.1 Εύρεση ισόθερων εξισώσεων ροφήσεως βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων

Έλεγχος Μοντέλου Langmuir



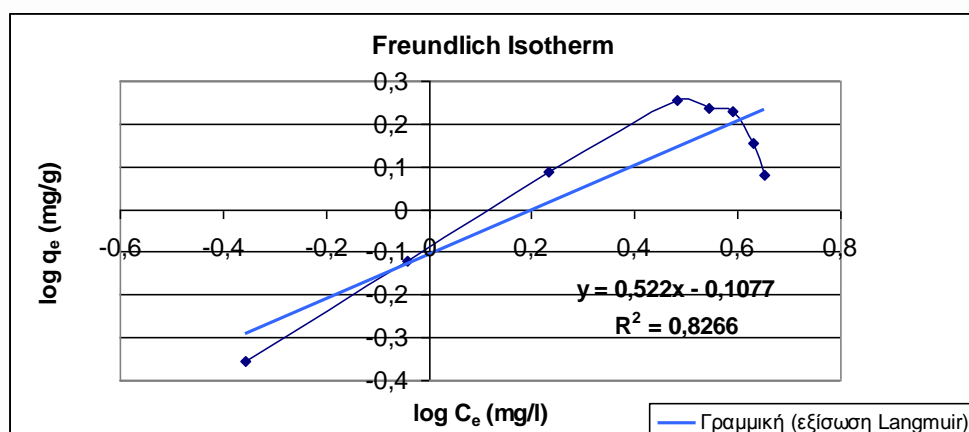
Διάγραμμα 6.11: Διάγραμμα προσροφημένης ποσότητας Zn στην ισορροπία συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος στην ισορροπία.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι σταθερές του μοντέλου Langmuir.

Πίνακας 6.11: Σταθερές μοντέλου Langmuir

Σταθερές μοντέλου Langmuir	
$b = K_L$ (l/mg)	1
R_L	0,17
Q_{max} (mg/g)	1,85
R^2	0,8017

Έλεγχος Μοντέλου Freundlich

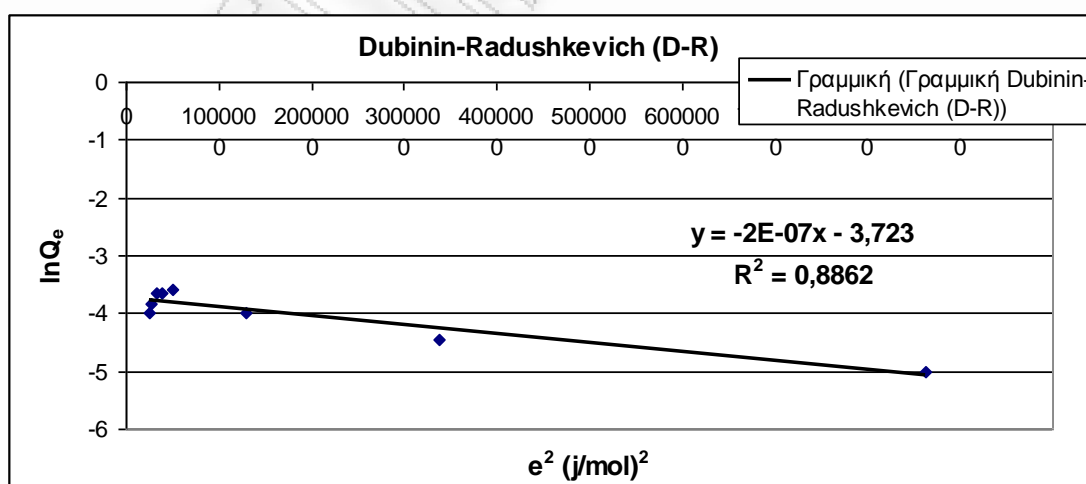


Διάγραμμα 6.12: Διάγραμμα λογαρίθμου προσροφημένης ποσότητας Zn στην ισορροπία συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του διαλύματος στην ισορροπία.

Πίνακας 6.12: Σταθερές μοντέλου Freundlich

Σταθερές μοντέλου Freundlich	
K_F (L/mg)	0,78
n_f	1,9157
R^2	0,8266

Έλεγχος Μοντέλου Dubinin-Radushkevich



Διάγραμμα 6.13: Διάγραμμα Μοντέλου Dubinin-Radushkevich.

Πίνακας 6.13: Σταθερές μοντέλου Dubinin-Radushkevich

Σταθερές μοντέλου D-R	
K_d (mol²/KJ²)	2,00E-07
Q_m (mol/g)	0,024 (1,58 mg/g)
E (kJ/mol)	1,58 (φυσική ρόφηση)
R²	0,8862

Πίνακας 6.14: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις σταθερές του κάθε μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης

Isotherm	Constants	Αρχική συγκέντρωση 4,6 (mg/l)
Freundlich	n _f	1,9157
	K _f (L/mg)	0,78
	R ²	0,8226
Langmuir	b (l/mg)	1
	Q _m (mg/g)	1,85
	R ²	0,8017
	R _L	0,17
D-R	k _d (mol ² /KJ ²)	2,00E-07
	Q _m (mg/g)	1,58
	R ²	0,8862
	E (KJ/mol)	1,58

Ο καλύτερος συντελεστής συσχέτισης είναι αυτός του μοντέλου D-R (0,8862), άρα η ρόφηση υπακούει καλύτερα στο συγκεκριμένο μοντέλο. Σύμφωνα με το μοντέλο D-R η μέγιστη ροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας ισούται με 1,58 mg προσροφημένου μετάλλου ανά γραμμάριο χαρτόμαζας και η ελεύθερη ενέργεια ισούται με 1,58 kJ/mol η οποία είναι μικρότερη της τιμής 8 kJ/mol όπου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι η μέγιστη επιτρεπτή τιμή ώστε η ρόφηση να θεωρείται φυσική.

6.6 Μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn σε χαρτόμαζα από διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 4.7, 9.7, 19, 47 mg/L για 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 24 ώρες.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα προσροφήσεως ιόντων Zn από υδατικά του διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 4.7, 9.7, 19, 47 mg/L και pH περίπου ίσο με 4 (διαλύματα i, ii, iii, iv.). Δεδομένου ότι η χαρτόμαζα σε ποσότητα 100 mg (1 g/L) απομάκρυνε μόνο το 37% της αρχικής ποσότητας Zn από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης περίπου ίσης με 5 mg/L, για να επιτύχουμε μεγάλα ποσοστά απομακρύνσεων Zn από διαλύματα μεγαλύτερων αρχικών συγκεντρώσεων θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη ποσότητα. Έτσι, η αναλογία όγκου διαλύματος προς βάρος χαρτόμαζας που επιλέχθηκε στα πειράματα είναι η μέγιστη των αναλογιών οι οποίες αντιστοιχούν στη βέλτιστη περιοχή που προέκυψε από τα αποτελέσματα του πειραματικού προσδιορισμού της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου.

Στα πειράματα που ακολουθούν εξετάστηκε, σε σταθερή θερμοκρασία και για σταθερή αναλογία όγκου υγρού προς βάρος προσροφητικού, η μεταβολή της συγκέντρωσης του Zn συναρτήσει του χρόνου. Κάθε σειρά πειραμάτων αντιστοιχούσε σε σταθερή συγκέντρωση διαλύματος Zn. Το φαινόμενο εξετάστηκε για τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Zn (4.7, 9.7, 19, 47 mg/L). Αρχικά το φαινόμενο μελετήθηκε για 24 ώρες και αφού διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του μετάλλου παρατηρείται την πρώτη ώρα, διεξήχθησαν επιπρόσθετα πειράματα κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας (ανά 10 λεπτά) προκειμένου να μελετηθεί λεπτομερέστερα η εξέλιξη του φαινομένου.

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα αλλά και τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 6.15: Συνθήκες πειράματος.

Θερμοκρασία (°C)	25
Αριθμός ανακινήσεων ανά λεπτό (rpm)	115
Χρονική διάρκεια επεξεργασίας (h)	1,2,3,4,5,6,24
Ξηρό βάρος χαρτόμαζας (g)	0,2
Όγκος υδατ. δ/τος Zn (mL)	100

Δεδομένου του μικρού όγκου υδατικού διαλύματος Zn (100 mL) και της μικρής ποσότητας χαρτόμαζας (0,2 g), δεν ήταν δυνατή η δειγματοληψία σε συχνά χρονικά διαστήματα καθώς αυτό θα προκαλούσε μεταβολή τόσο στον όγκο του διαλύματος όσο και στην ποσότητα του προσροφητικού μέσου. Οι μεταβολές αυτές δυσχεραίνουν επίσης τον υπολογισμό της νέας αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος σε Zn μετά από κάθε δειγματοληψία. Για το λόγο αυτό στο υδατόλουτρο τοποθετήθηκε μια σειρά από δοχεία τα οποία περιείχαν διάλυμα Zn της ίδιας κάθε φορά συγκεντρώσεως και την ίδια ποσότητα προσροφητικού μέσου. Κάθε δοχείο αφαιρείτο από το υδατόλουτρο μετά τον επιθυμητό χρόνο παραμονής και η συγκέντρωση του Zn που είχε απομείνει στο διάλυμα προσδιοριζόταν με ατομική απορρόφηση. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων πειραμάτων. Οι χρόνοι επαφής της χαρτόμαζας με τα διαλύματα ιόντων Zn ήταν 10 – 70 λεπτά (ανά 10 λεπτά), 120, 180, 240, 300, 360 και 1440 λεπτά της ώρας.

Πίνακας 6.16: Τελικές συγκεντρώσεις Zn των διαλυμάτων, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας (για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 4,7 mg/L)

Χρόνος (min)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Cαρχ. - Cτελ.)/Cαρχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)	pH
0	4,70 ± 0,02	0,00	0,00	3,74
10	2,60 ± 0,04	45 ± 0,5	1,05 ± 0,02	4,02
20	2,35 ± 0,02	50 ± 0,5	1,18 ± 0,01	4,13
30	2,20 ± 0,05	53 ± 1,0	1,25 ± 0,02	4,25
40	2,20 ± 0,03	53 ± 1,5	1,25 ± 0,01	4,45
50	2,15 ± 0,07	54 ± 0,5	1,27 ± 0,02	4,65
60 (1h)	2,15 ± 0,08	54 ± 1,5	1,28 ± 0,04	5,10
70	2,15 ± 0,07	54 ± 0,5	1,28 ± 0,02	5,45
120 (2h)	2,00 ± 0,01	58 ± 0,5	1,35 ± 0,01	5,55
180 (2h)	1,85 ± 0,07	61 ± 1,5	1,43 ± 0,04	5,78
240 (4h)	1,65 ± 0,07	65 ± 1,5	1,53 ± 0,01	5,85
300 (5h)	1,60 ± 0,01	66 ± 0,5	1,55 ± 0,01	6,01
360 (6h)	1,50 ± 0,01	68 ± 0,1	1,60 ± 0,01	6,10
1440 (24h)	1,45 ± 0,07	69 ± 1,5	1,63 ± 0,01	6,40

Πίνακας 6.17: Τελικές συγκεντρώσεις Zn των διαλυμάτων, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας (για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 9,7 mg/L)

Χρόνος (min)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)	pH
0	9,70 ± 0,05	0,00	0,00	3,99
10	4,75 ± 0,07	51 ± 0,70	2,48 ± 0,02	5,58
20	4,50 ± 0,05	54 ± 0,80	2,60 ± 0,01	5,69
30	4,35 ± 0,08	55 ± 0,74	2,68 ± 0,02	5,79
40	4,25 ± 0,07	56 ± 0,50	2,78 ± 0,05	5,85
50	4,15 ± 0,07	57 ± 0,70	2,78 ± 0,04	5,88
60 (1h)	4,15 ± 0,07	57 ± 0,74	2,73 ± 0,01	6,14
70	4,05 ± 0,05	58 ± 0,74	2,83 ± 0,02	6,21
120 (2h)	3,95 ± 0,07	59 ± 0,70	2,83 ± 0,04	6,28
180 (3h)	3,85 ± 0,07	60 ± 0,70	2,88 ± 0,04	6,35
240 (4h)	3,80 ± 0,61	60 ± 0,05	2,90 ± 0,05	6,45
300 (5h)	3,70 ± 0,01	62 ± 0,05	2,95 ± 0,01	6,54
360 (6h)	3,55 ± 0,07	63 ± 0,74	3,03 ± 0,04	6,62
1440 (24h)	3,50 ± 0,07	64 ± 0,05	3,05 ± 0,02	6,76

Πίνακας 6.18: Τελικές συγκεντρώσεις Zn των διαλυμάτων, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας (για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 19 mg/L)

Χρόνος (min)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)	pH
0	19,00 ± 0,02	0	0,00	4,13
10	11,7 ± 0,03	38 ± 0,85	3,65 ± 0,05	4,56
20	11,3 ± 0,05	41 ± 0,95	3,85 ± 0,04	5,02
30	11,1 ± 0,04	42 ± 0,80	3,95 ± 0,05	5,14
40	10,9 ± 0,03	43 ± 0,74	4,05 ± 0,01	5,31
50	10,9 ± 0,01	43 ± 0,50	4,05 ± 0,04	5,45

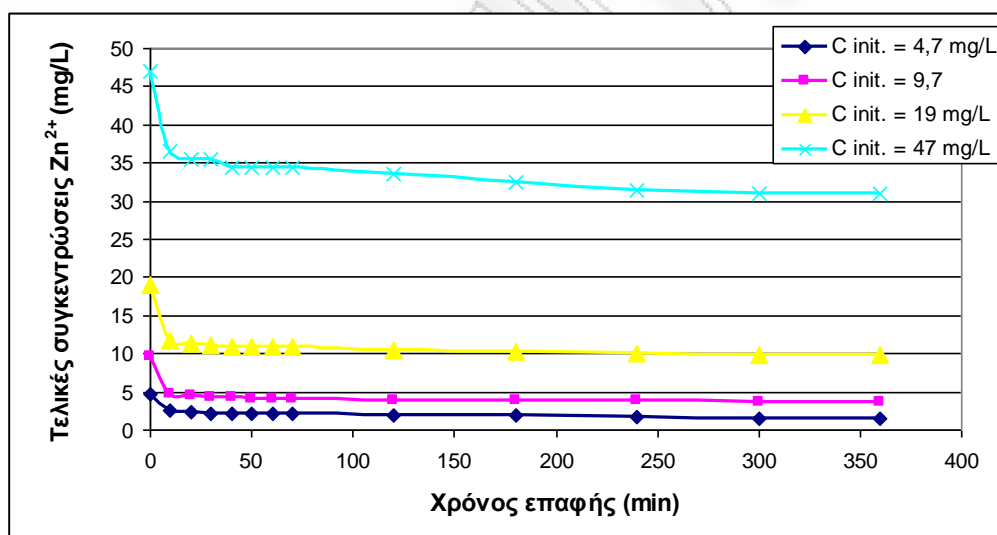
Χρόνος (min)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)	pH
60 (1h)	10,9 ± 0,14	43 ± 0,74	4,05 ± 0,07	5,89
70	10,9 ± 0,05	43 ± 1,00	4,05 ± 0,05	6,01
120 (2h)	10,5 ± 0,14	45 ± 0,74	4,25 ± 0,07	6,20
180 (3h)	10,3 ± 0,12	46 ± 0,81	4,35 ± 0,04	6,34
240 (4h)	10,1 ± 0,11	47 ± 1,50	4,45 ± 0,05	6,44
300 (5h)	9,9 ± 0,01	48 ± 0,50	4,55 ± 0,01	6,53
360 (6h)	9,8 ± 0,01	48 ± 0,50	4,60 ± 0,01	6,58
1440 (24h)	9,7 ± 0,07	49 ± 1,50	4,65 ± 0,35	6,62

Πίνακας 6.19: Τελικές συγκεντρώσεις Zn των διαλυμάτων, ποσοστιαία μεταβολή συγκέντρωσης, προσροφημένη ποσότητα Zn ανά g εφημερίδας (για διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 47 mg/L)

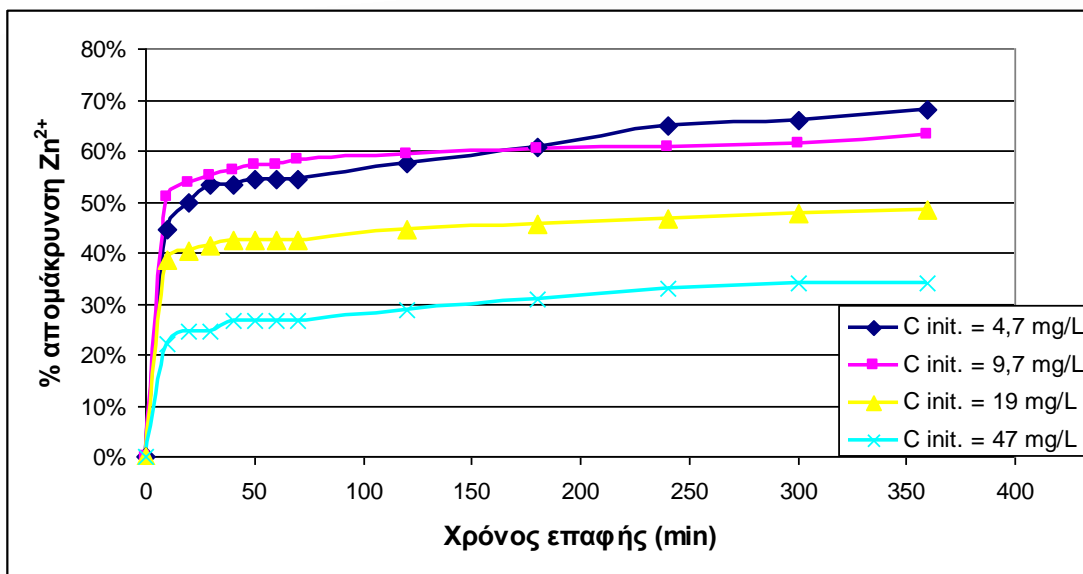
Χρόνος (min)	Τελικές συγκεντρώσεις στα διηθήματα (mg/L)	Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) ιόντων Zn (Carχ. - Cτελ.)/Carχ.	Προσροφητική ικανότητα (mg προσροφ. Zn / g Χαρτιού)	pH
0	47,0 ± 0,10	0%	0,00	3,97
10	36,6 ± 0,05	22 ± 0,5	5,20 ± 0,02	4,72
20	35,5 ± 0,35	25 ± 1,0	5,75 ± 0,04	4,86
30	35,4 ± 0,55	25 ± 0,5	5,80 ± 0,03	4,9
40	34,5 ± 0,45	27 ± 0,75	6,25 ± 0,04	5,28
50	34,5 ± 0,10	27 ± 1,0	6,25 ± 0,01	5,39
60 (1h)	34,5 ± 0,71	27 ± 0,5	6,00 ± 0,01	5,44
70	34,5 ± 0,20	27 ± 1,0	6,25 ± 0,01	5,51
120 (2h)	33,5 ± 0,71	29 ± 1,5	6,75 ± 0,35	5,86
180 (3h)	32,5 ± 0,70	31 ± 1,5	7,25 ± 0,04	6,12
240 (4h)	31,5 ± 0,61	33 ± 1,5	7,75 ± 0,35	6,18
300 (5h)	31,0 ± 0,01	34 ± 0,5	8,00 ± 0,01	6,22
360 (6h)	31,0 ± 0,01	34 ± 0,5	8,00 ± 0,01	6,29
1440 (24h)	30,5 ± 0,07	35 ± 1,5	8,25 ± 0,35	6,31

Για τις 4 εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις (4.7, 9.7, 19 και 47 mg/L), παρατηρήθηκε ότι κατά την τέταρτη ώρα οι τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ιόντων Zn σχεδόν σταθεροποιούνται. Από τις 4 μέχρι και τις 24 ώρες, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις εμφανίζουν μια επιπλέον αύξηση της τάξεως του 6,7% (η μέγιστη μεταβολή). Θεωρήθηκε λοιπόν ότι αφού στην τέταρτη ώρα επεξεργασίας της χαρτόμαζας με τα υδατικά διαλύματα Zn σημειώνεται σταθεροποίηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου, το σύστημα (χαρτόμαζα-διάλυμα Zn) βρίσκεται σε ισορροπία.

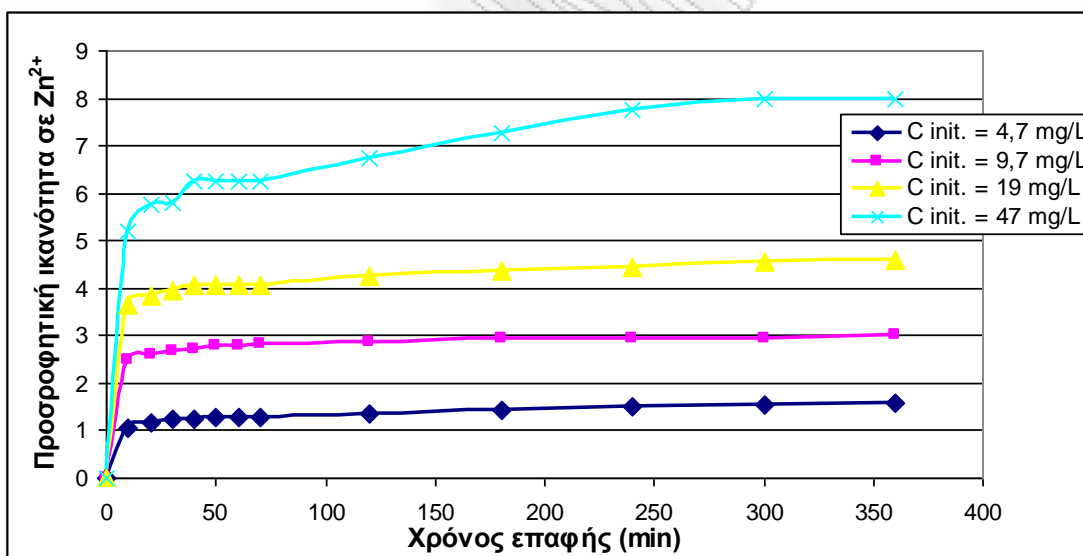
Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης Zn, τελικών συγκεντρώσεων, προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας και μεταβολής του pH σε σχέση με τον χρόνο επαφής της με τα διαλύματα.



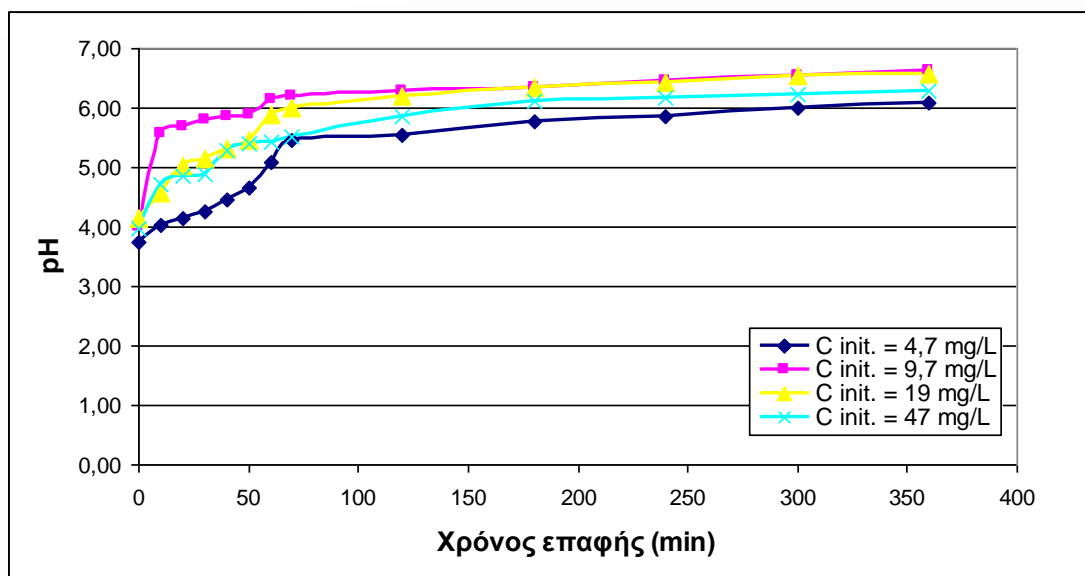
Διάγραμμα 6.14: Συγκεντρωτικό διάγραμμα τελικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων Zn συναρτήσει του χρόνου επαφής.



Διάγραμμα 6.15: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης Zn για αρχικές συγκεντρώσεις 4.7, 9.7, 19 και 47 mg/L συναρτήσει του χρόνου επαφής.



Διάγραμμα 6.16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσροφητικής ικανότητας χαρτόμαζας σε Zn συναρτήσει του χρόνου επαφής.



Διάγραμμα 6.17: Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου επαφής.

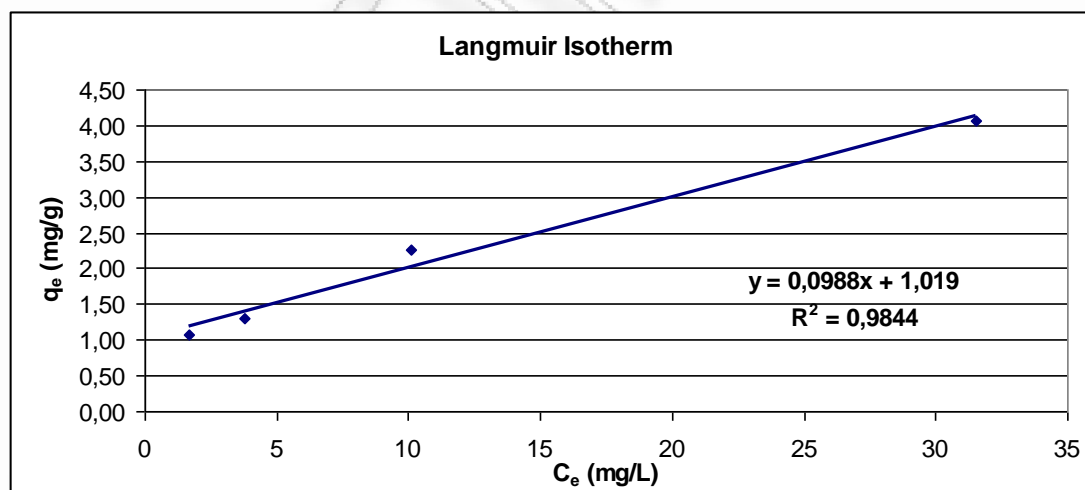
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι:

- Η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας αυξάνεται, όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση ιόντων Zn στο διάλυμα. Συνεπώς, η χαρτόμαζα εμφανίζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα στη μεγαλύτερη εξεταζόμενη συγκέντρωση ιόντων Zn δηλαδή στα 47 mg/L.
- Σε διάλυμα ιόντων Zn αρχικής συγκέντρωσης 47 mg/L επιτυγχάνεται μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση συγκριτικά με τα διαλύματα ιόντων Zn μικρότερων συγκεντρώσεων. Συνεπώς η χαρτόμαζα, δεδομένου ότι βρίσκεται σε μικρή ποσότητα, έχει φτάσει σε σημείο κορεσμού σε ιόντα Zn οπότε δεν είναι δυνατή η περαιτέρω απομάκρυνση. Μεγαλύτερη ποσότητα θα οδηγούσε σε μικρότερες τελικές συγκεντρώσεις και άρα σε μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις.
- Το pH όλων των διαλυμάτων, ενώ είχε αρχική τιμή περίπου 4, παρατηρείται ότι στο τέλος της διαδικασίας της ρόφησης λαμβάνει τιμές που κυμαίνονται στο 6-7, γεγονός που οφείλεται στην περιεχομένη στη χαρτόμαζα κυτταρίνη μέσα στα διαλύματα η οποία είναι πλούσια σε ομάδες υδροξυλίου (-OH). Επιπλέον, η χαρτόμαζα στην περίπτωση της εφημερίδας είναι μηχανική χαρτόμαζα η οποία περιέχει σε σημαντικό ποσοστό ημικυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη εκτός από τις

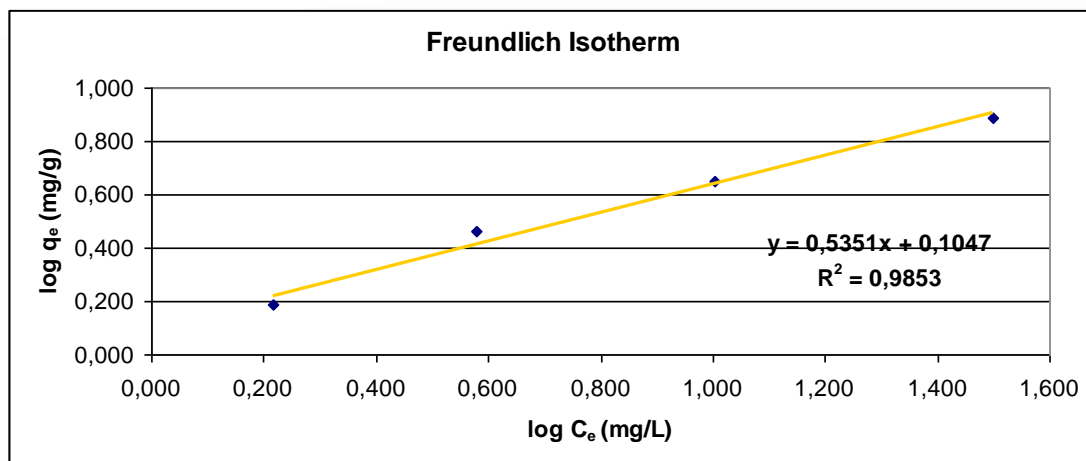
ομάδες υδροξυλίων περιέχει και καρβοξυλομάδες (οφείλονται στα ουρονικά οξέα τα οποία περιέχει η ημικυτταρίνη) οι οποίες είναι συνήθως ακετυλιωμένες. Έχει αποδειχθεί ότι αυτή η χημική σύσταση της χαρτόμαζας προκαλεί την βαθμιαία μεταβολή του pH του διαλύματος.

6.6.1 Εύρεση ισόθερμων εξισώσεων ροφήσεως των πειραματικών αποτελεσμάτων

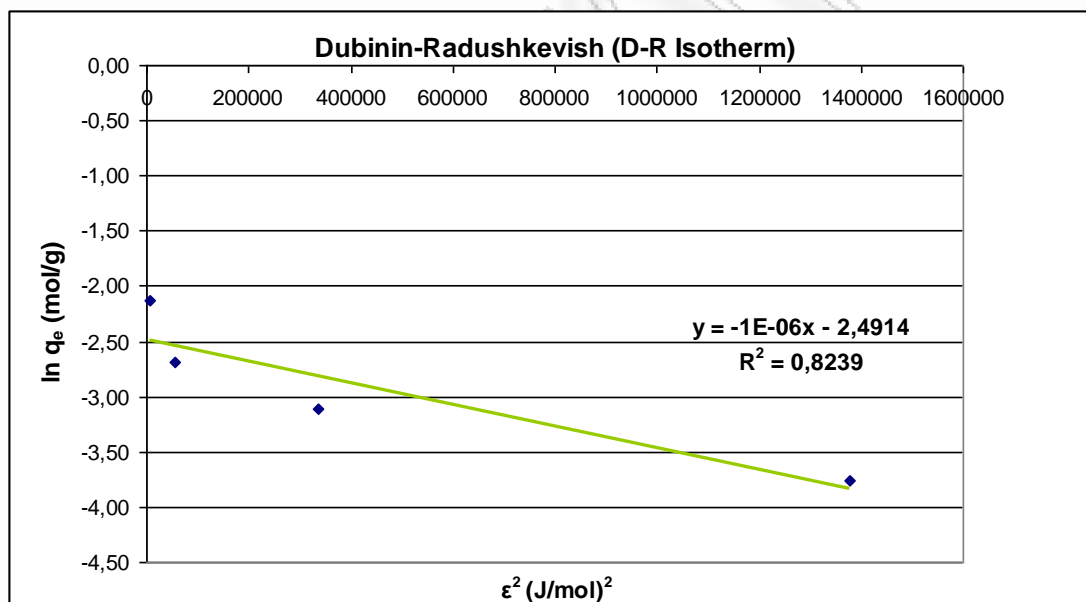
Ο σχεδιασμός του συστήματος ροφήσεως βασίζεται σε δύο κυρίως αρχές: στην ισορροπία και στην κινητική. Προκειμένου λοιπόν, να εξαχθούν οι καμπύλες ισόθερμης ροφήσεως αλλά και η κινητική ροφήσεως του Zn στη χαρτόμαζα, καθορίστηκαν τα δεδομένα ισορροπίας. Όπως προαναφέρθηκε στα παραπάνω πειράματα εύρεσης ισορροπίας, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση ιόντων Zn φαίνεται να σταθεροποιείται στην τέταρτη ώρα εξέλιξης του φαινομένου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη του μοντέλου Langmuir στη γραμμική της μορφή για διαλύματα Zn αρχικών συγκεντρώσεων 4.7, 9.7, 19 και 47 mg/L. Στο Κεφάλαιο 4 έγινε συζήτηση για τις ισόθερμες εξισώσεις ροφήσεως.



Διάγραμμα 6.18: Διάγραμμα προσροφημένης ποσότητας ιόντων Zn στην ισορροπία συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος στην ισορροπία.



Διάγραμμα 6.19: Διάγραμμα λογαρίθμου προσροφημένης ποσότητας Zn στην ισορροπία συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του διαλύματος στην ισορροπία.



Διάγραμμα 6.20: Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish

Σε βιβλιογραφικές αναφορές όπου έχει μελετηθεί η ρόφηση μεταλλικών κατιόντων από κυτταρινούχα υλικά, τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως τα 2 απλούστερα και παλαιότερα μοντέλα Freundlich, Langmuir και Dubinin-Radushkevich^{[60][64][65]}. Στις περιπτώσεις όπου μελετάται η δυνατότητα απομάκρυνσης μετάλλων με βιο-προσροφητικά μέσα, τα πειραματικά αποτελέσματα αναλύονται χρησιμοποιώντας τα τρία παραπάνω βασικά μοντέλα.

Άλλα ισόθερμα μοντέλα που χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις που προσροφητικό μέσο είναι η βιομάζα είναι τα Florry – Huggins, Redlich – Petersen, (BET) Brunauer, Emmeth and Teller, Temkim, κ.α.

Πίνακας 6.20: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις σταθερές του κάθε μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης

Isotherm	Constants	Αρχικές συγκεντρώσεις (mg/l) 4,7 , 9,7 , 19 , 47 για σταθερό βάρος χαρτόμαζας (0,2 g)
Freundlich	n_f	1,869
	K_f (L/mg)	1,273
	R^2	0,9853
Langmuir	b (l/mg)	1,08
	Q_m (mg/g)	10,12
	R^2	0,9844
	R_L	0,019 – 0,165
D-R	k_d (mol ² /KJ ²)	1,00E-06
	Q_m (mg/g)	5,41
	R^2	0,8239
	E (KJ/mol)	0,71

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του μοντέλου ρόφησης Freundlich, ο συντελεστής συσχέτισης λαμβάνει μια πολύ υψηλή τιμή (0,9853) η οποία είναι λίγο υψηλότερη από αυτήν του συντελεστή συσχέτισης της ισόθερμης Langmuir, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση που πραγματοποιείται είναι πολυστρωματική. Επιπλέον, το κλάσμα $1/n$ ισούται με 0,535. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη της μονάδος, γεγονός που φανερώνει ότι σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η ρόφηση είναι ευνοϊκή.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρειάστηκε δύο φορές να γίνει έλεγχος των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση των μοντέλων ισόθερμης ρόφησης. Η πρώτη περίπτωση ήταν στον πειραματικό προσδιορισμό της βέλτιστης αναλογίας όγκου υγρού προς τη μάζα του προσροφητικού μέσου και η δεύτερη στη μελέτη προσροφήσεως ιόντων Zn στη χαρτόμαζα από διαλύματα διαφόρων αρχικών συγκεντρώσεων για 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 24 ώρες. Παρατηρήθηκε ότι στην πρώτη περίπτωση το μοντέλο στο οποίο υπακούει η ρόφηση είναι το D-R ενώ στη δεύτερη

περίπτωση είναι το μοντέλο Freundlich. Είναι φανερό ότι οι δύο παραπάνω διαδικασίες διαφέρουν ως προς τις συνθήκες. Η πρώτη πραγματοποιείται για σταθερή αρχική συγκέντρωση μεταβάλλοντας την αναλογία όγκου διαλύματος προς μάζα ροφητικού και η δεύτερη για σταθερή αναλογία όγκου/μάζα μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, σε πολλές ερευνητικές εργασίες παρατηρείται το φαινόμενο να προκύπτουν διαφορετικές ισόθερμες λόγω διαφορετικών πειραματικών συνθηκών όπως: α) ο τρόπος παρασκευής του ίδιου ροφητικού υλικού, β) ο χρόνος ισορροπίας, γ) ο ρυθμός ανάδευσης, δ) το pH του αιωρήματος, ε) η ιονική ισχύς του αιωρήματος και στ) οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.^[55]

6.6.2 Μελέτη της κινητικής του φαινομένου

Στο σημείο αυτό εξετάζεται η κινητική του φαινομένου της ρόφησης ιόντων Zn από διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 4,7 , 9,7 , 19 , 47 mg/l για τις τέσσερις πρώτες ώρες επαφής του διαλύματος με το προσροφητικό μέσο.

Κινητική πρώτης τάξης (Lagergren first order model)

Η κινητική πρώτης τάξης υπακούει στην εξίσωση Lagergren:

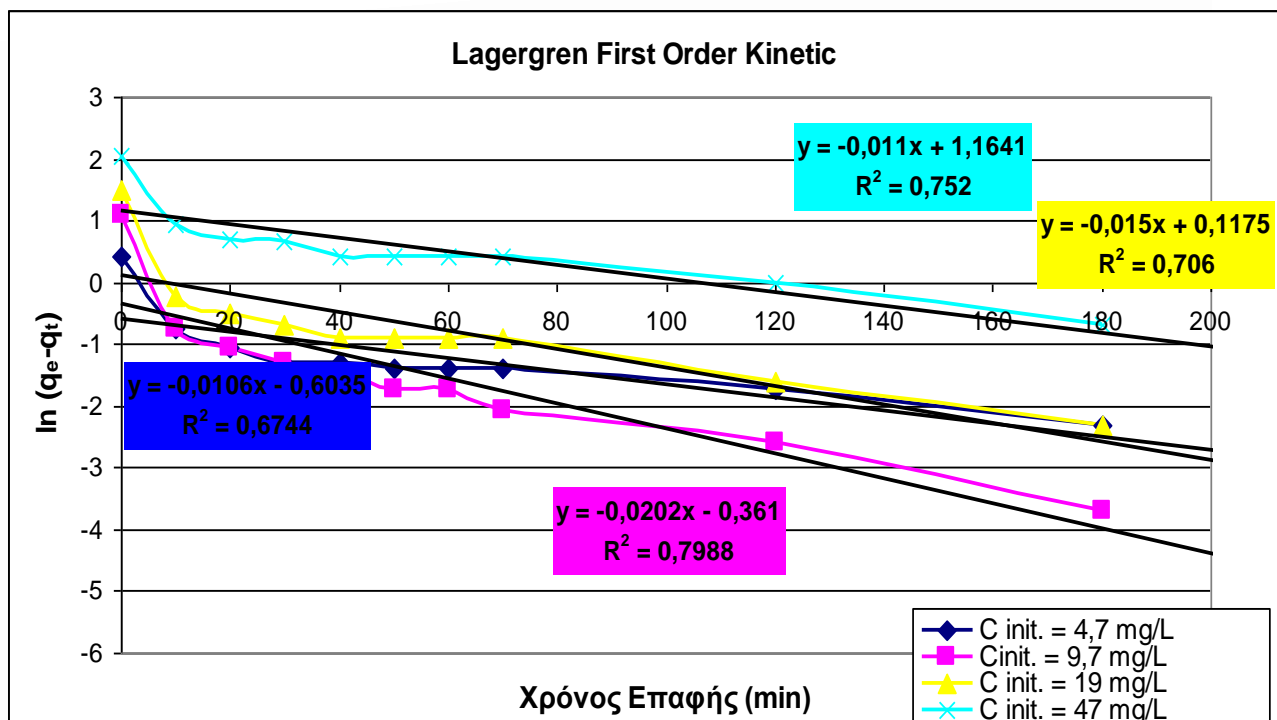
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

όπου,

q_e : η ποσότητα του μετάλλου η οποία βρίσκεται στην επιφάνεια της χαρτόμαζας τη στιγμή της ισορροπίας (mg/g)

q_t : η ποσότητα του μετάλλου που ροφάται σε χρόνο t (mg/g)

K_1 : η σταθερά της κινητικής πρώτης τάξης^[64]



Διάγραμμα 6.21: Κινητική πρώτης τάξης (Lagergren), $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου επαφής.

Πίνακας 6.21: Σταθερές κινητικής πρώτης τάξης (Lagergren)

Σταθερές κινητικής πρώτης τάξης Lagergren			
Αρχικές συγκεντρώσεις Zn (mg/l)	R^2	K_1 (αρνητική τιμή της κλίσης)	q_e (mg/g)
4,7	0,6744	0,0106	1,65
9,7	0,7988	0,0202	2,90
19	0,706	0,015	4,45
47	0,752	0,011	7,75

Κινητική δεύτερης τάξης (Pseudo second order rate)

Οι εξισώσεις κινητικής χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί η ροφητική συμπεριφορά του μετάλλου από τη χαρτόμαζα. Όμως, ο συντελεστής συσχέτισης δεν ήταν αρκετά υψηλός και για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα δεν κρίθηκαν ικανοποιητικά. Ωστόσο, εφαρμόστηκε επιτυχώς η κινητική δεύτερης τάξης,

με πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης, γεγονός που επιτρέπει την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της διαδικασίας της ρόφησης.

Η κινητική δεύτερης τάξης υπακούει στην παρακάτω εξίσωση:

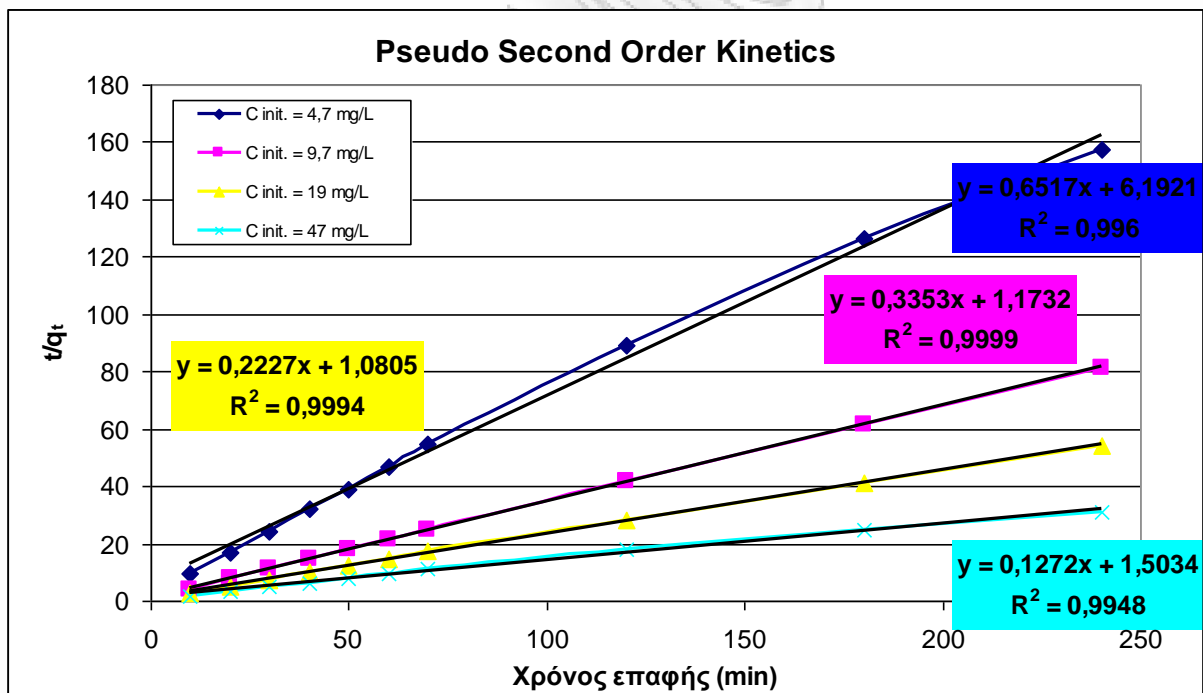
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

όπου,

K: η σταθερά ρόφησης δεύτερης τάξης, (g mg⁻¹ min⁻¹)

q_e: η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στην ισορροπία (mg g⁻¹)

q_t: η ποσότητα του προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t (mg g⁻¹) [60][64]



Διάγραμμα 6.22: Κινητική δεύτερης τάξης (Pseudo Second Order), t/q_t συναρτήσεϊ του χρόνου επαφής.

Πίνακας 6.22: Σταθερές κινητικής δεύτερης τάξης.

Σταθερές κινητικής δεύτερης τάξης			
Αρχικές συγκεντρώσεις Zn (mg/l)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)
4,7	0,996	1,65	0,06859
9,7	0,9999	2,90	0,09583
19	0,9994	4,45	0,04590
47	0,9948	7,75	0,01076

Τα αποτελέσματα της κινητικής δεύτερης τάξης εμφανίζουν τέλεια γραμμικότητα με πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης.

Μοντέλο διάχυσης (Intraparticle Diffusion Model)

Προκειμένου να διαπιστωθεί ο μηχανισμός διάχυσης των ιόντων του Zn από την υγρή φάση στο ροφητικό μέσο, έγινε έλεγχος προσαρμογής των δεδομένων ισορροπίας στο μοντέλο διάχυσης το οποίο υπακούει στην παρακάτω εξίσωση:

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

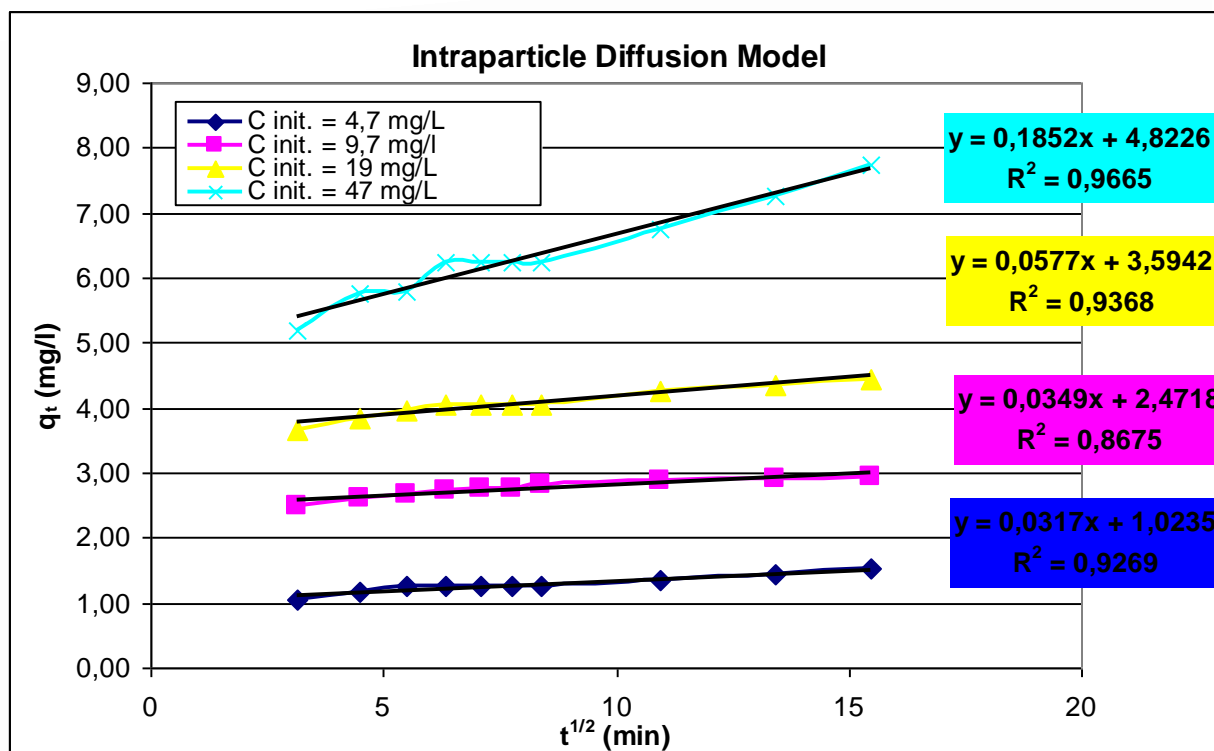
όπου,

q_t: η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή *t* (mg g⁻¹)

C: το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα yy'

K_p: η σταθερά του μοντέλου διάχυσης (g/(g min^{1/2})) [65]

Το μοντέλο διάχυσης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες: α) στην εξωτερική και β) στην εσωτερική. Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τη διάχυση στο εσωτερικό του ροφητικού μέσου και αφορά τη διάχυση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια και στους πόρους του ροφητικού μέσου.



Διάγραμμα 6.23: Μοντέλο διάχυσης, ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t συναρτήσει του ημίσειου χρόνου επαφής.

Πίνακας 6.23: Σταθερές μοντέλου διάχυσης.

Σταθερές μοντέλου διάχυσης (Intraparticle Diffusion Model)			
Αρχικές συγκεντρώσεις Zn (mg/l)	R^2	K_p (g / g min ^{1/2})	C (g/g)
4,7	0,9269	0,0317	1,0235
9,7	0,8675	0,0349	2,4718
19	0,9368	0,0577	3,5942
47	0,9665	0,1852	4,8226

Πίνακας 6.24: Συγκεντρωτικός Πίνακας όλων των Μηχανισμών Κινητικής.

$C_{init.}$ (mg/L)	First Order			Pseudo Second Order			Intraparticle Diffusion		
	R^2	K_1	q_e	R^2	K_2 (g/mg*min)	q_e	R^2	K_p (g/gmin ^{1/2})	C (g/g)
4,7	0,6744	0,0106	1,65	0,996	0,06859	1,65	0,9269	0,0317	1,0235
9,7	0,7988	0,0202	2,90	0,9999	0,09583	2,90	0,8675	0,0349	2,4718
19	0,706	0,015	4,45	0,9994	0,04590	4,45	0,9368	0,0577	3,5942
47	0,752	0,011	7,75	0,9948	0,01076	7,75	0,9665	0,1852	4,8226

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ρόφηση που πραγματοποιείται στα συγκεκριμένα πειράματα ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, διότι για τη συγκεκριμένη κινητική ο συντελεστής συσχέτισης εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές, γεγονός που συμφωνεί και με άλλες έρευνες που ασχολούνται με ρόφηση μετάλλων από λιγνινοκυτταρινούχα προσροφητικά μέσα. ^[60]

7. Συμπεράσματα

Από την εξέταση της αναλογίας όγκου διαλύματος ιόντων Zn προς το βάρος της χαρτόμαζας παρατηρήθηκε ότι για διάλυμα ιόντων Zn αρχικής συγκέντρωσης 4,6 mg/L, η βέλτιστη αναλογία ήταν 1 g ξηρής χαρτόμαζας ανά 1L διαλύματος ιόντων Zn. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ομογενοποιημένης χαρτόμαζας, με ποσοστό υγρασίας περίπου 7%, η οποία αλέστηκε σε αναμεικτήρα προκειμένου να αποκτήσει «χνουδωτή υφή» (fluffy texture), η οποία αφενός μεν επιτρέπει την καλύτερη διέλευση του διαλύματος του μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, αφετέρου αυξάνει την επιφάνεια επαφής της χαρτόμαζας με τα ιόντα ψευδαργύρου.

Από τη διερεύνηση της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R) διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται καλύτερα με το μοντέλο D-R. Λόγω της τιμής που λαμβάνει η ελεύθερη ενέργεια ρόφησης E (1,58 kJ/mol), η ρόφηση θεωρείται φυσική.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης της προσροφήσεως ιόντων Zn σε χαρτόμαζα με διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 4.7, 9.7, 19, 47 mg/L για χρονικό διάστημα 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 24 ώρες. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων εξήχθη το συμπέρασμα ότι στην τέταρτη ώρα επαφής της χαρτόμαζας με τα διάφορα διαλύματα ιόντων Zn, το σύστημα βρίσκεται σχεδόν σε ισορροπία αφού οι τελικές συγκεντρώσεις και η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα έχουν σχεδόν σταθεροποιηθεί.

Στη συνέχεια, ακολούθησε εύρεση των ισόθερμων μοντέλων ροφήσεως (Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R)) βάσει των πειραματικών δεδομένων που αφορούν στην τέταρτη ώρα επαφής της χαρτόμαζας με τα διάφορα διαλύματα ιόντων Zn, όπου το σύστημα βρίσκεται σχεδόν σε ισορροπία. Διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται περισσότερο με το μοντέλο Freundlich από το οποίο προκύπτει ότι η ρόφηση είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Επιπλέον, η ρόφηση θεωρείται πολυστρωματική αφού ο συντελεστής συσχέτισης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στο μοντέλο Freundlich, κατά το οποίο ευνοείται η πολυστρωματική και όχι η μονοστρωματική ρόφηση.

Τέλος εξετάστηκαν οι κινητικές εξισώσεις των πειραμάτων ρόφησης για τις ίδιες συγκεντρώσεις διαλυμάτων ιόντων Zn. Αυτές ήταν η Κινητική Πρώτης Τάξης (First Order Kinetics), η Κινητική Δεύτερης Τάξης (Pseudo Second Order Kinetics) και το Μοντέλο Διάχυσης (Intraparticle Diffusion Model). Ο μηχανισμός κινητικής που περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο της ρόφησης είναι αυτός της δεύτερης τάξης καθώς ο συντελεστής συσχέτισης εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές σε σχέση με τις δύο άλλες εξισώσεις.

Εν κατακλείδι, από τα αποτελέσματα της μελέτης προκύπτει ότι η χαρτόμαζα μπορεί να αποτελέσει κατάλληλο εναλλακτικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου σε υδατικά συστήματα.

Βιβλιογραφία

- [1] Kirk-Othmer: “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol. 25,p. 789, (1998)
- [2] J. Vymazal: “Occurrence and Chemistry of Zinc in Freshwaters – its Toxicity and Bioaccumulation with Respect to AlgaeQ A Review. Part 1: Occurrence and Chemistry of Zinc in Freshwaters”, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 13, p. 627-654, (1985)
- [3] Βλέπε παραπομπή [1], σελ. 790
- [4] Βλέπε παραπομπή [1], σελ. 792
- [5] Βλέπε παραπομπή [1], σελ. 792-794
- [6] Βλέπε παραπομπή [1], σελ. 840
- [7] Βλέπε παραπομπή [1], σελ. 821
- [8] International Zinc Association, <http://www.iza.com/>
- [9] EPA: “Toxicological Review of Zinc and Compounds”, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., p. 4, July 2005
- [10] Βλέπε παραπομπή [9], σελ. 5
- [11] Resat Apak, Julide Hizal and Calalettin Ustaer: “Correlation between the Limiting pH of Metal Ion Solubility and Total Metal Concentration”, *J. Colloid & Interface Sc.*, vol. 211, p. 185-192, (1999)
- [12] J.C. Roberts: “The Chemistry of Paper”, *The Royal Society of Chemistry-RSC Paperbacks*, p.1-2, London, U.K., (1996)
- [13] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 3.
- [14] CEPI (Confederation of European Paper Industry): “Key Statistics”, p. 8, (2009)
- [15] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 4.
- [16] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 4-6
- [17] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 6
- [18] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 6-8

- [19] Χ.Α. Αντωνόπουλος, Ν.Κ. Καραμάνος: “Χημεία Οργανικών Φυσικών Προϊόντων”, *Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών*, σελ. 79-81, Πάτρα 2003
- [20] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 20
- [21] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 26
- [22] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 24
- [23] Οικονομίδης Δημήτριος, Σημειώσεις Μαθήματος Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών, *Εκδόσεις Συμεών*, σελ. 15, Αθήνα 1989
- [24] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 26-27
- [25] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 30
- [26] Badal C. Saha: “Hemicellulose Bioconversion”, *J. Microbiol. & Biotechnol.*, vol. 30, p. 279-291, (2003)
- [27] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 14
- [28] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 21
- [29] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 12
- [30] C.M. Popescu, Ghita Singurel, Maria-Cristina Popescu, Cornelia Vasile, Dimitris S. Argyropoulos, Stefan Wilfor: “Vibrational Spectroscopy and X-Ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood”, *Carbohydrate Polym.*, vol. 77, p. 851-857, (2009)
- [31] C.J. Biermann: “Essentials of Pulping and Papermaking”, p. 32-40, Academic Press, Inc. San Diego, U.S.A. 1993
- [32] H.F.J. Wenzl: “The Chemical Technology of Wood”, p. 98-100, Academic Press, N.Y., U.S.A., 1970
- [33] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 12
- [34] Βλέπε παραπομπή [12], σελ. 13
- [35] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 35-37
- [36] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 39-41
- [37] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 41

- [38] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 42-43
- [39] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 43
- [40] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 43-44
- [41] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 47-49
- [42] Βλέπε παραπομπή [22], σελ. 49
- [42] Shaker A. Medhat: “Thermodynamic Profile of Some Heavy metal Ions Adsorption Onto Biomaterial Surfaces”, *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 4, p. 605-612, (2007)
- [43] Celik Ali, Ayhan Demirbas: “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes”, *Energy Sourc.*, vol. 27, p. 1167-1177, (2005)
- [44] Kirk-Othmer: “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol 1, p. 493-498, (1991)
- [45] Metcalf & Eddy: “Wastewater Engineering, Treatment and Residue”, *McGraw-Hill*, 4th edition, p. 1138-1162, (2003)
- [46] McGraw-Hill, Encyclopedia of Science & Technology, 9th edition, vol. 1, p. 151-156, 92002)
- [47] Βλέπε παραπομπή [44], σελ. 494-495
- [48] Γ. Σ. Καραϊσκάκη: “Φυσικοχημεία”, *Εκδόσεις Π. Τραυλός*, σελ. 392-404, Πάτρα, (1995)
- [49] Βλέπε παραπομπή [44], σελ. 494
- [50] Shukla S.R., Roshan S. Pai: “Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust”, *Separ. Purific. Technol.*, vol. 43, p.1-8, (2005)
- [51] Βλέπε παραπομπή [45], σελ. 1141
- [52] Βλέπε παραπομπή [45], σελ. 1141-1142
- [53] Βλέπε παραπομπή [45], σελ. 1144
- [54] Βλέπε παραπομπή [44], σελ. 504

[55] “Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού”, Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. http://155.207.18.1/~chemtech/foititika/ergxt-8/prosrofisi_ygron.pdf

[56] Rowell M. Roger: “Removal of Metal Ions from Contaminated Water using Agricultural Residues”, *Ecwood. 2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products*, p. 241-250, Oporto, Portugal, 20-22 September, (2006)

[57] Argun Mehmet Emin, Sukru Dusrun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Kanatas, “Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, p. 77-85, (2007)

[58] Beom-Goo Lee, Roger M. Rowell: “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers”, *J. Nat. Fib.*, vol. 1, p. 97-107, (2004)

[59] Φιλίππακοπούλου Θ.: ”Μελέτη Λεύκανσης Απομελανωμένου Παλαιόχαρτου Εφημερίδας και Περιοδικών”, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2007

[60] Chakravarty S., S. Bhattacharjee, K.K. Gupta, M. Singh, Hema T. Chaturvedi, S. Maiti: “Adsorption of Zinc from Aqueous Solution using Chemically Treated Newspaper Pulp”, *Bioresource Technol.*, vol. 98, p. 3136-3141, (2006)

[61] King W. G., J. M. Rodriguez, and C.M. Wal, "Losses of Trace Concentrations of Cadmium from Aqueous Solution during Storage in Glass Containers", Department of Chemistry, University of Idaho, Loscow, Idaho 83843, *J. Anal. Chem.*, Vol.46, No. 6., p. 771, (May 1947)

[62] Druzhinina T. V., L. M. Smolenskaya, and M .A. Struganova, "Sorption of Heavy Metals from Model Solutions with Amine-Containing Chemisorption Polyamide Fiber", *Russian J. Appl. Chem.*, Vol. 76, No.12, (2003).

[63] Pat Douglas, Peter Tucker: “ Newspapers, Metals and the Environment, a Technical Monograph”, p. 6-7, University of Paisley, Paisley, Scotland, 2001

[64] Chakravarty S., S. Pimple, Hema T. Chaturvedi, S. Singh, K.K. Gupta: “Removal of Copper from Aqueous Solution using Newspaper Pulp as an Adsorbent”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, p. 396-403, (2008)

[65] Achak M., A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, L. Mandi : “Low Cost Biosorbent “Banana Peel” for the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, p. 117-125, (2009)