

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ



ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ
ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ
ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ**

ΠΟΛΙΤΗ ΔΩΡΟΘΕΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Φ. ΜΠΑΤΖΙΑΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
Χ.ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΠΕΙΡΑΙΑΣ ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα

1.1 Χαρακτηριστικά Βιομηχανικών Αποβλήτων	1
1.2 Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων	2
1.2.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD).....	2
1.2.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	3
1.2.3. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC).....	4
1.2.4 Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (TOD)	4
1.2.5 Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (– ThOD)	4
1.3 Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων	5
1.4 Χρώμιο	7
1.4.1 Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου	7
1.4.2 Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου	9
1.4.3 Επιπτώσεις Χρωμίου στο Περιβάλλον	12
1.4.4 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία	14
1.4.5 Χρήσεις του Χρωμίου.....	18
1.4.6 Επιτρεπτά Όρια Συγκέντρωσης Χρωμίου	19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Τεχνολογίες Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

2.1 Χημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	21
2.1.1 Χημική καθίζηση	22
2.1.2. Ηλεκτροδιάλυση	23
2.1.3 Ιονοανταλλαγή	23
2.1.4 Ανάκτηση με εξάτμιση	24
2.1.5 Προσρόφηση	24
2.2 Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Τεχνολογίες Προσρόφηση & Προσροφητικά Υλικά

3.1 Είδη Προσρόφησης	29
----------------------------	----

3.2	Στάδια Προσρόφησης	30
3.3	Κατηγορίες Ισόθερμων Προσρόφησης	31
3.4	Εφαρμογές Τεχνολογιών Προσρόφησης	33
3.5	Προσροφητικά Υλικά	35
3.5.1	Ενεργός Άνθρακας	35
3.5.2	Εναλλακτικά Υλικά	37
3.6	Στοιχεία Κόστους Προσροφητικών Υλικών	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Προσομοίωση-Μοντελοποίηση Διεργασιών		
4.1	Ισόθερμες Προσρόφησης	45
4.2	Κινητική Προσρόφησης.....	53
4.3	Στήλη Προσρόφησης	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματική Διαδικασία		
5.1	Υλικά	60
5.2	Προκατεργασίες Βελτίωσης Προσροφητικών Υλικών.....	61
5.2.1	Αυτουδρόλυση.....	61
5.2.2	Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη	62
5.2.3	Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενη με Οξύ	62
5.3	Διεργασίες Προσρόφησης	63
5.3.1	Κινητική Προσρόφησης	63
5.3.2	Ισόθερμες Προσρόφησης	63
5.3.3	Στήλες Προσρόφησης	64
5.4	Αναλυτικές τεχνικές	65
5.4.1	Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	65
5.4.2	Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (BET).....	65
5.4.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρων με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	66
5.4.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	66
5.4.5	Ποσοτική Σακχαροποίηση	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Αποτελέσματα & Συζήτηση		
6.1	Αυτουδρόλυση.....	68
6.2	Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη	82
6.3	Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενη από Οξύ	94
6.4	Ισόθερμες Προσρόφησης	107

6.4.1 Αυτουδρολυμένο Υλικό	107
6.4.2 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη	116
6.4.3 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη Με Καταλύτη Οξύ.....	122
6.5 Κινητική Προσρόφησης.....	133
6.5.1 Απροκατέργαστο Υλικό	133
6.5.2 Αυτουδρολυμένο Υλικό	136
6.5.3 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη.....	152
6.5.4 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη Με Καταλύτη Οξύ.....	158
6.6 Στήλες Προσρόφησης.....	166
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
7.1 Συμπεράσματα	180
7.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	183
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	184
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	195
ΓΛΩΣΣΑΡΙ	209
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	212
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	220

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική εργασία εκπονήθηκε κατά τα έτη 2009-2015 στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών, του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, του Πανεπιστημίου Πειραιώς.

Βασικός σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη για την δυνατότητα σύνθεσης καινοτόμου προσροφητικού υλικού ως υποκατάστατο του ενεργού άνθρακα (εμπορίου) σε βιομηχανική κλίμακα.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Σιδηρά, που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής. Η επιστημονική του καθοδήγηση, η συμπαράσταση και η στήριξη του μου έδωσαν τα κατάλληλα εφόδια για την ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης, τον ευχαριστώ και για την ευκαιρία που μου έδωσε, ως Διευθυντής του Εργαστηρίου Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών να συμμετάσχω στο ερευνητρία στο Ερευνητικό Έργο «ΘΑΛΗΣ - Ανάπτυξη Νέου Υλικού από Απορριπτόμενη Βιομάζα για την Προσρόφηση Υδρογονανθράκων σε Υδάτινο Περιβάλλον» και να επεκτείνω την ερευνητική δραστηριότητά μου στο πλαίσιο της συνεργασίας μας με το Εργαστήριο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου της Μινεσότα, Μινεάπολις, Μινεσότα, ΗΠΑ.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια που μου προσέφερε στον σχεδιασμό, τον προγραμματισμό και την διεξαγωγή της Έρευνας ο Ομότιμος Καθηγητής κ. Φραγκίσκος Μπατζιάς. Επίσης, σημαντική ήταν η βοήθεια που μου προσέφερε η Επίκουρος Καθηγήτρια κα Χριστίνα Σιοντόρου, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αγγελική Γεροντή (ΕΔΙΠ) για τη συνεργασία μας.

Επιπλέον ουσιαστική βοήθεια μου προσφέρθηκε από τον κ. Νίκο Μπούκο, Ερευνητή Α' του Τομέα Επιστήμης Υλικών, του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» σχετικά με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), και την καλύτερη κατανόηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Θερμές ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Μιχάλη Τσαπατσή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου της Μινεσότα, για την συνεργασία μας στα πλαίσια του προγράμματος «Recovering Valuable Bio-Based Products from Thin Stillage in Corn Ethanol Plants» και την τιμή που μου έκανε να με δεχτεί ως Ερευνήτρια στο εργαστήριο του. Μετρήσεις όπως Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (BET), Φασματοσκοπία Υπερύθρων με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) πραγματοποιήθηκαν στο δικό του εργαστήριο.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου κκ. Ηλία Κωνσταντίνου, Οδυσσέα Κοψιδά, Σταυρούλα Ζερβοπούλου, Ιωάννα Σαλάπα, και Γιώργο Κατσαμά για τη συνεργασία μας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου, για την συμπαράσταση και την κατανόηση σε όλη την διάρκεια της διατριβής μου.

Οι εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών του Τμήματός μας και στο Εργαστήριο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου της Μινεσότα, και στις οποίες είχα συμμετοχή, είναι οι ακόλουθες:

Σε Περιοδικά:

1. **D. Politi**, D. Sidiras. Wastewater Treatment for Dyes and Heavy Metals Using Modified Pine Sawdust as Adsorbent. *Procedia Engineering*, **42** (2012) 1969-1982.
2. Fragiskos A. Batzias, Dimitrios K. Sidiras, **Dorothea V. Politi**. Contribution to Tannery Waste Water Treatment for Chromium Removal/Recycle by Means of Cation Exchange Resins. *Chemical Engineering Transactions*. **29** (2012) 1297-1302.
3. D. Sidiras, **D. Politi**, F. Batzias, N. Boukos. Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) sawdust as adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology* **10**(6) (2013) 1337-1348.
4. Dimitrios K. Sidiras, **Dorothea Politi**. Simulation and optimization of hexavalent chromium adsorption on autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*)

sawdust in batch and fixed-bed systems. *International Journal of Environmental Engineering - IJEE* 2(1) (2015) 81-87.

Σε Διεθνή Συνέδρια:

1. **Dorothea Politi**, Dimitris Sidiras, Chromium (VI) purification using pine sawdust in batch systems, Proc. 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Rhodes, Greece, 29 September - 04 October, 2009. *AIP Conf. Proc.* **1504**, (2012) 1079-1082.
2. D. Sidiras, **D. Politi**. Acid Hydrolysed Pine Sawdust As An Activated Carbon Low-Cost Substitute For Chromium(VI) Adsorption. Proc. 18th European Biomass Conference. Lyon, France, 3-7 May 2010, pp. 1511-1518.
3. D. Sidiras, **D. Politi**, Packed-bed column treatment of liquid wastes containing Chromium (VI). In: Proc. 8th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2010), Kos, Greece, 3-8 Oct. 2010.
4. Dimitris K. Sidiras, **Dorothea V. Politi**. Ethylene Glycol Treatment of Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) Sawdust to Produce a Novel Adsorption Material for Chromium(VI). 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin 6-10 June 2011, pp. 1802-1809.
5. Fragiskos Batzias, **Dorothea Politi**, Dimitris Sidiras, Heavy Metals Pollution Abatement within a Framework of Industrial Ecology. Recent Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer. In: Proc. 9th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE '11). Florence, Italy, 23-25 August, 2011, pp. 251-256.
6. **Dorothea Politi**, George Katsamas and Dimitris Sidiras. Optimal Design of a Biomass-Packed-Bed Column for Toxic Metals Removal/Recovery from Aquatic Solutions. ICCMSE 2011, 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Halkidiki, Greece, 2-7 October 2011.

7. D. Sidiras, **D. Politi**, G. Katsamas. Effect of Sulphuric Acid Concentration on Sugar Production during Lignocellulosic Biomass Pre-treatment. In: Proc. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1645-1651.
8. **D. Politi**, D. Sidiras. Cleaning Zinc from Aqueous Environment Using Modified Biomass as Adsorbent. Recent Advances in Energy, Environment and Development. Proceedings of the 7th International Conference on Energy and Development, Environment and Biomedicine (EDEB '13), Cambridge, MA, USA, January 30 - February 1, 2013, pp. 108-113.
9. **Dorothea V. Politi**, Panagiotis X. Fradelos, Dimitrios K. Sidiras. Wheat-Straw And Chickpea-Straw Alkaline Pretreatment To Produce Adsorption Materials For Wastewater Cleaning. In: Proc. 21st European Biomass Conference and Exhibition. Copenhagen, Denmark, 3 - 7 June 2013, pp. 984-993.
10. **Dorothea V. Politi**, Odysseas N. Kopsidas, Fragiskos A. Batzias, Dimitrios K. Sidiras. Seaweed Biomass For The Removal Of Basic Dyes From Aqueous Solutions. In: Proc. 21st European Biomass Conference and Exhibition. Copenhagen, Denmark, 3 - 7 June 2013, pp. 1055-1059.

Σε Πανελλήνιο Συνέδριο:

1. **D Politi**, D Sidiras, I Safarik. Efficient Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solutions Using Autohydrolyzed Spruce Sawdust As Adsorbent. 9^o ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 23-25/5/2013, σελ. 1-9.

Οι εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του Ερευνητικού Έργου «ΘΑΛΗΣ», και στις οποίες είχα συμμετοχή, είναι οι ακόλουθες:

Σε Περιοδικά:

1. F.A. Batzias, D.K. Sidiras, C.G. Siontorou, A.N. Bountri, **D.V. Politi**, O.N. Kopsidas, I.G. Konstantinou, G.N. Katsamas, I.S. Salapa, S.P. Zervopoulou.

Experimental design for estimating parameter-values of modelling crude oil adsorption on thermo-chemically modified lignocellulosic biomass. *International Journal of Arts and Sciences* 7(3) 2014, 205-222.

Σε Διεθνή Συνέδρια:

1. Fragiskos A. Batzias, Dimitris K. Sidiras, Christina G. Siontorou, Athanasia N. Bountri, **Dorothea V. Politi**. Fuzzy Multicriteria Ranking Of Waste Materials To Be Used As Adsorbents Within An Industrial Ecology Framework. 10th WSEAS International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT (EED '12), Advances in Environment, Computational Chemistry and Bioscience, Montreux, Switzerland, December 29-31, 2012, pp. 236-241.
2. Fragiskos A. Batzias, Dimitrios K. Sidiras, Christina G. Siontorou, Athanasia Bountri, **Dorothea Politi**, Ontology-Based Creation of a Framework for Wastes Exploitation. Recent Advances in Energy, Environment and Economic Development. 3rd International Conference on Development, Energy, Environment, Economics (DEEE '12), Paris, France, December 2-4, 2012, pp. 194-199.
3. Fragiskos A. Batzias, Dimitrios K. Sidiras, Christina G. Siontorou, Athanasia Bountri, **Dorothea Politi**, Synthesizing a Multi-Criteria Preference Matrix for Decision Making on Adsorbent Selection within an Industrial Ecology Network. Recent Advances in Energy, Environment and Economic Development 3rd International Conference on Development, Energy, Environment, Economics (DEEE '12), Paris, France, December 2-4, 2012, pp. 263-268.
4. Dimitrios K. Sidiras, Fragiskos A. Batzias, Christina G. Siontorou, Athanasia Bountri, **Dorothea Politi**. Simulation of Biomass Thermochemical Modification and Hydrocarbons Adsorption/Desorption. 21st European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy, Bella Center, Copenhagen Denmark, 3-7 June 2013. pp. 1035-1049.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η δυνατότητα σύνθεσης καινοτόμου προσροφητικού υλικού ως υποκατάστατο του ενεργού άνθρακα (εμπορίου) σε βιομηχανική κλίμακα.

Η μέθοδος της προσρόφησης παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον, εφόσον η απομάκρυνση των χρωστικών και των βαρέων μετάλλων γίνεται με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας με τρόπο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον, με μεγαλύτερο οικονομικό όφελος για τη μονάδα επεξεργασίας (κατασκευή-λειτουργία-συντήρηση) και μεγαλύτερη ευκολία στο χειρισμό της μεθόδου επεξεργασίας.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής προσροφητικών υλικών από τροποποιημένη βιομάζα. Αυτά τα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση χρωστικών (όπως το Μπλέ του Μεθυλενίου - Methylene Blue, MB) και βαρέων μετάλλων (όπως το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)) από υγρά βιομηχανικού απόβλητα.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι του ρυπαντικού φορτίου των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Εξετάζονται ιδιαίτερα οι ανόργανοι ρύποι όπως το εξασθενές χρώμιο. Ειδικότερα, αναφέρονται οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου, οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, καθώς και τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης χρωμικών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι συμβατικές και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται τα είδη και τα στάδια της προσρόφησης. Επίσης γίνεται επισκόπηση της βιβλιογραφίας όσον αφορά στα εναλλακτικά προσροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση χρωστικών και βαρέων μετάλλων από αστικά λύματα και υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Τέλος, εξετάζονται τα οικονομικά στοιχεία της παραγωγής διάφορων εναλλακτικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης των διεργασιών προσρόφησης διαλείποντος έργου (ισόθερμες, κινητική) και συνεχούς έργου (στήλες).

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η δομή και η χημική σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, όπως το πριονίδι πεύκου (Scots Pine, *Pinus Syivestris* L.) και το πριονίδι ερυθρελάτης (Norway Spruce Pine, *Picea Abies* L.). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν τόσο στην απροκατέργαστη μορφή τους (untreated) όσο και στην προκατεργασμένη (pretreated). Τα προκατεργασμένα υλικά παράχθηκαν με τρεις διαφορετικές κατεργασίες σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Επίσης, ακολουθεί η περιγραφή κάθε μιας πειραματικής διαδικασίας.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρατίθενται αναλυτικά στο κεφάλαιο έξι και για τις τρεις προκατεργασίες του υλικού μας τόσο για διεργασίες διαλείποντος έργου όσο και για συνεχούς.

Η εργασία ολοκληρώνεται με τα συμπεράσματα, την βιβλιογραφία και το παράρτη

Κεφάλαιο 1

Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα

1.1 Χαρακτηριστικά Βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που διαφοροποιείται, τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών, ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται καθώς επίσης και με την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται. Αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και πρέπει κατά κανόνα να μελετηθεί η κάθε μονάδα καθαρισμού με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τοπικές συνθήκες. Σε ελάχιστες μόνο περιπτώσεις μπορεί να εφαρμοσθούν τυποποιημένες λύσεις, ενώ στις περισσότερες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πειραματική μονάδα (pilot plant).

Τα βασικά φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι η θερμοκρασία η οποία είναι μια σημαντική παράμετρος για το σχεδιασμό και την λειτουργία των βιολογικών διεργασιών, η αγωγιμότητα με την οποία μπορούμε να αποτιμήσουμε την ποιότητα της επεξεργασμένη εκροής, η θολότητα, η διαπερατότητα, το χρώμα η οσμή και οι στερεές ουσίες. Από την άλλη πλευρά τα ανόργανα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι το pH, η αλκαλικότητα, χλωριούχα, αζωτούχες ενώσεις, φωσφορικές ενώσεις, θειικά, μέταλλα. Επιπλέον υπάρχουν και τα οργανικά χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων όπως το BOD βιομηχανικά απαιτούμενο οξυγόνο, το COD χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, το TOC ολικός οργανικός άνθρακας κ.α. (Clescert et al.,1999, Myers, 2010).



Σχήμα 1.1: Χρωμικά απόβλητα επιμεταλλώσεων (www.spectroscopynow.com)

1.2 Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από κάποια ποιότητα, διαφορετική ανάλογα την πηγή. Η ποιότητα και η σύσταση των υγρών αποβλήτων μπορεί να αποτυπωθεί μέσα από διάφορους δείκτες – μεγέθη. Παρακάτω παρουσιάζονται τα μεγέθη – δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του ρυπαντικού φορτίου ή της ποιότητας των αποβλήτων.

1.2.1 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD) είναι ο περισσότερο αποδεκτός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου σε mg L^{-1} που καταναλώνεται για την οξείδωση – αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα από μικροοργανισμούς σε ορισμένο χρόνο και σταθερή θερμοκρασία (συνήθως 5 ημέρες και $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, οπότε συμβολίζεται BOD_5). Για παράδειγμα, αν λάβουμε δείγμα 2 mL από υγρά απόβλητα, μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι $3,1\text{ mg L}^{-1}$, το αραιώσουμε στα 300 mL με νερό που περιέχει τυποποιημένη ποσότητα / είδος μικροοργανισμών και $8,5\text{ mg/L}$ οξυγόνο, το αφήσουμε 5 ημέρες σε αναδευόμενη κλειστή φιάλη στους $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, μετά μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι $5,6\text{ mg/L}$, θα έχουμε το παρακάτω ισοζύγιο ως προς το οξυγόνο: $0,002\text{ L} \cdot 3,1\text{ mg/L} + 0,298\text{ L} \cdot 8,5\text{ mg/L} = 0,300\text{ L} \cdot 5,6\text{ mg/L} + x\text{ mg} \rightarrow x = 0,859\text{ mg}$, όπου x η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώθηκε από τους μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια των 5 ημερών.

Η παράμετρος αυτή δεν χαρακτηρίζει επομένως το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα, αλλά εκείνες που είναι δυνατόν να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα κατά τη μέτρηση του BOD. Στα Υγρά Αστικά Απόβλητα (ΥΑΑ) το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων είναι βιοαποδομήσιμο, ενώ στα Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα (ΥΒΑ) συμβαίνει το αντίθετο (Muller et al., 2014, Garcia-Fresnadillo et al. 1999).

1.2.2.Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD) είναι ένας ευρέως διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του αναγκαίου οξυγόνου που απαιτείται για την τέλεια οξείδωση των ενώσεων αυτών προς CO₂ και H₂O. Χρησιμοποιείται κυρίως διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) σε όξινο περιβάλλον και η διάρκεια της μέτρησης είναι 3 ώρες έναντι 5 ημερών που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του BOD₅.

Η παράμετρος COD χρησιμοποιείται ευρύτατα και θεωρείται πιο αξιόπιστη από το BOD κυρίως για το χαρακτηρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η τιμή του COD είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη της τιμής του BOD επειδή οξειδώνονται και οι μη βιοδιασπάσιμες ενώσεις. Όταν όλες οι οργανικές ενώσεις είναι βιοδιασπάσιμες και δεν έχουμε ανόργανες οξειδώσιμες ενώσεις, το ολικό BOD έχει την ίδια τιμή με το COD. Πάντως το COD σχεδόν πάντα διαφέρει από το BOD και αυτό οφείλεται σε έναν αριθμό παραγόντων:

- Πολλές οργανικές ενώσεις δεν είναι βιοδιασπάσιμες, οξειδώνονται όμως από τα διχρωμικά
- Είναι δυνατόν να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα ανόργανες ενώσεις που οξειδώνονται από τα διχρωμικά, όπως ο δισθενής σίδηρος, το δισθενές μαγγάνιο, τα θειούχα, τα θειώδη, τα θειοθειικά, τα νιτρώδη κ.α. με αποτέλεσμα την αύξηση του COD. Όταν υπάρχουν τέτοιες ενώσεις το COD δεν αποτελεί μέτρο μόνο της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων.
- Η μέτρηση του BOD εξαρτάται και από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα όταν γίνεται η καλλιέργεια.
- Μερικές οργανικές ενώσεις δεν οξειδώνονται αποτελεσματικά από το διχρωμικό ανιόν, π.χ. μόρια ευθέων αλύσεων, αλειφατικά οξέα και αλκοόλες. Για την καλύτερη οξείδωση προστίθεται Ag₂SO₄.
- Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD και πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για την απάλειψη αυτής της παρέμβασης Τα χλωριόντα οξειδώνονται από τα διχρωμικά, αυξάνοντας έτσι την απαίτηση σε οξυγόνο.

Για τον συγκεκριμένο τύπο αποβλήτων που επεξεργάζονται σε ορισμένη εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού είναι δυνατό να εκτιμηθεί η σχέση μεταξύ COD και BOD υπό μορφή καμπύλης αναφοράς ώστε να προσδιορίζεται έμμεσα ο δείκτης BOD και να εξοικονομείται χρόνος και οικονομικοί πόροι (Clescert et al., 1999, Sawyer et al., 2003).

1.2.3. Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι ένας αξιόπιστος αλλά λιγότερο διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων. Η μέτρηση βασίζεται στην καταλυτική οξείδωση των ανθρακούχων οργανικών ενώσεων προς CO₂ το οποίο προσδιορίζεται ποσοτικά. Η μέτρηση είναι εξαιρετικά ταχεία αλλά ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι δυνατό να μην οξειδωθούν με αποτέλεσμα η προσδιοριζόμενη τιμή TOC να είναι ελαφρώς μικρότερη της πραγματικής ποσότητας άνθρακα που περιέχεται στο δείγμα (Clescert et al., 1999).

1.2.4 Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD) είναι ένας συνολικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών αποβλήτων που δεν έχει ευρεία εφαρμογή. Προσδιορίζεται με μέτρηση / ρύθμιση του περιεχομένου οξυγόνου στο ρεύμα N₂ – O₂ που διοχετεύεται για την πλήρη καύση των οργανικών κυρίως ενώσεων αλλά και ορισμένων ανόργανων σε θάλαμο που περιέχει λευκόχρυσο ως καταλύτη. Η μέτρηση είναι ταχεία και τα αποτελέσματα συσχετίζονται άριστα με τον δείκτη COD (Clescert et al., 1999).

1.2.5 Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD) είναι ένας εξειδικευμένος υπολογιστικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών αποβλήτων κυρίως του πρωτογενούς τομέα της παραγωγής

(γεωργία, κτηνοτροφία), χρησιμοποιούμενος στις περιπτώσεις όπου η χημική σύσταση είναι προσδιορισμένη (Penn et al., 2009).

1.3 Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Το ανόργανο ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων μπορεί να είναι η οξύτητα, η αλκαλικότητα, τα διαλυμένα ανόργανα στερεά και κυρίως τα μέταλλα, μερικά από τα οποία είναι τοξικά και τα αδιάλυτα αιωρούμενα ανόργανα στερεά.

Αλκαλικότητα

Η ύπαρξη των όξινων ανθρακικών στο νερό εξουδετερώνει την υδροξυαλκαλικότητα μέχρι ενός σημείου, δρώντας ως ρυθμιστικό διάλυμα. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων παρεμποδίζεται από το υψηλό pH. Το pH πρέπει να ρυθμίζεται κοντά στο ουδέτερο πριν την εκροή των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον. Συνήθως οι κανονισμοί απαιτούν pH= 6-9 (Drever, 1988).

Οξύτητα

Σε πολλές περιπτώσεις τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα έχουν όξινο pH. Η οξύτητα των αποβλήτων είναι σημαντική παράμετρος γιατί τα υγρά απόβλητα με χαμηλό pH δημιουργούν προβλήματα διάβρωσης στο δίκτυο αποχέτευσης. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί pH κοντά στο ουδέτερο επειδή και οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν σε όξινο περιβάλλον. Πολλές φορές η ίδια η βιολογική επεξεργασία μειώνει το pH και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την επαναφορά του στο ουδέτερο. Το pH των όξινων βιομηχανικών αποβλήτων ρυθμίζεται στο ουδέτερο με την χρήση ασβεστόλιθου, υδρασβέστου ή άλλης χημικής βάσης πριν την εκροή τους στο περιβάλλον ή το αποχετευτικό δίκτυο (Myers, 2010).

Διαλυμένα Στερεά

Τα διαλυμένα ανόργανα στερεά σε μεγάλη συγκέντρωση παρεμποδίζουν την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Συγκέντρωση διαλυμένων στερεών μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική δράση. Έχουν αναφερθεί και συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου από 8.000 – 15.000mg/l ως Cl⁻ που παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση (www.epa.gov).

Αμμωνία και Θειούχα

Το αμμωνιακό άζωτο όταν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζει την βιολογική δράση πολλών μικροοργανισμών. Η παρουσία αμμωνιακού αζώτου μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία. Η ύπαρξη θειούχων ανιόντων (S^{2-}) επίσης επιδρά αρνητικά στη βιολογική δράση. Συγκέντρωση S^{2-} πάνω από 100mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία. Σε μερικές διεργασίες παράγονται θειούχα ανιόντα και απομακρύνονται από το σύστημα με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης, για την αποφυγή παρεμπόδισης της βιολογικής διεργασίας (Λέκκας, 2001).

Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα και η επίδραση τους στη βιολογική επεξεργασία, έχουν μελετηθεί από πολλούς. Από μια συγκέντρωση και άνω, τα βαρέα μέταλλα παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση. Η οριακή συγκέντρωση για την παρεμπόδιση διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο, π.χ. για τον Cu το όριο παρεμπόδισης είναι 1mg L^{-1} , ενώ για τον Zn περισσότερο από 10mg L^{-1} .

Στην παρούσα εργασία πρωταρχικός στόχος ήταν η απομάκρυνση κυρίως του εξασθενούς χρωμίου από «βιομηχανικά» απόβλητα με την χρήση τροποποιημένης βιομάζας

Η βασική τεχνική επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων προϋποθέτει των διαχωρισμό των αποβλήτων σε ρεύμα όξινων (Cr^{+6} και Cr^{+3}) και αλκαλικών (CN^-), την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο, τη μετατροπή των βαρέων μετάλλων σε οξειδία, την καθίζηση, το διαχωρισμό υγρών επεξεργασμένων αποβλήτων και ιζήματος και τέλος τη διάθεσή τους (Gao et al., 2008).

1.4 Χρώμιο

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή του οξειδίου. Το στοιχείο όμως, ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Η ιδιομορφία του σε σχέση με άλλα στοιχεία είναι ότι οι ορυκτές προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση με αναγωγή του Cr_2O_3 με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στη μεταλλουργία. Βέβαια, καινοτομία για την ευρεία χρήση του, υπήρξε η εφεύρεση του ανοξειδωτού χάλυβα, καθότι το χρώμιο αποτελεί συστατικό του.

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Αποτελεί το 0.02% περίπου του στερεού φλοιού της Γης και είναι το 17^ο κατά σειρά αφθονίας στοιχείο. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 . Η παγκόσμια παραγωγή του χρωμίου υπερβαίνει ελαφρώς τους 4 μεγατόνους (Mt) ετησίως. Απ' αυτή, ποσοστό μεγαλύτερο από 50% προέρχεται από τη Νότια Αφρική και από χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης (www.chromium-asoc.com, www.atsdr.cdc.gov).

1.4.1 Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο, με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24, που ανήκει στην ομάδα VIb των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού συστήματος. Οφείλει την ονομασία του, στους ποικίλους χρωματισμούς που παρουσιάζουν οι ενώσεις του. Παραδείγματος χάριν, το κόκκινο χρώμα του ρουμπινιού ή το πράσινο χρώμα του σμαραγδιού, των οποίων το χρώμα οφείλεται κυρίως στην παρουσία σ' αυτά μικρής ποσότητας χρωμίου.

Πίνακας 1.1: Βασικά χαρακτηριστικά του χρωμίου

Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου	
Σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό βάρος	51.996
Μοριακός όγκος (cm ³)	7.23
Σημείο τήξης (°C)	1.890
Σημείο ζέσης (°C)	2.482
Θερμική αγωγιμότητα (W m ⁻¹ K ⁻¹)	94
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (mΩ cm)	12.7
Ειδικό βάρος (28°C)	7.20
Πυκνότητα στερεού (kg m ⁻³)	7140
Κύρια σθένη	+2, +3, +6
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹

<http://www.webelements.com/chromium>

Πρόκειται για μέταλλο αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Απαντά με δύο αλλοτροπικές μορφές, το α-Cr και το β-Cr, που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και στο εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από τη μια μορφή στην άλλη είναι οι 1.850 °C. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των Cr-50 (4.31%), Cr-52 (83.76%), Cr-53 (9.55%) και Cr-54 (2.38%). Είναι επίσης γνωστά τα ραδιενεργά ισότοπά του με μαζικούς αριθμούς μεταξύ 43 και 55 (www.chromium-asoc.com, www.atsdr.cdc.gov, Bark et al., 2009).

1.4.2 Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ. Αντίθετα, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησης του απ' αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Για τον ίδιο λόγο, το μέταλλο δεν διαβρώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το χρώμιο ενώνεται απ' ευθείας με τα αλογόνα, το θείο, το πυρίτιο, το βόριο, το άζωτο, τον άνθρακα και το οξυγόνο (Kotas and Strasicka,2000).

Χημικές ενώσεις του χρωμίου

Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή M_xA_y , φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: Χημικές ενώσεις χρωμίου

Χημικές ενώσεις του χρωμίου	
Φθορίδια	$CrF_2, CrF_3, CrF_4, CrF_5, CrF_6$
Χλωρίδια	$CrCl_2, CrCl_3, CrCl_4$
Ιωδιούχα	CrI_2, CrI_3, CrI_4
Βρωμίδια	$CrBr_2, CrBr_3, CrBr_4$
Οξειδία	$CrO_2, CrO_3, Cr_2O_3, Cr_3O_4$
Νιτρίδια	CrN
Τελλουρίδια	Cr_2Te_3
Σεληνίδια	$CrSe$
Σουλφίδια	Cr_2S_3
Καρβονύλια	$Cr(CO)_6$

<http://www.webelements.com/compounds/>

Οξείδια του Χρωμίου

Το χρώμιο σχηματίζει τέσσερα κύρια οξείδια, με τους αριθμούς οξειδωσης +2, +3, +6 και με χημικούς τύπους CrO_2 , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 και CrO_3 . Το CrO_2 έχει τη μορφή ενός κρυσταλλικού στερεού με μαύρο χρώμα. Το σημείο τήξης του είναι στους 400°C . Το Cr_2O_3 παρασκευάζεται κατά την πύρωση του διχρωμικού νατρίου με παρουσία άνθρακα ή θείου. Είναι πράσινο κρυσταλλικό στερεό, αδιάλυτο στο νερό και ελάχιστα διαλυτό σε ανόργανα οξέα και βάσεις και τήκεται τους 2.435°C . Απαντάται και υπό ένυδρη κρυσταλλική μορφή, γνωστή ως «άλας του Guignet». Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ύλη.

Το CrO_3 προκύπτει κατά την κατεργασία του διχρωμικού νατρίου με θειικό οξύ. Είναι κόκκινο κρυσταλλικό στερεό, υγροσκοπικό, που τήκεται στους 196°C , με ταυτόχρονη μερική διάσπασή του. Αποτελεί δραστικό οξειδωτικό μέσον, αφού αντιδρά με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως στις επιχρωμιώσεις και για τον χρωματισμό κεραμικών προϊόντων (Anger et al., 2000).

Άλατα Χρωμίου

Παρουσιάζουν έντονο αναγωγικό χαρακτήρα, τείνοντας να μετατραπούν σε άλατα του Cr(III) . Η διατήρησή τους δεν είναι δυνατή παρά μόνο απουσία αέρα. Είναι παράγωγα του Cr_2O_3 . Παρουσιάζουν κανονικά ιώδη χρωματισμό, όμως, εμφανίζονται συνήθως πράσινα εξαιτίας του ενδομοριακού μετασχηματισμού. Από αυτά, σημαντικότερα είναι το τριχλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) και το θειικό τρισθενές χρώμιο [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$], το οποίο, κατά την ανάμιξή του με θειικό κάλιο (K_2SO_4), παρέχει ιώδεις κρυστάλλους στυπτηρίας χρωμίου με χημικό τύπο [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$]. Τέλος με παρουσία αμμωνίας, παρέχουν μια σειρά συμπλόκων αλάτων, που είναι γνωστά ως χρωμαμμίνες.



Σχήμα 1.2: Φάσμα χρωμάτων χρωμίου (www.reddit.com)

Είναι παράγωγα του CrO_3 , του ανυδρίτη του χρωμικού (H_2CrO_4) και του διχρωμικού οξέος ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Από τα χρωμικά άλατα, σημαντικότερο είναι το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό και τοξικό, που προκύπτει κατά την προσθήκη ανθρακικού καλίου (ποτάσας), σ' ένα διάλυμα διχρωμικού καλίου. Με την επίδραση των αλάτων του δυσθενούς μολύβδου, καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα χρωμικού μολύβδου (PbCrO_4), γνωστό και ως "κίτρινο του χρωμίου". Το "ερυθρό του χρωμίου", εξάλλου, αποτελείται από βασικό χρωμικό μολύβδο.

Από τα διχρωμικά άλατα, τα οποία προκύπτουν με την προσθήκη οξέος στα διαλύματα των χρωμικών αλάτων, σημαντικότερο είναι το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), πορτοκαλέρυθρο κρυσταλλικό στερεό. Πρόκειται για το σημαντικότερο από τα άλατα του χρωμίου, που παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με πύρωση του χρωμίτη, κατά την παρουσία ασβέστη και ανθρακικού καλίου. Είναι ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Με την προσθήκη του σε πυκνά διαλύματα θεικού οξέος, παράγονται δραστικά οξειδωτικά μίγματα, γνωστά με την ονομασία "χρωμοθειικά οξέα", που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση πολυάριθμων οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, όπως είναι η μετατροπή των αλκοολών σε αλδεύδες και κετόνες. Επίσης, βρίσκει εφαρμογή ως πρόστυμμα στις βαφές. Επίσης, υπό την επίδραση του φωτός, καθίσταται αδιάλυτη η ζελατίνη και έτσι είναι δυνατή η χρήση του στην φωτογραφία (Brito et al., 1997, Anger et al., 2000).

Χρωμικά ορυκτά και Χρωμίτης

Τα χρωμικά ορυκτά είναι μία μικρή ομάδα σπάνιων ανόργανων ενώσεων, που σχηματίζονται από την οξείδωση των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού-σιδήρου-μολύβδου, τα οποία περιέχουν ελάχιστες ποσότητες χρωμίου.

Ο χρωμίτης είναι ορυκτό οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου με χημικό τύπο (FeCr_2O_4), το οποίο έχει σχετικά μεγάλη σκληρότητα, μεταλλική λάμψη και μαύρο χρώμα. Ο χρωμίτης αποτελεί την κύρια εμπορική πηγή εξαγωγής χρωμίου και είναι το μέλος μιας σειράς ορυκτών, γνωστής ως ομάδα των σπινελίων. Ένα άλλο μέλος της σειράς, που απαντά στην φύση, είναι ο μαγνησιοχρωμίτης, ένα ορυκτό οξείδιο του μαγνησίου και του χρωμίου (MgCr_2O_4). Ο χρωμίτης βρίσκεται συνήθως με τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε περιδοτίτες, σερπεντίνες και άλλα βασικά εκρηξιγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Σπανιότερα απαντά με τη μορφή κρυσταλλικών εγκλεισμάτων σε διαμάντια. Τα παλαιότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη είναι του σερπεντίνη και βρίσκονται στους Λόφους Μπέρ, κοντά στη Βαλτιμόρη (ΗΠΑ). Οι κύριες περιοχές εξόρυξης χρωμίτη είναι, κατά σειρά σημασίας, η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Αλβανία, οι Φιλιππίνες, η Ζιμπάμπουε, η Τουρκία, η Βραζιλία, η Ινδία και η Φιλανδία. Ο χρωμίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η σκληρότητα του είναι 5.5 και το ειδικό βάρος του 4.5- 4.8 (Tziotsios et al., 2008, Papp et al. 2006, www.atsdr.cdc.gov).

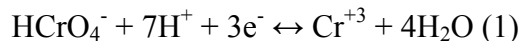
1.4.3 Επιπτώσεις Χρωμίου στο Περιβάλλον

Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, παρουσιάζοντας αριθμούς οξείδωσης από 0 έως 6. Μόνο δυο από αυτές, η εξασθενής και η τρισθενής μορφή του, είναι αρκετά σταθερές ώστε να εμφανίζονται στο περιβάλλον.

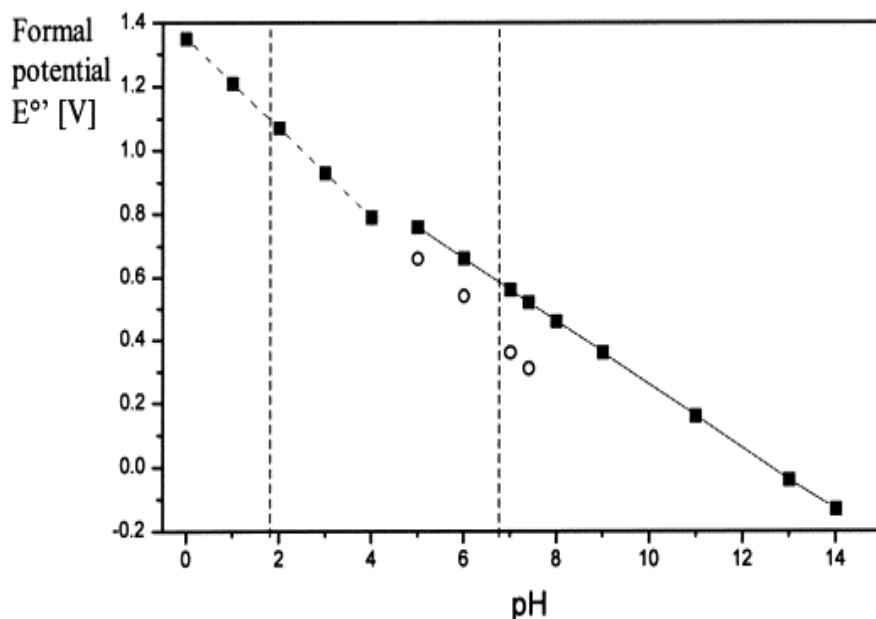
Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο ενώ η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III) , και γι' αυτό το λόγο οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες).

Το εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ 1.33 έως 1.38V – Σχήμα 1.3), το οποίο δηλώνει ότι

είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό τη παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Όταν η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται με τη κατανάλωση H^+ και τη μείωση της οξύτητας, μειώνεται το θετικό δυναμικό (Σχήμα 1.3).



Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- έναντι μιας μεταβολής ($E^0 = -0.13\text{V}$). Αυτό αποσταθεροποιεί το Cr(III) σε σχέση με το Cr(VI) και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του τυπικού δυναμικού με αυξημένη βασικότητα – $\text{pH} > 4$ (Σχήμα 1.3) (Kotas, 2000).



Σχήμα 1.3: Εξάρτηση του E_0 του Cr (VI) από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή) (Kotas, 2000).

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο. (Leyva-Ramos et al., 2008).

Η χημεία του Εξασθενούς Χρωμίου

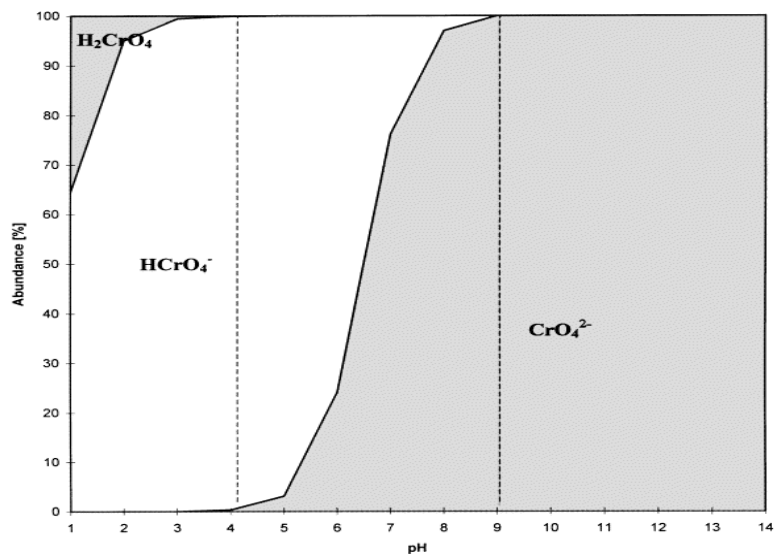
Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Σε $\text{pH} > 1$, επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:

Σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 10^{-2} M, είναι το $[\text{HCrO}_4^-]$, όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα.

Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης του pH στα φυσικά ύδατα, οι αναμενόμενες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι τα εξής ιόντα: CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Τα ιόντα αυτά αποτελούν αρκετά διαλυτές, καθώς επίσης και αρκετά κινητικές μορφές χρωμίου στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Ωστόσο, τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται εύκολα σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων (Oriso et al., 2009).

1.4.4 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Οι επιπτώσεις στην υγεία ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι αρκετές. Το μεταλλικό και το τρισθενές χρώμιο είναι σχετικά μη τοξικά, ενώ αντιθέτως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα ερεθιστικές, διαβρωτικές και τοξικές για τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Οι αδιάλυτες ενώσεις του χρωμίου συγκρατούνται στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα και διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην ανάπτυξη καρκίνου των πνευμόνων. Αξίζει να αναφερθεί, ότι ενώσεις χρωμίου έχουν βρεθεί τουλάχιστον σε 386 από τις 1177 αναφορές για τον χαρακτηρισμό των επικίνδυνων αποβλήτων στην National Priorities List (NPL)



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα κατανομής των ειδών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ σε Cr(VI) και σε εύρος pH 1 έως 14. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων (Oriso et al., 2009).

Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, καθώς επίσης και για τη διατήρηση της δομής των νουκλεϊνικών οξέων. Το χρώμιο αποτελεί συστατικό ενός πολύ βασικού συμπλέγματος, που συμμετέχει στη δράση της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Έτσι, αναγνωρίστηκε ως ενεργό συστατικό ενός μορίου, που ονομάζεται παράγοντας ανεκτικότητας της γλυκόζης (GTF). Ο παράγοντας GTF δρα σαν ένα ένζυμο, που δεσμεύει την ινσουλίνη σε μια περιοχή δέκτη και γι' αυτό βελτιώνει τη δυναμικότητα της ινσουλίνης. Παρόλο που υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες στο σώμα, κρίνεται ως απαραίτητο για τον έλεγχο του επιπέδου του σακχάρου του αίματος, αλλά και για τη διατήρηση σε φυσιολογικά επίπεδα του σακχάρου στο αίμα.

Η επίδραση εσπνεύσιμου αέρα που περιείχε χρώμιο σε διάφορες συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ $1.5 - 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ μελετήθηκε σε ομάδες ατόμων που εκτίθενται σε εργασιακή έκθεση. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι επίπεδα από $10-24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ακόμα και για μικρές περιόδους προκάλεσαν αγγειογενές σοκ και ερεθισμό της ανώτερης αναπνευστικής οδού.

Σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες επιχρωμίωσης που εκτίθενται σε σκόνη χρωμίου ή ατμούς χρωμικού οξέος προκαλείται διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, βλάβη που επέρχεται συνήθως χωρίς πόνους και συνοδεύεται από χρόνια καταρροή, υπεραιμία του λάρυγγα, πολύποδα στην αναπνευστική οδό, χρόνια φλεγμονή των βρόγχων και μερικές φορές βρογχοπνευμονία. Αυτές οι καταστάσεις συνιστούν πρόδρομο καρκίνου της αναπνευστικής οδού. Βέβαια, ο καρκίνος στους πνεύμονες μπορεί να εμφανιστεί πολύ αργότερα αφού έχει σταματήσει η έκθεση στο χρώμιο.

Τσεχοσλοβάκοι ιατροί εντόπισαν όγκους στο στόμα και στο λάρυγγα εργαζομένων σε βιομηχανίες επεξεργασίας χρωμικών, που εκτίθενται σε συγκέντρωση 4 mg/m^3 χρωμίου στην ατμόσφαιρα για 6.6 χρόνια κατά μέσο όρο.

Μια άλλη σημαντική επίδραση του χρωμίου και των ενώσεών του είναι η δερματίτιδα εξ επαφής, η οποία εκδηλώνεται με εκζεματοειδείς αλλοιώσεις του δέρματος. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες χρωμικών, μπορούν να προκαλέσουν δερματίτιδα σε εκτεθεισες περιοχές του δέρματος ατόμων που είχαν προηγουμένως ερεθισθεί μέσω εργασιακής έκθεσης. Ευαισθησία στο μέταλλο προκαλείται μετά από έκθεση μερικών εβδομάδων έως και έξι μηνών. Το εξασθενές χρώμιο έχει την υψηλότερη ικανότητα να προκαλεί αλλεργικές διαταραχές μετά το νικέλιο. Το τσιμέντο επίσης περιέχει ποσότητες χρωμίου ($0.03 - 7 \text{ μg/g}$), ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1989).



Σχήμα 1.5: Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο (<http://www.concretelpumping.com>)

Πίνακας 1.3: Κύριες μορφές χρωμίου με διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία

Μορφές χρωμίου	Επιπτώσεις έκθεσης
Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)	Ερεθιστικό, υψηλά τοξικό, καρκινογενετικό και μεταλλαξιγόνο
Τρισθενές χρώμιο Cr(III)	Δεν επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις, σημαντική θρεπτική ουσία των τροφών
Μεταλλικό χρώμιο Cr(0)	Λιγότερο κοινό, δεν υπάρχουν επαρκείς γνώσεις των επιπέδων έκθεσης ή των πιθανών επιπτώσεων στην υγεία
Άλλες μορφές χρωμίου	Μη αποτελεσματικά δεδομένα

The World Health Organization (WHO), United State Department of Health and Human Services (DHHS)

Κάποια μείγματα χρωμίου έχει βρεθεί ότι είναι καρκινογόνα για τους ανθρώπους, αλλά οι ενδείξεις υποδεικνύουν ότι η καρκινογένεση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της ρινικής και πνευμονικής κοιλότητας και εξαρτάται από την υψηλή έκθεση, η οποία θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε βιομηχανίες χρωμικών. Η εισπνοή μικρής χρονικής διάρκειας, σε υψηλό επίπεδο έκθεσης σε ορισμένες μορφές χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της ρινικής βλεννογόνου μεμβράνης, φτέρνισμα, φαγούρα, ρινορραγία καθώς και ειδική πνευμονοκονίαση. Η απορρόφηση μεγάλων δόσεων χρωμίου μπορεί να βλάψει το συκώτι και τα νεφρά, να προκαλέσει ναυτία, ερεθισμό του γαστροεντερικού συστήματος, έντονες διαταραχές, ακόμη και θάνατο. Τέλος, πειράματα που έγιναν σε ποντίκια, τα οποία τροφοδοτήθηκαν με εξασθενές χρώμιο έδειξαν αναπαραγωγικές ανωμαλίες, όπως τερατογενέσεις, μειωμένο ρυθμό γεννήσεων και ελαττωμένο εμβρυϊκό βάρος.

Αντιθέτως, όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, μακροπρόθεσμες μελέτες σε πειραματόζωα, τα οποία εκτέθηκαν σε χαμηλά επίπεδα ενώσεων τρισθενούς χρωμίου, μέσω των τροφών ή του πόσιμου νερού, δεν έδειξαν επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία (Λεοτσινίδης, 1989, www.allergy.org).

1.4.5 Χρήσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο υπό μεταλλική μορφή, χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση προστατευτικών επικαλύψεων πολλών αντικειμένων, επειδή συνδυάζει σημαντικές ιδιότητες, όπως είναι η υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα ή από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, η αντίσταση στην φθορά και η μεγάλη σκληρότητα. Η ηλεκτρολυτική επιχρωμίωση, που αποσκοπεί στην προστασία ορισμένων χαλύβδινων αντικειμένων, εκτελείται στη θερμοκρασία των 50 °C περίπου, μέσα σε όξινα λουτρά που έχουν ως βάση το χρωμικό οξύ, αναμεμιγμένο με θειικό χρώμιο.

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή του χρωμίου είναι η εισαγωγή του στη σύνθεση διαφόρων κραμάτων, κυρίως του σιδήρου, στα οποία προσδίδει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι η βελτίωση της συμπεριφοράς στην οξείδωση και στη διάβρωση των χαλύβων και των χυτοσιδήρων, η αύξηση της σκληρότητάς του, η βελτίωση της αντοχής τους στην φθορά και η μεγαλύτερη ευκολία πραγματοποίησης θερμικής κατεργασίας, λόγω τροποποίησης των σημείων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί.

Στην βιομηχανία υφάνσιμων υλών χρησιμοποιείται περίπου το 10% των παραγόμενων χημικών προϊόντων του χρωμίου. Χρησιμοποιούνται ως μέσα κατεργασίας και βαφής των υφασμάτων. Τα σημαντικότερα απ' αυτά είναι το βασικό οξικό τρισθενές χρώμιο, το βασικό χλωριούχο τρισθενές χρώμιο και τα φθοριούχα, όξινα, θειώδη, γαλακτικά, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα του τρισθενούς χρωμίου.

Το 25% των παραγόμενων προϊόντων χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία. Για τη δέψη των δερμάτων χρησιμοποιείται το βασικό θειικό τρισθενές χρώμιο, το οποίο με τη σειρά του παράγεται από το διχρωμικό νάτριο. Ορισμένα προϊόντα του χρωμίου χρησιμοποιούνται στη φωτογραφία, ενώ άλλα αποτελούν τη βάση των επιχρωμίσεων.

Τέλος, ορισμένα χημικά προϊόντα του χρωμίου, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή κατά την πραγματοποίηση οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, μέσω των οποίων παράγονται ποικίλες συνθετικές χρωστικές ύλες, σακχαρίνη, βενζοϊκό οξύ, ανθρακινόνη, καμφορά και συνθετικές ίνες

Πίνακας 1.4: Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου

Κράματα χρωμίου	Χρήσεις
Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε Cr	Μαχαιροπίρουνα, εργαλεία
Χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε Cr	Χάλυβες τριβείων, εργαλείων χαμηλής παραμόρφωσης, χάλυβες κατασκευής βαλβίδων
Ανοξειδωτοι χάλυβες, πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε C	Εξαρτήματα βιομηχανίας τροφίμων, ιατρικά όργανα,
Πυρίμαχοι χάλυβες, κράματα (αυξημένη αντοχή σε αέρα, SO ₂ , αέρια σε θερμοκρασίες 1.000 ⁰ C)	Τμήματα καμίνων, ηλεκτρικές αντιστάσεις, στοιχεία λεβήτων, εξαρτήματα μηχανών
Πυρίμαχοι χυτοσίδηροι	Σχάρες φούρνων

Χρησιμοποιούνται επίσης σε λευκαντικά προϊόντα, σε χημικούς καθαρισμούς, σε ανόργανες και ηλεκτροχημικές οξειδώσεις καθώς και κατά την παραγωγή του αφρώδους καουτσούκ. Ακόμη βρίσκουν εφαρμογή σε ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία, σε προϊόντα αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και σε καταλύτες (Barkat et al., 2009, <http://webelements.com>, <http://chemed.chem.purdue.edu>).

1.4.6 Επιτρεπτά Όρια Συγκέντρωσης Χρωμικών

Το εξασθενές χρώμιο είναι η πιο εύκολα διαλυτή μορφή του χρωμίου, με συνέπεια την αυξημένη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του μορίου. Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν εξέλκωση στο δέρμα και στα μάτια, στις βλεννογόνες μεμβράνες και στη γαστρεντερική οδό, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μεταλλαξιγόνες και καρκινογόνες επιδράσεις. Σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει πολύ χαμηλή τοξικότητα και σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα με τα υδροξείδια σε βασικά pH. Η τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου είναι 500 έως 1000 φορές μικρότερη σε ένα ζωντανό κύτταρο από την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου (Chung et al., 2006).

Πίνακας 1.5: Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου

Μέσο	Συγκέντρωση
Αέρας	
Απομακρυσμένος	0,005-1,1 ng m ³
Αστικές περιοχές	5,2-160 ng m ³
Κοντά σε πύργους ψύξης	50 ng m ³
Νερό	
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	< 5 µg L ⁻¹
Επιφανειακό πόσιμο νερό	< 5-17 µg L ⁻¹
Νερό βρύσης	0,4-8 µg L ⁻¹
Μολυσμένο υπόγειο νερό	220 µg L ⁻¹
Νερό κοντά σε πύργους ψύξης	2500-2750 µg L ⁻¹
Τρόφιμα	
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02-0,52 µg g ⁻¹
Κρασί	0,45 µg g ⁻¹
Μπύρα	0,3 µg g ⁻¹
Αλκοολούχα ποτά	0,135 µg g ⁻¹

Για τους παραπάνω λόγους το εξασθενές χρώμιο θεωρείται σήμερα ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και τα αντίστοιχα επιτρεπτά όρια έχουν θεσπιστεί σε ιδιαίτερα αυστηρές τιμές. Σύμφωνα με την Environmental Protection Agency (EPA) η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 0.05 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι τα 0.1 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση των βιομηχανικών εκροών στα επιφανειακά νερά είναι τα 0.2 mg/L, ενώ το αντίστοιχο όριο για το ολικό χρώμιο στα επιφανειακά νερά έχει θεσπιστεί στα 2 mg/L. Τα παραπάνω επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων για τις διάφορες μορφές του χρωμίου έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Κοινοτική νομοθεσία και έχουν ενσωματωθεί και στην ελληνική νομοθεσία (ΦΕΚ Α/15/2001) (Chung et al., 2006, Costa 2003, Anderson 1997, Baral and Engelken 2002).

Κεφάλαιο 2

Τεχνολογίες Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

2.1 Χημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

Για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων χρησιμοποιούνται όλες οι συνηθισμένες μέθοδοι, που εφαρμόζονται για τα αστικά λύματα, ενώ εφαρμόζονται συχνά τόσο οι χημικές επεξεργασίες που έχουν αναπτυχθεί, καθώς και άλλες ειδικές μέθοδοι για την αντιμετώπιση των ιδιαίτερων ποιοτικών χαρακτηριστικών των βιομηχανικών αποβλήτων.

Η χημική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει διάφορες διεργασίες, που εφαρμόζονται μεμονωμένα ή κατά κανόνα σε συνδυασμό με διάφορες φυσικές ή βιολογικές διαδικασίες καθαρισμού.

Οι πιο συνηθισμένες διεργασίες, μεταξύ άλλων, είναι η χημική καθίζηση, η προσρόφηση, η ιονοανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση κ.ά. Οι διεργασίες αυτές δεν έχουν όλες καθαρά χημικό χαρακτήρα, αλλά σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με χημικές ή φυσικοχημικές δράσεις και για πρακτικούς λόγους κατατάσσονται στην ευρύτερη ομάδα της χημικής επεξεργασίας.

Ειδικότερα η καθίζηση, αποτελεί βασική δευτεροβάθμια επεξεργασία καθαρισμού. Έχει εφαρμοσθεί στο παρελθόν σε σημαντική έκταση και λιγότερο σήμερα, κυρίως σε ειδικές περιπτώσεις. Η προσρόφηση, που εξασφαλίζει την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων διαλυμένων ουσιών, δεν έχει εφαρμοσθεί σε μεγάλη έκταση στον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων, αλλά κυρίως στο πόσιμο νερό. Η ιονοανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση κλπ. εφαρμόζονται σε ειδικές περιπτώσεις για την απομάκρυνση ουσιών ευτροφισμού ή άλλων ανεπιθύμητων συστατικών (Costa, 2003).

Για την επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης ρυπογόνων ουσιών υπάρχουν τα παρακάτω κριτήρια:

- Συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές
- Λειτουργική ως προς το κόστος
- Προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας και της ποσότητας των υγρών αποβλήτων

- Αξιόπιστη στην συνεχή λειτουργία
- Κατάλληλη για ελάχιστη επιτήρηση και συντήρηση
- Επιλεκτική στην απομάκρυνση των ρυπογόνων ουσιών
- Απλή για ελάχιστη αυτοματοποίηση και ανάγκη για εξειδικευμένους χειριστές

Οι πλέον συνήθεις μέθοδοι απομάκρυνσης των ρυπογόνων ουσιών από τα βιομηχανικά απόβλητα είναι οι εξής:

- Χημική καθίζηση
- Ηλεκτροδιάλυση
- Ιονοανταλλαγή
- Ανάκτηση μέσω εξάτμισης
- Προσρόφηση

2.1.1 Χημική Καθίζηση

Η δυνατότητα προσαρμογής του pH είναι πολύ σημαντική όχι μόνο για την σταθεροποίηση των αποβλήτων, αλλά και γιατί διευκολύνει εκείνες τις χημικές διεργασίες κατά τις οποίες απομακρύνονται οι ανεπιθύμητες ουσίες. Για παράδειγμα η χημική καθίζηση εξαρτάται άμεσα από το pH των υδατικών διαλυμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH καθορίζει τα χημικά είδη των ανεπιθύμητων ουσιών που θα υπάρξουν και επηρεάζει τη διαλυτότητα των ιζημάτων. Προσαρμόζοντας δηλαδή κατάλληλα το pH, η διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων μειώνεται. Για να γίνει χημική καθίζηση χρησιμοποιείται κυρίως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και NaOH δηλαδή OH^- ή CO_3^{2-} ή S^{2-} έτσι ώστε να δημιουργηθούν αδιάλυτα κυρίως υδροξείδια των μετάλλων τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση. Τα υδροξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν τη μικρότερη δυνατή διαλυτότητα σε βασικό περιβάλλον. Στην περίπτωση που τα απόβλητα περιέχουν περισσότερα από ένα μέταλλα, η χημική καθίζηση είναι καλύτερο να λάβει χώρα σε πολλαπλά στάδια έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες τιμές pH, κατά τις οποίες θα υπάρξει καλύτερη καθίζηση για το κάθε μέταλλο. (Masters,1998)

2.1.2. Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, αυτή του διαχωρισμού με εκλεκτικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση χρωμίου από απόβλητα επιμεταλλώσεων.

Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης μοιάζει με την εναλλαγή ιόντων, με τη διαφορά ότι τα ιόντα του διαλύματος εμποδίζονται να περάσουν από τις εκλεκτικά ημιπερατές μεμβράνες σε ανιόντα (-) και σε κατιόντα (+) και κινούνται κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού.

Λόγω της εναλλακτικής διατάξεως των μεμβρανών και της εκλεκτικής περατότητας σε ανιόντα ή σε κατιόντα, τα ιόντα εμποδίζονται να περάσουν από τις αδιαπέραστες μεμβράνες και τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (EC-98/83-Official, 1998).

2.1.3 Ιονοανταλλαγή

Με αυτή τη μέθοδο επεξεργασίας, τα ιόντα που ανήκουν στο αδιάλυτο υλικό εναλλαγής (ρητίνη), αντικαθίστανται με ιόντα ανεπιθύμητων ουσιών, που βρίσκονται σε διάλυμα στα απόβλητα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται εναλλάκτες ιόντων (ρητίνες) είτε φυσικοί, όπως ζεόλιθοι, είτε τεχνητοί. Οι ρητίνες είναι ανόργανες ή οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις, που έχουν στο μόριό τους ορισμένα ευκίνητα ιόντα (Na^+ , H^+), δηλαδή ιόντα που εύκολα μπορεί να αντικατασταθούν με άλλα. Οι εναλλάκτες, όταν χρησιμοποιηθούν για ορισμένο διάστημα, εξαντλούνται και έχουν ανάγκη από αναγέννηση, που είναι διαδικασία αντίστροφης πορείας και γίνεται με διάλυμα NaCl (5-10%), οξέος ή βάσης.

Η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής βρίσκει συνεχώς νέες εφαρμογές στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως για την ανάκτηση χρήσιμων υλικών ή την εκλεκτική απομάκρυνση ανεπιθύμητων διαλυμένων ουσιών.

Τέλος, η απομάκρυνση των βαφών από τα απόβλητα των βιομηχανικών χρωμάτων και των υφαντουργείων (βαφεία) είναι δυνατή με τη χρησιμοποίηση ειδικού ανιονικού εναλλάκτη κυτταρίνης (Tiravanti, 1997, EC-98/83-Official, 1998).

2.1.4 Ανάκτηση με Εξάτμιση

Η εξάτμιση συνίσταται στο βρασμό των αποβλήτων, κάτω από τη συνηθισμένη ατμοσφαιρική πίεση ή με ελαφρό κενό στην πλευρά του ατμού, προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός της παραγωγής του ατμού. Τα περιεχόμενα χρωμικά στα απόβλητα συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα, που μπορεί να συμπυκνωθεί αρκετά, για να ξαναχρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ή να διατεθεί κατάλληλα.

Η εξάτμιση γίνεται συνήθως με ατμό, που συμπυκνώνεται πάνω σε μεταλλικούς σωλήνες, από τους οποίους ρέουν τα απόβλητα. Η μέθοδος παρουσιάζει στην πράξη λειτουργικά και κατασκευαστικά προβλήματα, όπως δημιουργία αποθέσεων στις εγκαταστάσεις, αφρισμών, χρησιμοποίηση ειδικών υλικών κατασκευής, κλπ. Ο σχηματισμός αποθέσεων στις θερμαινόμενες επιφάνειες ελαττώνει το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και τελικά οδηγεί στην δύσκολη διαδικασία του καθαρισμού (EC-98/83-Official, 1998).

2.1.5 Προσρόφηση

Η προσρόφηση, δηλαδή η συσσώρευση στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού ή αερίου-υγρού, είναι η βάση των περισσότερων επιφανειακών-χημικών διαδικασιών. Η αλληλεπίδραση των ρύπων με τα υλικά συχνά περιλαμβάνει την προσρόφηση του ρύπου πάνω στην επιφάνεια του πορώδους υλικού.

Τα πορώδη υλικά κατέχουν κεντρική θέση σε εφαρμογές καταπολέμησης ρύπανσης. Αυτό οφείλεται στο ότι για μια ποικιλία χημικών συστάσεων και μεθόδων παρασκευής, το πορώδες του υλικού προσδιορίζει τα φαινόμενα προσρόφησης, την δυναμική της επιφανειακής δέσμευσης και άλλες φυσικοχημικές διαδικασίες. Μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η χητσόνη, οι φυσικοί ζεόλιθοι, οι πηλοί, η τύρφη, η ιπτάμενη τέφρα, ο ενεργός άνθρακας, η λιγνίνη κ.ά.

Τα υλικά αυτά λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, της ελεγχόμενης διαμέτρου των πόρων τους, της θερμικής σταθερότητάς τους και των καταλυτικών ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον ως υλικά προσρόφησης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ικανότητες προσρόφησης των προσροφητικών

ποικίλουν, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, την έκταση των χημικών τροποποιήσεων και τη συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας.

Η προσρόφηση δεν πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση, που δεν συγκεντρώνει μόρια μόνο στην επιφάνεια, αλλά σε ολόκληρη τη μάζα του σώματος. Ο μηχανισμός της προσροφήσεως λειτουργεί, όταν τα μόρια του διαλύματος βρεθούν πολύ κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή, οπότε δρουν οι ελκτικές δυνάμεις και τα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με χημικούς και φυσικούς δεσμούς. Εάν οι δεσμοί είναι ισχυροί, κατά κανόνα είναι αμετάτρεπτοι και χαρακτηρίζονται σαν χημικοί. Αν είναι χαλαροί, όπως είναι οι δεσμοί των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των ατόμων ή των μορίων, τότε είναι μετατρέψιμοι και η προσρόφηση χαρακτηρίζεται σαν φυσική.

Σε πειράματα που έχουν γίνει για την προσρόφηση χρωμικών σε ενεργό άνθρακα, οι αποδόσεις διαφέρουν ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, τη θερμοκρασία, καθώς και με την παροχή προς τον αντιδραστήρα. Στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα γίνεται κατά κανόνα φυσική προσρόφηση και, μετά τον κορεσμό, ο άνθρακας αναγεννάται (Wang et al., 1975, Γ.Π. Μαρκαντωνάτος, 1990, Camargo et al., 2005).

2.2 Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

Οι περισσότερες ρυπογόνες ουσίες όταν απελευθερωθούν στο περιβάλλον, προερχόμενο είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορεί να μετασχηματιστεί σε περισσότερο ευκίνητες μορφές ή να ακινητοποιηθεί. Πολλοί μικροοργανισμοί μέσω των κυτταρικών τους δραστηριοτήτων ή/ και μέσω των προϊόντων τους συμβάλλουν σημαντικά στους παραπάνω βιογεωχημικούς κύκλους. Η βιοτεχνολογική προσέγγιση μετριάξει την τοξική ρύπανση των μετάλλων εφαρμόζοντας επιλεκτικά αυτές τις βιολογικά φυσικές διεργασίες για την επεξεργασία συγκεκριμένων αποβλήτων. Πρόκειται για διεργασίες ανταγωνιστικές, αποτελεσματικές και οικονομικές σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης (Wang and Shen, 1997, Camargo et al., 2005).

Βιολογικές διεργασίες

Η συνεχής παρουσία ρυπογόνων ουσιών στο περιβάλλον, κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, καθιστά διάφορους μικροοργανισμούς ικανούς να αναπτύσσονται παρουσία. Οι βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται από τους μικροοργανισμούς είναι η αναγωγή, η βιοσυσσώρευση στο εσωτερικό του κυττάρου και η προσρόφηση.

Η **μικροβιακή αναγωγή** των ρυπογόνων ουσιών διακρίνεται στην άμεση (ενζυματική) μείωση και στην έμμεση. Για παράδειγμα το εξασθενές χρώμιο μέσω της παραγωγής του υδρόθειου ιζηματοποιείται στη μορφή του θειϊκού χρωμίου (Cr_2S_3). Η άμεση μικροβιακή ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι *αερόβια*, *ανερόβια* ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου.

Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής ενζυματικής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και χρειάζονται την προσθήκη πηγής άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Στην περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής ενζυματικής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης (Pal et al., 2005).

Στις περισσότερες περιπτώσεις μικροβιακής αναγωγής, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης μετάλλων εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, τη θερμοκρασία, το pH και την παρουσία άλλων μετάλλων στο διάλυμα. Οι τιμές της θερμοκρασίας και του pH ταυτίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις με τις βέλτιστες τιμές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Wang and Shen, 1997, Camargo et al., 2005, Pal et al., 2005).

Η διεργασία της **βιοσυσσώρευσης** αποτελείται από δύο φάσεις. Μια αρχικά γρήγορη φάση που περιλαμβάνει τη φυσική προσρόφηση ή ιόν-ανταλλαγή στην κυτταρική επιφάνεια και μια δεύτερη αργή φάση, που περιλαμβάνει μια ενεργή μεταβολικά εξαρτώμενη μεταφορά του μετάλλου μέσα στα βακτηριακά κύτταρα. Η βιοσυσσώρευση συνοδεύεται από μια ποικιλία μηχανισμών ικανών να τροποποιήσουν γενετικά τα κύτταρα και να επιφέρουν αλλαγές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά. Η βασική αρχή που διέπει τον παραπάνω μηχανισμό βιολογικής

απομάκρυνσης ρυπογόνων ουσιών στηρίζεται στη φυσική συγγένεια των βιολογικών συστατικών με τα μεταλλικά στοιχεία (Gadd,1990, Srinath et al., 2002).

Η **βιοπροσρόφηση** μπορεί να οριστεί, ως η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα απομακρύνοντάς τα από το υποβαθμισμένο νερό.

Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού, επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα. Η προσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιόν-ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να λειτουργούν συνεργιστικά ή ανεξάρτητα. Οι μικροοργανισμοί διαθέτουν πολλές ενεργές θέσεις στο κυτταρικό τους τοίχωμα, στις οποίες τα χρωμικά ιόντα μπορούν να προσδεθούν, και η ύπαρξη των θέσεων αυτών οφείλεται στην ειδική επιφάνεια, την αναλογία τους κατά όγκο και την παρουσία ηλεκτραρνητικού φορτίου στο κυτταρικό τους τοίχωμα (Stivastava and Thakur, 2006).

Τα πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από το απόβλητο ανεξαρτήτως της τοξικότητας, οι καλές αποδόσεις του συστήματος, το χαμηλό κόστος, η μικρή χρονική διάρκεια της διαδικασίας και η μη παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων, που ίσως είναι τοξικά. Επιπλέον, η χρήση της νεκρής βιομάζας πλεονεκτεί γιατί ελαχιστοποιείται η επίδραση της τοξικότητας του μετάλλου στη βιομάζα, μειώνεται η παροχή των θρεπτικών, δεν είναι απαραίτητη η διατήρηση της καλλιέργειας και με τη λύση του κυττάρου δημιουργούνται αυτόματα πολλές νέες θέσεις δέσμευσης του μετάλλου (Srinath et al., 2002, Hu et al., 1996).

Η μέθοδος της **βιοδιάσπασης** εφαρμόζεται με τη χρήση βακτηριακών πληθυσμών σε υδάτινα συστήματα και σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί από τοξικές ουσίες. Στους ετερότροφους οργανισμούς, η αντίδραση αναπνοής παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για το μεταβολισμό των κυττάρων και την ανάπτυξη τους. Η ενέργεια αυτή αποκτάται και από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το δότη στο δέκτη (Fulladosa et al., 2006).

Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Βιολογικές Διεργασίες

Η έρευνα για την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των μετάλλων από τη μικροβιακή βιομάζα είναι ουσιαστική για τη βιομηχανική εφαρμογή, αφού δίνει πληροφορίες, που είναι απαραίτητες για το σχεδιασμό του εξοπλισμού. Οι ακόλουθοι παράγοντες έχουν επιπτώσεις στις βιολογικές διαδικασίες:

- Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται σε εύρος 20-35 °C, που συνήθως συμπίπτει με τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των μικροοργανισμών.
- Το pH δείχνει ότι είναι ο σημαντικότερος παράγοντας: επηρεάζει τη χημεία των διαλυμάτων των μετάλλων, τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων στη βιομάζα και την ανταγωνιστικότητα των μεταλλικών ιόντων.
- Η συγκέντρωση της βιομάζας στο διάλυμα.
- Η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων (Fulladosa et al., 2006)

Κεφάλαιο 3

Τεχνολογία Προσρόφησης & Προσροφητικά Υλικά

3.1 Είδη Προσρόφησης

Υπάρχουν τρία είδη προσρόφησης: φυσική, χημική και προσρόφηση ανταλλαγής. Παρακάτω συγκρίνονται τα βασικά τους χαρακτηριστικά.

1. Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων (και ως εκ τούτου αποκαλείται nonspecific), οφείλεται δε στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ μορίων. Τα μόρια που προσροφώνται δεν προσαρτώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση (το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται desorption).

2. Η χημική προσρόφηση (chemical adsorption) προκαλείται από πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφάται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή, τα δε προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή. Επομένως, μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά, λέγεται δε ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία για την απο-προσρόφηση (desorption) απαιτείται δε αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή.

3. Η προσρόφηση ανταλλαγής (exchange adsorption) χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Η αποκαλούμενη ανταλλαγή ιόντων (ion

exchange) αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι αναμενόμενο, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από τα ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται.

Σημειώνεται ότι η χρήση του όρου sorption γίνεται ώστε να περιλαμβάνονται τα φαινόμενα της απορρόφησης (absorption) και της προσρόφησης (adsorption). Συχνά, ο όρος sorption χρησιμοποιείται για αναφορά σε χημικής μορφής απορρόφηση, ο δε όρος adsorption για αναφορά σε φυσική προσρόφηση (Metcalf and Eddy, 1991).

3.2 Στάδια Προσρόφησης

Η προσρόφηση επιτελείται σε τρία στάδια, μακροσκοπική μεταφορά (macrotransport), μικροσκοπική μεταφορά (microtransport) και προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή (Anderson, 1997). Κατά το στάδιο της μακροσκοπικής μεταφοράς, η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα από τον διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω της μηχανισμών της υδροδυναμικής μεταφοράς (advection) και της διάχυσης (diffusion).

Στο επόμενο στάδιο της μικροσκοπικής μεταφοράς, η εν διαλύσει ουσία διεισδύει μέσα στο πορώδες των στερεών κόκκων με τον μηχανισμό της διάχυσης. Το δαιδαλώδες σύστημα του πορώδους αποτελείται από μεγαλύτερους (macropores και mesopores) και μικρότερους (micropores και submicropores) πόρους. Τελικά, επιτελείται η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας, λόγω δε της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικρότερων πόρων, η προσρόφηση συμβαίνει ως επί το πλείστον σε επιφάνειες των μικρότερων πόρων. Όταν ο ρυθμός απο-προσρόφησης (desorption) γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης, επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και εξαντλείται η ικανότητα του στερεού να προσροφήσει την διαλυμένη ουσία. Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης

μπορεί να προσδιορισθεί με μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης που αποκαλούνται ισόθερμες (Shaw, 1996).

Η προσρόφηση σε υγρή φάση πραγματοποιείται σε 4 στάδια.

- Μεταφορά από την υγρή φάση στο υγρό φιλμ που περιβάλλει τον άνθρακα
- Μεταφορά στους τριχοειδείς πόρους
- Διάχυση προς τη στερεή φάση
- Προσρόφηση στις διαθέσιμες θέσεις

3.3 Κατηγορίες Ισόθερμων Προσρόφησης

Η κατάσταση ισορροπίας σε διαδικασίες ρόφησης επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίδιος με τον ρυθμό εκρόφησης. Η κινούσα δύναμη της προσρόφησης είναι η διαφορά μεταξύ της ποσότητας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του ροφητικού υλικού για μια ορισμένη συγκέντρωση του συγκεκριμένου ιόντος ή μορίου στην υγρή φάση και εκείνης που θα μπορούσε να προσροφηθεί στην συγκέντρωση αυτή. Στην συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή μηδενίζεται.

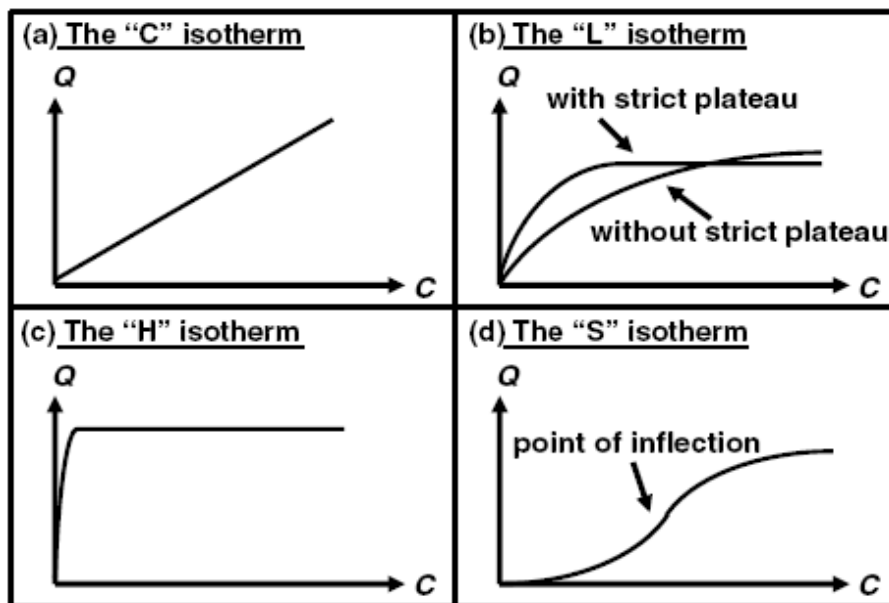
Η παρουσίαση σε κατάλληλο διάγραμμα της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας, ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της ουσίας στο διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης.

Οι Giles et al., ομαδοποιούν τις ισόθερμες προσρόφησης ανάλογα με την μορφή τους σε τέσσερις κατηγορίες (Σχήμα 3.1)

Ισόθερμη "C"

Η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της ποσότητας που προσροφά το στερεό ανά μονάδα μάζας είναι σταθερή για όλες τις συγκεντρώσεις (Σχήμα 3.1.α). Η ισόθερμη τύπου "C" χρησιμοποιείται συχνά ως μία εύχρηστη προσέγγιση (για μια στενή περιοχή συγκεντρώσεων ή για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως αυτές που παρατηρούνται για ίχνη ρύπων) παρά ως ακριβής περιγραφή. Όμως η απλότητα αυτής της ισόθερμης δεν πρέπει να δικαιολογεί τη χρήση

της χωρίς επαλήθευση, διαφορετικά θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα. Για παράδειγμα, εάν το στερεό έχει περιορισμένο αριθμό ενεργών θέσεων προσρόφησης, η ισόθερμη θα μπορούσε να είναι μη γραμμική λόγω εμφάνισης ενός πλατώ κορεσμού.



Σχήμα 3.1: Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων (Giles et al., 1958)

Ισόθερμη "L"

Η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της ποσότητας που προσροφά το στερεό ανά μονάδα μάζας ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας, δίνοντας μια κοίλη καμπύλη (Σχήμα 3.1.b). Αυτή η μορφή της ισόθερμης υποδηλώνει τον προοδευτικό κορεσμό του στερεού. Οι ισόθερμες καμπύλες αυτού του τύπου διακρίνονται σε δύο τύπους: i) η καμπύλη πλησιάζει ασυμπτωτικά μία μέγιστη τιμή (πλατώ) υποδηλώνοντας ότι το στερεό έχει μία περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης, και ii) η καμπύλη δεν φθάνει σε κανένα πλατώ υποδηλώνοντας ότι το στερεό δεν παρουσιάζει σαφώς περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης.

Ισόθερμη “ Η ”

Ισόθερμη του τύπου “Η” είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση της ισόθερμης τύπου “L”, όπου η αρχική κλίση είναι πολύ μεγάλη (Σχήμα 3.1.c). Αυτή η περίπτωση διαχωρίστηκε από τις άλλες επειδή η προσροφούμενη ουσία παρουσιάζει μερικές φορές τόσο μεγάλη συγγένεια με το στερεό, που η αρχική κλίση δεν μπορεί να διακριθεί από το άπειρο, ακόμα κι αν δεν έχει νόημα από θερμοδυναμική άποψη.

Ισόθερμη “ S ”

Η καμπύλη είναι σιγμοειδής και γι’ αυτό παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (Σχήμα 3.1.d). Αυτός ο τύπος ισόθερμης είναι πάντα το αποτέλεσμα δράσεως τουλάχιστον δύο αντίθετων μηχανισμών. Η ρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων σε άργιλο είναι μια χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιου είδους ισόθερμης καμπύλης. Οι ενώσεις αυτές έχουν μικρή συγγένεια με την άργιλο. Μόλις η επιφάνεια της αργίλου καλυφθεί από αυτές τις ενώσεις, άλλα οργανικά μόρια προσροφώνται ευκολότερα. Το φαινόμενο αυτό καλείται και «συνεργική προσρόφηση».

3.4 Εφαρμογές Τεχνολογιών Προσρόφησης

Κάποιες από τις εφαρμογές της προσρόφησης ατμών είναι η ανάκτηση των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στα χρώματα, στις μελάνες εκτύπωσης και στα διαλύματα για τη μορφοποίηση φιλμ ή την επένδυση ινών. Ο αέρας που περιέχει διαλύτη θα πρέπει να σταλεί πρώτα σε ένα συμπυκνωτή που ψύχεται με νερό ή άλλο ψυκτικό μέσο για τη συλλογή μέρους του διαλύτη. Ωστόσο δεν είναι γενικά πρακτική η ψύξη του αερίου κάτω από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος για να μειωθούν οι απώλειες σε διαλύτη. Ο αέρας που περιέχει μια μικρή ποσότητα διαλύτη περνά μέσα από μια κλίνη σωματιδίων προσρόφησης από άνθρακα, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν τη συγκέντρωση του διαλύτη σε λιγότερο από 1 ppm. Η προσρόφηση σε άνθρακα χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση ρυπαντικών, όπως τα H₂S ή CS₂ και άλλων ενώσεων με έντονη οσμή, από τον αέρα που κυκλοφορεί σε συστήματα εξαερισμού. Επιπλέον ο άνθρακας χρησιμοποιείται στα περισσότερα καινούρια

αυτοκίνητα για να εμποδίσει την έξοδο των ατμών της βενζίνης στον αέρα, ενώ βρίσκεται εφαρμογή στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια. Επίσης η αέρια χρωματογραφία αποτελεί μια σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης ατμών.

Η ξήρανση των αερίων πραγματοποιείται συχνά με την προσρόφηση του νερού σε silica gel, σε αλουμίνα ή σε άλλα ανόργανα πορώδη στερεά. Οι ζεόλιθοι ή τα μοριακά κόσκινα (φυσικά ή συνθετικά αργιλοπυριτικά άλατα με κανονική δομή πόρων) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην επεξεργασία αερίων χαμηλού σημείου δρόσου (-75°C). Η προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό οξυγόνου και αζώτου, για τη συλλογή καθαρού υδρογόνου από το αέριο σύνθεσης και για το διαχωρισμό καθαρών παραφινών από διακλαδισμένες παραφίνες και αρωματικά.

Η προσρόφηση από την υγρή φάση βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση οργανικών συστατικών από πόσιμο νερό ή υδατικά απόβλητα, χρωματισμένων προσμίξεων από διαλύματα σακχάρων και φυτικά έλαια καθώς και νερού από οργανικά υγρά. Η προσρόφηση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση προϊόντων αντίδρασης τα οποία δε διαχωρίζονται με απόσταξη ή κρυστάλλωση, καθώς επίσης και στην υγρή χρωματογραφία.

Η χρήση ενεργοποιημένου άνθρακα για την απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών από υδατικά απόβλητα αποτελεί χαρακτηριστικό και πολύ σημαντικό παράδειγμα προσρόφησης.

Μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων είναι η προσθήκη άνθρακα σε σκόνη σε μια δεξαμενή διαλύματος χρησιμοποιώντας μηχανικούς αναδευτήρες ή σκεδαστήρες αέρα για να διατηρηθούν σε αιώρηση τα σωματίδια. Όταν τα σωματίδια είναι λεπτόκοκκα, η προσρόφηση είναι πολύ πιο γρήγορη απ' ό,τι με κοκκώδη άνθρακα, όμως στην περίπτωση αυτή χρειάζονται μεγάλα μηχανήματα για την απομάκρυνση του εξαντλημένου άνθρακα με κατακάθιση ή διήθηση. Η επεξεργασία με άνθρακα σε σκόνη μπορεί να γίνει με ασυνεχή ή συνεχή τρόπο, με ελεγχόμενη προσθήκη άνθρακα στο ρεύμα των αποβλήτων και συνεχή απομάκρυνση του εξαντλημένου άνθρακα.

3.5 Προσροφητικά Υλικά

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι έχουν αναφερθεί τόσο για την απομάκρυνση βαφών, όσο και βαρέων μετάλλων, λίγες όμως έχουν χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία. Ανάμεσα από πολλές τεχνικές απομάκρυνσης βαφών και βαρέων μετάλλων η προσρόφηση είναι η πιο διαδεδομένη καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Τον τελευταίο καιρό έχουν μελετηθεί πολλές προσεγγίσεις για την ανάπτυξη φθηνότερων και πιο αποτελεσματικών προσροφητικών υλικών. Υλικά χαμηλού κόστους όπως φυσικά υλικά και αγροτικά παραπροϊόντα έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές.

Η προσρόφηση είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος ισορροπημένου διαχωρισμού και απολύμανσης νερού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι είναι ανώτερη μέθοδος σε σχέση με άλλες τεχνικές για την επαναχρησιμοποίηση του νερού σε σχέση με το αρχικό κόστος, την ευελιξία της, την απλότητά της και την αντοχή της σε τοξικούς ρύπους.

3.5.1 Ενεργός Άνθρακας

Η βιομάζα και άλλα απόβλητα προσφέρουν μια φθηνή και ανανεώσιμη πηγή για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Τα απόβλητα αυτά έχουν μικρή ή καμία οικονομική αξία, εν τούτοις δεν είναι εύκολη η απόρριψή τους. Κατά συνέπεια δημιουργείται η ανάγκη να χρησιμοποιήσουμε αυτά τα παραπροϊόντα χαμηλού κόστους. Η μετατροπή τους σε ενεργό άνθρακα μπορεί να προσθέσει οικονομική αξία. Τα προσροφητικά υλικά από άνθρακα χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση ιχθών οργανικών ουσιών από παροχές νερού ύδρευσης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της γεύσης και τη μείωση της πιθανότητας σχηματισμού τοξικών ενώσεων κατά τη χλωρίωση.

Μια μεγάλη ποικιλία ενεργού άνθρακα από βιομάζα και άλλα υλικά είναι τα ακόλουθα: κουκούτσια ελιάς (Alaya et al., 1999), *Vermiculata* (είδος φυτού) (Bestani et al., 2008), σκόνη μπαμπού (Hameed et al., 2007), φλοιός καρύδας (Attia et al., 2008), ρύζι (McKay et al., 1999), άχυρο (Batzia et al., 2009), ζεόλιθος (Dogan et al., 2000) κ.α. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται υλικά τα οποία έχουν επεξεργαστεί, μετατράπηκαν σε άνθρακα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue. Αντίστοιχα στον Πίνακα 3.2 για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 3.1: Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue

	Επεξεργασία	Ικανότητα προσρόφησης q_m (mg g ⁻¹)	Πηγή
Ενεργός άνθρακας (εμπορίου)	-	400	Kumar et al., 2006
Ίνες φοινικέλαιου	Απανθράκωση	400	Hameed et al., 2008
Κουκούτσια ροδάκινου	Απανθράκωση	412	Attia et al., 2008
Φλοιός ρυζιού	Απανθράκωση	343,50	Kannan and Sundaram, 2001
Κέλυφος καρύδας	Απανθράκωση	277,90	Kannan and Sundaram, 2001
Κέλυφος κακάου (<i>Theobroma cacao</i>)	Απανθράκωση	212,77	Fisal et al., 1999
Φλοιός αμυγδάλου	Απανθράκωση στους 750°C	1,33	Aygun et al., 2003
Κουκούτσι βερίκοκου	Απανθράκωση στους 750°C	4,11	Aygun et al., 2003
Κουκούτσι ελιάς	Απανθράκωση με ZnCl ₂ στους 600°C	16,1	Alaya et al., 1999

Οι προσροφητικές ικανότητες των παραπάνω υλικών εξαρτώνται από την επεξεργασία που έχουν υποστεί. Δηλαδή την θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο ενεργοποίησης. Η μέθοδος της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερα επιτυχής, αλλά το υψηλό κόστος της, την καθιστά ασύμφορη για εφαρμογή σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα.

Πίνακας 3.2: Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου

Προσροφητικό μέσο	Επεξεργασία	Ικανότητα προσρόφησης q_m (mg g ⁻¹)	Πηγή
Κέλυφος γαρίδας	Απανθράκωση	100	Arulkumar et al., 2012
Κατακάθι φυκιών	Απανθράκωση	155,52	Zhang et al., 2010
Φλοιός ρυζιού	Απανθράκωση με H ₂ SO ₄ , 150 °C	48,31	Bansal et al., 2009
Πριονίδι	Απανθράκωση με H ₂ SO ₄ , 150 °C	53,48	Bansal et al., 2009
Lognan σπόρος	Απανθράκωση με NaOH, 600-800°C	35,02	Yang et al., 2014
Φλοιός φιστικιού	Απανθράκωση με KOH, 450°C	16,26	Al-Othman et al., 2012

Συγκεκριμένα, το υψηλό κόστος του ποιοτικού ενεργού άνθρακα, το υψηλό κόστος, που απαιτείται για την χημική και θερμική αναγέννηση του ήδη χρησιμοποιημένου άνθρακα, καθώς και η παραγωγή επιπλέον εκροών καθιστούν ανέφικτη τη χρήση του υλικού αυτού σε μεγαλύτερη κλίμακα. Κατά συνέπεια υπάρχει ανάγκη για την ανάπτυξη νέων υποκατάστατων (Mohd et al., 2010).

3.5.2 Εναλλακτικά Υλικά

Το ερευνητικό ενδιαφέρον για την παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών υλικών για τον καθαρισμό υγρών βιομηχανικών αποβλήτων έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία χρόνια λόγω του υψηλού κόστους του ενεργού άνθρακα.

Έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για την ανάπτυξη εύκολα προσβάσιμων υλικών χαμηλού κόστους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως σε μεγάλη κλίμακα.

Πίνακας 3.3: Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue

Προσροφητικό μέσο	Επεξεργασία	Ικανότητα προσρόφησης q_m (mg g ⁻¹)	Πηγή
Πολτός ζαχαρότευτλων	-	244,6	Malekbana et al., 2012
Γραφίτης	-	153,85	Lui et al., 2012
Κότσαλο βαμβακιού	-	147,06	Deng et al., 2012
Κότσαλο βαμβακιού	Θεικό οξύ	555,56	Deng et al., 2012
Κότσαλο βαμβακιού	Φωσφορικό οξύ	222,22	Deng et al., 2012
Άχυρο σιταριού	Όξινη υδρόλυση	20,41	Batzias et al., 2009
Πριονίδι ελάτου	ZnCl ₂	9,2	Batzias et al., 2007
Πριονίδι ελάτου	NaCl	11,7	Batzias et al., 2007
Πριονίδι πεύκου	-	38,72	Sidiras et al., 2011
Πριονίδι πεύκου	Αυτουδρόλυση	88,02	Sidiras et al., 2011
Φλοιός ρυζιού	-	312	McKay et al., 1994
Κατακάθι τσαγιού	NaOH	242,11	Nasuha and Hameed 2011
Κατακάθι καφέ	-	240	Kyzas et al., 2012
Φλούδα πορτοκαλιού	-	18,6	Annadurai et al., 2002
Φλούδα μπανάνας	-	20,8	Annadurai et al., 2002
Φλούδα σκόρδου	-	82,64	Hameed and Ahmad 2009

Το κόστος αποτελεί σημαντική παράμετρο κατά την σύγκριση και επιλογή των προσροφητικών υλικών. Ένα τέτοιο υλικό μπορεί να θεωρηθεί χαμηλού κόστους εφόσον απαιτεί ελάχιστη επεξεργασία και βρίσκεται σε αφθονία στην φύση.

Πίνακας 3.4: Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου

Προσροφητικό μέσο	Επεξεργασία	Ικανότητα προσρόφησης q_m (mg g ⁻¹)	Πηγή
Πίτουρο σιταριού	-	282,54	Singh et al., 2009
Κατακάθι τσαγιού	-	29,76	Dizadji et al., 2011
Tamarindus indica σπόροι	-	98,04	Agarwal et al., 2006
Μανιτάρι	-	43,86	Jimg et al., 2011
Φλοιός καρυδιού	-	98,13	Wang et al., 2009
Κότσαλο βαμβακιού	-	13,8	Xu et al., 2011
Ίνες φοινικιάς	Όξινη υδρόλυση	22,73	Isa et al., 2008
Σπιρουλίνα	Μεθυλίωση	16,7	Finocchio et al., 2010
Άχυρο ρυζιού	Τριγυκό οξύ	3,15	Gay et al., 2008
Πριονίδι πεύκου	-	87,4	Sidiras et al., 2013
Πριονίδι πεύκου	Αυτουδρόλυση	345,9	Sidiras et al., 2013

Συγκεκριμένα βιομηχανικά, γεωργικά απόβλητα και φυσικά υλικά, αποτελούν πιθανές εναλλακτικές λύσεις χαμηλού κόστους. Τέτοια προϊόντα είναι τα εξής: κότσαλο βαμβακιού (Deng et al., 2011), κέλυφος κακάου (*Theobroma cacao*) (Fisal et al., 2011), γραφίτης (Malekbala et al., 2012), ζαχαρότευτλα, άχυρο σιταριού (Batziar et al., 2007), φλούδα πορτοκαλιού (Annadurai et al., 2002), κατακάθι καφέ, [...], μανιτάρια (Jimg et al., 2011), ίνες φοινικέλαιου (Hameed et al., 2008), κατακάθι τσαγιού (Dizadji et al., 2011), ξύλο μπαμπού, πριονίδι (Sidiras et al., 2013), και άλλα πυριτικά ορυκτά, σπόροι, φύλλα και ίνες δέντρων. Πιο αναλυτικά δεδομένα σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφία υπάρχουν στους παρακάτω Πίνακες 3.3 και 3.4 όπου παρουσιάζονται εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση τόσο της χρωστικής Methylene Blue όσο και εξασθενούς χρωμίου.

Το πριονίδι είναι ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας ξύλου που βρίσκεται σε αφθονία και χρησιμοποιείται είτε ως στερεό καύσιμο είτε ως υλικό συσκευασίας. Είναι εύκολα προσβάσιμο με χαμηλό ή μηδενικό κόστος. Εμπεριέχει διάφορες οργανικές ενώσεις (λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) οι οποίες φαίνονται χρήσιμες στην δέσμευση ουσιών όπως το Methylene Blue και του εξασθενούς χρωμίου (Garg et al., 2004, Shuka et al., 2002). Στην παρούσα εργασία γίνεται χρήση πριονιδιού σε τρεις διαφορετικές προκατεργασίες (αυτουδρόλυση, οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ και οργανικό διαλύτη) τόσο στην απομάκρυνση του Methylene Blue όσο και του εξασθενούς χρωμίου. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται κάποια είδη πριονιδιού που έχουν ερευνηθεί για την απομάκρυνση διάφορων χρωστικών ή βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 3.5: Διαφόρων ειδών πριονίδια για την απομάκρυνση χρωστικών και βαρέων μετάλλων

Προσροφητικό μέσο	Προσροφούμενη ουσία	Ικανότητα προσρόφησης q_m (mg g ⁻¹)	Πηγή
<i>Shorea dasyphylla</i>	Acid Blue 25	24,39	Hanadiah et al., 2012
Πεύκο	Bismarck Brown	18,26	Sidiras et al., 2011
Πεύκο	Acridine orange	18,78	Sidiras et al., 2011
Βελανιδιά	Cu(II)	3,60	Argum et al., 2007
Βελανιδιά	Ni(II)	3,37	Argum et al., 2007
Οξιά	Zn	2,17	Bozic et al., 2009
Οξιά	Mn	1,0	Bozic et al., 2009
Καρυδιά	Pb(II)	11,50	Bulut and Tez, 2007
Καρυδιά	Cd(II)	5,76	Bulut and Tez, 2007
<i>Meranti</i>	Cu(II)	37,17	Ahmad et al., 2009
<i>Meranti</i>	Pb(II)	37,04	Ahmad et al., 2009

Σε αυτό το κεφάλαιο προσπάθησα να παρουσιάσω ένα ευρύ φάσμα μη συμβατικών προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, έτσι ώστε να σχηματιστεί μια καλύτερη εικόνα των υλικών που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η χρήση βιομάζας σε καθαρισμό υγρών αποβλήτων είναι αυξανόμενη εξαιτίας της διαθεσιμότητας μεγάλων ποσοτήτων σε χαμηλό κόστος και έχει μεγάλες προοπτικές σαν προσροφητικό υλικό εξαιτίας των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της.

3.6 Στοιχεία Κόστους Προσροφητικών Υλικών

Στόχος του κεφαλαίου αυτού είναι να παραθέσουμε την οικονομική διάσταση της χρήσης της βιομάζας για το καθαρισμό των υγρών αποβλήτων. Θα προσπαθήσω να παραθέσω την οικονομική αξία διάφορων εναλλακτικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά για την απομάκρυνση τόσο χρωστικών όσο και βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα. Θα ξεκινήσω με την παράθεση του Πίνακα 3.6 που μας δείχνει το σχετικό κόστος διάφορων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 3.6: Σχετικό κόστος διάφορων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Μέθοδοι Επεξεργασίας	Σχετιζόμενο Κόστος
Χημική Κατακρίμνηση	Επιπλέον λειτουργικό κόστος για την διάθεση της ιλύος
Ιοντοανταλλαγή	Υψηλό Κόστος
Ηλεκτροχημική μέθοδος	Υψηλό αρχικό κεφάλαιο και κόστος λειτουργίας
Διήθηση μεμβράνης	Υψηλό λειτουργικό κόστος
Ηλεκτροδιάλυση	Υψηλό λειτουργικό κόστος
Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα	Υψηλό κόστος ενεργού άνθρακα
Βιοπροσρόφηση	Χαμηλό κόστος

Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε από τον Πίνακα 3.6 είναι ότι η διαδικασία της προσρόφησης δεν έχει λειτουργικό ή κεφαλαιουχικό κόστος. Το κόστος που επιβαρύνει την προσρόφηση είναι μόνο το κόστος του υλικού που θα χρησιμοποιήσουμε, σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους όπου το κόστος κυμαίνεται υψηλότερα (Nguyen et al., 2013).

Κάνοντας μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας βρήκα την τιμή κάποιων προσροφητικών υλικών ξεκινώντας φυσικά με την τιμή του ενεργού άνθρακα που αναφέρεται στα 0,5 έως 2,58 \$/kg ενώ του κοκκώδη ενεργού άνθρακα (GAC) από 0,8-1,5\$/kg

Σε αντίθεση με αυτή την υψηλή τιμή υπάρχουν αλλά εναλλακτικά υλικά πολύ πιο φθηνά. Για παράδειγμα σύμφωνα με τους Babel και Kurniawan (2003) η τιμή του ζεόλιθου στην αγορά κυμαίνεται από 0,03 έως 0,12 \$/kg, το γεγονός αυτό, τον καθιστά πολύ ελκυστικό στην αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα. Επίσης ο φλοιός του ρυζιού, που είναι ένα αγροτικό απόβλητο και παραπροϊόν της βιομηχανίας ρυζιού που ξεπερνά τους 100.000.000 τόννους παγκοσμίως ενώ το 96% αυτού παράγεται στις αναπτυσσόμενες χώρες, έχει μέγιστη τιμή στο εμπόριο περίπου 0,025 \$/kg (G.Mckay et al., 1999). Επιπλέον η τιμή του άχυρου σιταριού όπου η σύσταση του είναι κατάλληλη για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων είναι 0,03 \$/kg (Manitoba Agriculture, Food and Rural Development, 2014), ενώ η τιμή του πριονιδιού είναι 0,05 \$/kg σύμφωνα με Chum et al., (1988).

Το υλικό που χρησιμοποιώ στην εργασία μου είναι το πριονίδι είτε από πεύκο είτε από ερυθρελάτη. Είναι ένα υλικό χαμηλού κόστους καθώς και εύκολα προσβάσιμο. Στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων της εργασίας θα δούμε ότι το πριονίδι χωρίς να υποστεί καμία προκατεργασία έχει αρκετά ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα. Σίγουρα αν το προκατεργαστούμε αυξάνεται υπερβολικά.

Μια από τις προκατεργασίες που προτείναμε και κάναμε στον πριονίδι πεύκου είναι αυτή της αυτουδρόλυσης η οποία αναγνωρίζεται ως μία από πιο αποδοτικές διεργασίες προεπεξεργασίας για ξύλα και αγροτικά υπολείμματα (Sun και Cheng, 2002, Vessia, 2005). Το ενεργειακό της κόστος είναι σχετικά μέτριο. Η απουσία οξέος βοηθάει στην μείωση του αρχικού κεφαλαίου και του λειτουργικού κόστους. Τα έξοδα

προεπεξεργασίας μπορούν να καλυφθούν από τα παραγόμενα ζυμώσιμα σάκχαρα για τη βιομηχανία παραγωγής βιο-αιθανόλης (Sidiras et al., 2011a). Η διαδικασία της αυτουδρόλυσης χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους επεξεργασία διότι έχει το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιεί καθαρό και εύκολα ανακυκλώσιμο νερό ως αντιδραστήριο σε σύγκριση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας. Η αποκλειστική χρήση του νερού είναι οικονομικά και ποιοτικά αποτελεσματική (Sidiras et al., 2011a).

Επιπλέον προκατεργαστήκαμε το υλικό μας με οργανικό διαλύτη (organsolv) και συγκεκριμένα με διαιθυλενογλυκόλη. Η μέθοδος επεξεργασίας με οργανικούς διαλύτες (organsolv) είναι μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική προεπεξεργασίας, και έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον το τελευταίο διάστημα κυρίως για την χρήση λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Botello et al., 1999).

Σε αυτή την επεξεργασία ένα οργανικό ή υδατικό μείγμα οργανικού διαλύτη με ανόργανο οξύ και καταλύτες (HCl ή H₂SO₄) χρησιμοποιείται για να σπάσει τις εσωτερικές ίνες λιγνίνης και ημικυτταρίνης. Το μείγμα θερμαίνεται για να διαλυθεί η λιγνίνη και μερικές από τις ημικυτταρίνες και αφήνει ένα ίζημα κυτταρίνης. Επιπλέον, ένας καταλύτης μερικές φορές προστίθεται είτε για να ελαττωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας ή για να ενισχύσει τη διαδικασία απολιγνινοποίησης. Οι περισσότερες από αυτές τις διαδικασίες παράγουν παρόμοια αποτελέσματα και για το λόγο αυτό ομαδοποιούνται ως μια ενιαία κατηγορία (Chum et al., 1985, Chum et al., 1988).

Μεγάλη σημασία στην παρούσα προκατεργασία όσον αφορά το κόστος της είναι η αναλογία υγρού προς στερεού. Χαμηλή αναλογία υγρού προς στερεού έχει ως συνέπεια την μείωση της ποσότητας ύδατος και διαλύτη στο σύστημα άρα και τη μείωση του κόστους κεφαλαίου (οι μικρότερες δεξαμενές και αντλίες που απαιτούνται για τις ίδιες ποσότητες της πρώτης ύλης). Τα λειτουργικά έξοδα (ιδίως της ενέργειας για την άντληση και την ανάκτηση διαλύτη) μειώνονται επίσης όταν επιλέγεται χαμηλή αναλογία υγρού προς στερεού. Βασικό πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με διαλύτη είναι ότι έχουμε αποτελεσματική υδρόλυση και διάλυση της λιγνίνης και των ημικυτταρινών (Raspolli-Galletti and Antonetti, 2011) και ανάκτηση σχετικά καθαρής λιγνίνης ως υποπροϊόν (Zhao et al., 2009).

Από τον Chum et al., (1985) υπολογίστηκαν οι κεφαλαιουχικές και λειτουργικές δαπάνες για την προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με οργανικό διαλύτη για την μετατροπή της σε καύσιμα.

Η αναλογία υγρού προς στερεού ξύλου στο παράδειγμα μας ήταν 4:1 χρησιμοποιώντας 70% μεθανόλη. Η χωρητικότητα ήταν 694.924 τόνοι πριονιδίου συμπεριλαμβανομένων 300.000 tn/yr κυτταρίνης. Η λειτουργία ήταν 8.000 hr/yr για την παραγωγή 143.850.000 L/ yr αιθανόλης.

Για το έτος 1982, το κόστος του κεφαλαίου ήταν της τάξης των 32.780.000 \$. Το ετήσιο κόστος λειτουργίας για τις πρώτες ύλες (πριονίδι, θειικό οξύ και μεθανόλη) ανήλθε σε 27.800.000 \$ και για υπηρεσίες κοινής ωφέλειας (συμπεριλαμβανομένου του ρεύματος, νερό ψύξης, λειτουργικά έξοδα και δαπάνες) ανήλθε σε 4.780.000 \$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω για το έτος 2015, το κόστος του κεφαλαίου ανέρχεται σε 59.330.000 €, ενώ το ετήσιο κόστος λειτουργίας φτάνει 50.320.000 € για τις πρώτες ύλες και 8.650.000 € για υπηρεσίες κοινής ωφέλειας.

Μπορούμε να παράγουμε αντί για 143.850.000 L/yr αιθανόλης, 350.000 tn/yr προσροφητικό υλικό. Έτσι, με τις ίδιες ποσότητες πρώτων υλών μπορούμε να παράγουμε προσροφητικό υλικό με κεφαλαιουχικό κόστος $50\% \times 59.330.000 \text{ €} = 29.670.000 \text{ €}$, λειτουργικό κόστος $100\% \times 50.320.000 \text{ €} = 50.320.000 \text{ €}$ και λειτουργικό κόστος για τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας ίσο με $50\% \times 8.650.000 \text{ €} = 4.330.000 \text{ €}$. Για να εκτιμηθεί η ετήσια τιμή του προϊόντος λάβουμε υπόψη τη φορολογία, την ασφάλιση, αποσβέσεων, τόκων και απόδοση των επενδύσεων 37,5%, σύμφωνα με Chum et al., (1985). Μπορεί να εκτιμηθεί ότι το προσροφητικό υλικό μπορεί να πωληθεί στην τιμή των $[(50.32 + 4.33) \times 1.375] \times 1.000.000 \text{ €} / 350.000 \text{ tn} = 214 \text{ €/tn} = 0,214 \text{ €/kg}$.

Συμπεριλαμβανομένων όλων των παραπάνω μπορούμε να αναφέρουμε ότι υπάρχουν ακατέργαστα συμβατικά υλικά όπου το κόστος τους είναι πολύ χαμηλό. Σίγουρα αν τα επεξεργαστούμε αυτά τα υλικά οι ικανότητες προσρόφησης τους θα βελτιωθούν πολύ, αλλά αντίθετα το κόστος τους θα παραμείνει χαμηλό. Οπότε υπάρχει ένα μεγάλο φάσμα έρευνας υλικών και προκατεργασιών αυτών για την αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Προσομοίωση-Μοντελοποίηση Διεργασιών

4.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφησης. Δηλαδή, οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής.

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir (Langmuir, 1916) για την προσρόφηση μίας ουσίας από υγρό διάλυμα. Η ισόθερμη αυτή αφορά προσρόφηση επιφανειών πλήρως ομογενοποιημένων με αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία. Η ισόθερμη του Langmuir (1916) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο προσρόφησης που χαρακτηρίζεται ως «pseudo-monolayer», δηλαδή στρώμα πάχους όσο ένα μόριο:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (1.1)$$

Όπου:

K_L: ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L mg⁻¹)

q_m: η συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g⁻¹) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς η προσρόφηση του χρώματος - του μετάλλου.

Τα απαραίτητα χαρακτηριστικά της ισοθερμής Langmuir μπορούν να εκφραστούν από την παράμετρο ισορροπίας R_L που είναι γνωστή ως παράγοντας διαχωρισμού όπως ορίστηκε από τους Weber and Chackravorti (1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.2)$$

Όπου:

b: σταθερά του Langmuir

C₀: η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας (mg L⁻¹)

Οι μέσες τιμές του R_L είναι μεταξύ του 0 και του 1 και δείχνουν τον τύπο της ισόθερμης που μπορεί να ευνοϊκή αν $0 < R_L < 1$.

Ισόθερμη Freundlich

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich (Freundlich, 1960), αναφέρεται στα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα και σε αντίθεση με αυτή του Langmuir ισχύει για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφούνται..

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (1.3)$$

Η παραπάνω εξίσωση 1.3 περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντας την λογαριθμικά προκύπτει η παρακάτω μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

Όπου:

q: η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg g^{-1})

C_e: η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

1/n: η κλίση της ισόθερμης Freundlich και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης (αδιάστατη παράμετρος)

K_F: ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί $[(\text{mgg}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})]^{1/n}$. Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας και για σταθερή θερμοκρασία.

Ισόθερμη του Sips (Langmuir–Freudlich)

Η εξίσωση **Sips** (Sips, 1948) είναι η ακόλουθη:

$$q = \frac{q_m \cdot (K_L \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}} \quad (1.5)$$

Όπου:

K_L: ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L mg^{-1})

q_m: ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g^{-1}) όταν ολοκληρώθηκε ο χρωματικός διαποτισμός.

1/n: είναι η κλίση της ισόθερμης και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

C_e: η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

Ισόθερμη του Radke–Prausnitz

Η ισόθερμη του Radke–Prausnitz (Radke and Prausnitz, 1972, Chen and Wu, 2001), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (1.6)$$

Όπου: K_L , q_m , C_E και $1/n$ είναι όροι της ισόθερμης που αναφέρονται αντιστοίχως και στην εξίσωση του μοντέλου Sips. Στην περίπτωση που τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζουν την εξίσωση Radke-Prausnitz, ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης δίνει τις τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n .

Ισόθερμη του Τόθ

Η ισόθερμη του Τόθ, (Toth, 2000), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$q = \frac{q_m \cdot C_e}{\left(1/K_L + C_e^n\right)^{1/n}} \quad (1.7)$$

Όπου:

q : η προσροφημένη ποσότητα σε ισορροπία (mg g^{-1})

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1})

q_m : μας δείχνει την μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg g^{-1})

K_L : η σταθερά ισορροπίας της ισόθερμης Toth (L mg^{-1})

Όταν τα πειραματικά δεδομένα πλησιάζουν την εξίσωση Τόθ, οι τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n εξάγονται με μη γραμμική παλινδρόμηση.

Ισόθερμη Elovich

Η ισόθερμη του Elovich (Elovich, 1962) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp \left(- \frac{q_e}{q_m} \right) \quad (1.8)$$

Όπου:

K_E: ο συντελεστής της εξίσωσης Elovich (L mg⁻¹), ο οποίος σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί

C_E: η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα

q_e: η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. (mg g⁻¹)

q_m: ο συντελεστής που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g⁻¹) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός

Ισόθερμη Modified Radle-Prausnitz

Η ισόθερμη του Fritz- Shlueder, (Chern et al, 2001) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}} \quad (1.9)$$

Όπου:

K_L: ο συντελεστής ισόθερμης του Langmuir (L mg⁻¹)

q_m: ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε με την ολοκλήρωση του διαποτισμού

n: ο συντελεστής του Freundlich (αδιάστατη παράμετρος)

C_e: η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L⁻¹) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

Ισόθερμη Unilan,

Η εξίσωση Unilan (Quinones et al., 1998; Chern et al., 2001), βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$q = \frac{q_m}{2s} \ln \left(\frac{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}} \right) \quad (1.10)$$

Όπου:

K_L : η σταθερά Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : η ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες κορεσμού (mg g^{-1})

s : σταθερά

Αν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη UNILAN, οι παράμετροι K_L , q_m και s λαμβάνονται με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης.

Ισόθερμη Temkin

Η ισόθερμη του Temkin (Temkin and Pyzhev, 1940) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad \text{ή} \quad q = B_T \ln(A_T C_e) \quad \text{ή}$$

$$q = q_m \ln(K_L C_e) \quad (1.11)$$

Όπου:

$R = 0.008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : η θερμοκρασία προσρόφησης K

$K_L = A_T L \text{ mg}^{-1}$

$q_m = B_T = RT/b_T \text{ in mg g}^{-1}$

Σε γραμμική μορφή η εξίσωση είναι η $q = a_T + q_m \ln(C_e)$ (1.12)

όπου $a_T = q_m \ln(K_L)$

Ισόθερμη Dubinin-Radushkevich (Dubinin and Radushkevich, 1947) είναι η εξής:

$$q = q_D \exp\left\{-B_D \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right\} \quad (1.13)$$

$$q = q_D \exp\left\{-A_D \left[\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right\} \quad \text{ή} \quad q = q_m \exp\left\{-n \left[\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right\}$$

Όπου:

$$q_m = q_D \text{ σε } \text{mg g}^{-1}$$

$$n = A_D = B_D R^2 T^2 \text{ για } T \text{ σταθερό}$$

Πίνακας 4.1 : Μερικές συνήθεις εξισώσεις ισόθερμων καμπυλών

Μοντέλα	Εξισώσεις
Langmuir	$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right) \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right)$
Freindlich	$q = K_F \cdot (C_e)^{1/n}$
Sips	$q = \frac{q_m (C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}}$
Toth	$q = \frac{q_m \cdot C_e}{(1/K_L + C_e^{1/n})^n}$
Radke–Prausnitz	$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$
Modified Radke–Prausnitz	$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}}$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$
Unilan	$q = \frac{q_m}{2s} \cdot \ln\left(\frac{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}}\right)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$
Dubinin-Raduszkiewich	$q = q_D \exp\left\{-B_D \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right\}$

4.2 Κινητική Προσρόφησης

Οι μετρήσεις ρόφησης πρέπει να πραγματοποιούνται όταν έχει επιτευχθεί ισορροπία. Έχει αναφερθεί ότι απαιτείται χρόνος από μία ή λίγες ώρες έως μία ημέρα για να επέλθει ισορροπία, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναγκαίες κάποιες ή αρκετές ημέρες, ή μήνες (Delle site, 2001).

Τα αποτελεσμάτων ρόφησης, που λαμβάνονται από πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου και σε πειράματα με ροή, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση πραγματοποιείται με ταχύτερο ρυθμό στα πειράματα διαλείποντος έργου, εξαιτίας πιθανόν της ανάδευσης και της υψηλής αναλογίας διαλύματος-εδάφους (Kookana et al., 1992).

Η αργή προσρόφηση (Pignatello and Xing, 1996) από κάποια προσροφητικά μέσα μπορεί να εξαρτάται από: α) την αργή διαλυτική δράση των υδατικών διαλυμάτων με την οποία αποκαλύπτονται ορισμένες θέσεις προσρόφησης, β) την αργή διαδικασία χημικής συγκράτησης που συμβαίνει σε κάποιες περιστάσεις, γ) την διόγκωση του προσροφητή ύστερα από την μεγάλη έκθεση στο νερό, και δ) σε ορισμένες περιπτώσεις από την αργή διάχυση της προσροφώμενης ουσίας μέσα στο στερεό (Delle site, 2001).

Αρκετά μαθηματικά κινητικά μοντέλα έχουν προταθεί για την προσρόφηση. Τα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν κινητικές πρώτης τάξης, κινητικές δευτέρας τάξης, κινητικές τρίτης τάξης και κινητικές πολλαπλών πρώτων τάξεων. Τα πιο συχνά είναι η εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης ή αλλιώς εξίσωση Lagergren (1989), η εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης (Ho et al., 2000) και το μοντέλο Intra-particle diffusion (Weber and Morris, 1963).

Η εξίσωση πρώτης τάξης ή Lagergren (1898) είναι η ακόλουθη:

$$q - q_t = q \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1.14)$$

Όπου :

q, q_t : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg g⁻¹) για χρόνο ισορροπίας (t→∞) και χρόνο t, αντίστοιχα.

k : σταθερά πρώτης τάξης (σε min⁻¹)

Η εξίσωση Lagergren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$q = (C_0 - C_e)V / m \text{ και } q_t = (C_0 - C)V / m \quad (1.15)$$

Όπου:

C, C₀ και C_e : οι συγκεντρώσεις του ροφητή στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t, μηδέν και t→∞, αντίστοιχα

m : η μάζα σε (g).

Λογαριθμίζοντας την (1.15), παίρνουμε:

$$\ln(q - q_t) = \ln q - k \cdot t \quad (1.16)$$

Για τη συγκέντρωση C_e υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C. Έτσι, για κάθε τιμή του C_∞ υπολογίζεται το

y=ln(C-C_e) .

Η εξίσωση δευτέρας τάξης (Ho et al., 2000) είναι η εξής:

$$q_t = q - \left[q^{-1} + k_2 t \right]^{-1} \quad (1.17)$$

Όπου :

q, q_t : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg g⁻¹) για χρόνο ισορροπίας (t→∞) και χρόνο t, αντίστοιχα.
k₂: σταθερά δευτέρας τάξης (σε min⁻¹)

Η εξίσωση Intra-particle diffusion (Weber and Morris, 1963) είναι η ακόλουθη:

$$q_t = c + k_p \cdot \sqrt{t} \quad (1.18)$$

Όπου:

q_t: η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g⁻¹)
k_p: ο σταθερός ρυθμός διάχυσης [mg (g min^{0.5})⁻¹]
c : σταθερά (mg g⁻¹).

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$SEE = \sqrt{\sum_{i=1}^{n'} (y_i - y_{i,theor})^2 / (n' - p')} \quad (1.19)$$

Όπου:

y_i : η πειραματική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής
y_{i, theor} : είναι η θεωρητική ή εκτιμώμενη αξία της εξαρτημένης μεταβλητής
n: ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων
p : ο αριθμός των παραμέτρων (η διαφορά n-είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας)

4.3 Στήλη Προσρόφησης

Το μοντέλο Bohart-Adams (Bohart και Adams, 1920) είναι το πιο κοινό μοντέλο που χρησιμοποιείται στη μελέτη στήλης προσρόφησης. Το μοντέλο βασίζεται στη θεωρία αντίδρασης της επιφάνειας και είναι ισοδύναμο με την καμπύλη «συμβολικής λογικής», μια καμπύλη σιγμοειδούς μορφής που είναι συμμετρική γύρω από το μέσο της για $t = \frac{a}{b}$, $C = \frac{C_i}{2}$.

Η εξίσωση των Bohart και Adams είναι η εξής :

$$\ln\left(\frac{C_i}{C} - 1\right) = \frac{KNx}{V} - K \cdot C_i \cdot t \quad (1.20)$$

Όπου:

C : η συγκέντρωση εκροής (mg L^{-1})

C_i : η συγκέντρωση εισροής (mg L^{-1})

K : ο συντελεστής ρυθμού προσρόφησης ($\text{L/mg}\cdot\text{min}$)

N : ο συντελεστής απόδοσης προσρόφησης (mg L^{-1})

V : η γραμμική ταχύτητα (cm min^{-1})

T : ο χρόνος (min)

x : το ύψος της στήλης προσρόφησης (cm)

Η εξίσωση (1.20) μπορεί να ξαναγραφτεί ως εξής:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{(a-bt)}} \quad (1.21)$$

όπου $a = K \cdot N \cdot x / V$ και $b = K \cdot C_i$.

Η γενικευμένη μορφή της παραπάνω συνάρτησης που εμπεριέχει και την παράμετρο n της ισόθερμης της προσρόφησης του Freundlich γράφεται:

$$C = \left[\frac{C_i^{n-1}}{(1 + Ae^{-rt})} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (1.22)$$

Όπου:

r, A : σταθερές της συνάρτησης

n : το αντίστροφο της κλίσης στην ισόθερμη του Freundlich.

Η σταθερά A ορίζεται από σχέση $A = e^a = e^{KNx/V}$ και $r = b = K \cdot C_i$

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Clark (Clark, 1987) για να ορίσει μια νέα προσομοίωση των καμπυλών, βασίστηκε στη χρήση της έννοιας των μαζικής μεταφοράς, σε συνδυασμό με την ισόθερμη του Freundlich. Η μορφή του μοντέλου δίνεται ως:

$$\frac{C}{C_i} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{1/(n-1)} \quad (1.23)$$

όπου $A = e^a$, $r=b$ και $n=$ αντίστροφη της κλίσης της ισόθερμης του Freundlich.

Το μοντέλο Thomas (Thomas, 1994), είναι ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα στη θεωρία απόδοσης της στήλης. Η κύρια διαφορά μεταξύ της Bohart-Adams και του μοντέλου Thomas είναι η μορφή της ισόθερμη καμπύλης προσρόφησης.

Η έκφραση του μοντέλου Thomas για μια στήλη προσρόφησης δίνεται παρακάτω:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{k_{Th}(q_0 m - C_i V)/V}} \quad \text{ή} \quad \frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{k_{Th} q_e x / Q - k_{Th} C_i t}} \quad \text{ή} \quad \frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + A e^{-bt}} \quad (1.24)$$

Όπου :

$A = k_{Th} \cdot q_0 \cdot x / Q$ και $b = k_{Th} \cdot C_i$, $q_0 = N \cdot E \cdot x / m$: η μέγιστη συγκέντρωση στερεής φάσης του διαλύματος (mg g^{-1})

$q_0 = EN$, $k_{Th} = K$, $V = Qt$: ο όγκος του μεταλλικού διαλύματος που “περνάει” στην στήλη

E: εγκάρσια τομή της στήλης

Q: ρυθμός ροής

m: μάζα προσροφητικού

Όπως μπορούμε να δούμε, η εξίσωση του μοντέλου του Thomas μπορεί να μετασχηματιστεί στο Bohart-Adams όπως παραπάνω.

Το μοντέλο Yoon-Nelson (Yoon και Nelson, 1984), είναι όχι μόνο πιο απλουστευμένο από ότι τα άλλα μοντέλα, αλλά επίσης δεν απαιτεί λεπτομερή δεδομένα σχετικά με τα χαρακτηριστικά του υλικού, τον τύπο του προσροφητή, και τις φυσικές ιδιότητες της στήλης προσρόφησης. Προφανώς, το μοντέλο Yoon-Nelson μπορεί να μετασχηματιστεί στο μοντέλο Bohart-Adams ως ακολούθως. Το μοντέλο εξίσωσης Yoon-Nelson για ένα ένα σύστημα συνιστωσών εκφράζεται ως:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{e^{k_{YN}t - \tau k_{YN}}}{1 + e^{k_{YN}t - \tau k_{YN}}} \quad \text{ή} \quad \frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + A e^{-bt}} \quad (1.25)$$

Όπου :

$$A = e^{k_{YN}\tau} \text{ και } b = k_{YN}$$

k_{YN} : η σταθερά ρυθμού (min^{-1})

τ : ο χρόνος που απαιτείται για το 50% του υλικού (min)

t : είναι ο χρόνος δειγματοληψίας (min)

Το μοντέλο Modified δόσης-απόκρισης (MDR), προτάθηκε από τον Yan et al. (2001), διότι ελαχιστοποιεί το σφάλμα που προκύπτει από τη χρήση του μοντέλου Thomas, ειδικά σε χαμηλότερες και υψηλότερες χρονικές περιόδους της καμπύλης.

Το μοντέλο Modified δόσης-απόκρισης εκφράζεται ως:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + (V / b_{mdr})^{a_{mdr}}} \quad (1.26)$$

ή

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + [C_i V / (q_0 M)]^{a_{mdr}}}$$

όπου $b_{mdr} = C / (q_0 M)$ and a_{mdr} είναι οι σταθερές δόσης-απόκρισης.

Κεφάλαιο 5

Πειραματική Διαδικασία

5.1 Υλικά

Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν το πριονίδι πεύκου (Scots Pine, *Pinus Syivestris* L.) και το πριονίδι ερυθρελάτης (Norway Spruce Pine, *Picea Abies* L.). Τα υλικά αυτά προέρχονται από τοπική βιομηχανία επίπλων η οποία δεν τα προόριζε για κάποια επιπλέον χρήση. Στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών. Η τιμή της υγρασίας για το πριονίδι πεύκου είναι 8.7% ενώ το πριονίδι ερυθρελάτης ίση με 9%.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά των πρώτων υλών επί ξηρού βάρους

	Πριονίδι Πεύκου (Scots Pine)	Πριονίδι Ερυθρελάτης (Spruce)
Κυτταρίνη	40.1%	43.4%
Ημικυτταρίνη	28.5%	23.8%
Λιγνίνη	27.7%	28.2%
Τέφρα	0.2%	0.2%
Άλλα (μαννάνη, αραβινάνη, εκχυλίσματα)	3.5%	4.4%

5.2 Προκατεργασίες Βελτίωσης Προσροφητικών Υλικών

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό πριονίδι ερυθρελάτης (spruce pine) και πριονίδι πεύκου (scots pine) τόσο στην απροκατέργαστη μορφή τους (untreated) όσο και στην προκατεργασμένη (pretreated), σε μία σειρά συνθηκών, με διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικούς χρόνους προκατεργασίας. Οι κύριες προκατεργασίες που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία είναι: (i) η αυτουδρόλυση (autohydrolysis) πριονιδιού πεύκου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C, 200 °C και 240 °C και σε πέντε διαφορετικούς χρόνους προκατεργασίας από 0, 10, 20, 30, 40, 50 min, (ii) η επεξεργασία του πριονιδιού ερυθρελάτης με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό, αυτοκαταλυόμενη σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C, 180 °C, 200 °C και 220 °C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min και (iii) η επεξεργασία του πριονιδιού spruce με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C, 180 °C, 200 °C και 220 °C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min.

5.2.1 Αυτουδρόλυση

Η επεξεργασία της αυτουδρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης, μεγέθους 3.75 L, μοντέλο PARR 4843.

Η αντίδραση ήταν καταλυόμενη από τα οργανικά οξέα που παράγονται από το ίδιο το πριονίδι πεύκου κατά τη διάρκεια της αυτουδρόλυσης, ο λόγος στερεού προς υγρού ήταν 1:10. Σε 2 L H₂O προσθέτουμε 200 g πριονίδι πεύκου. Η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 150 rpm. Η επεξεργασία της αυτουδρόλυσης πριονιδιού πεύκου πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 160 °C, 200 °C και 240 °C (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42, 62, 80 λεπτών αντίστοιχα) και σε πέντε διαφορετικούς χρόνους προκατεργασίας, 0, 10, 20, 30, 40 και 50 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωριστούν οι 2 φάσεις. Το στερεό κατάλοιπο ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 110 °C.

5.2.2 Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη (organosolv)

Η διαδικασία της επεξεργασίας του πριονιδιού ερυθρελάτης με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό αυτοκαταλυόμενη πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντες έργου πλήρους ανάδευσης, μεγέθους 3.75 L, μοντέλο PARR 4843.

Κατά την αντίδραση ο λόγος στερεού προς υγρού είναι 1:10. Η υγρή φάση αποτελείται από 1 L νερού και 1 L δαιθυλενογλυκόλης, ενώ η στερεή φάση αποτελείται από 200 g πριονιδιού spruce. Η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 150 rpm. Η επεξεργασία του πριονιδιού spruce με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό αυτοκαταλυόμενη, πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C, 180 °C, 200 °C και 220 °C, (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42, 52, 62 και 72 λεπτών αντίστοιχα) και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωριστούν οι 2 φάσεις. Το στερεό κατάλοιπο ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 110 °C.

5.2.3 Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη (organosolv) Καταλυόμενη από Οξύ

Η διαδικασία της επεξεργασίας του πριονιδιού ερυθρελάτης με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης, μεγέθους 3.75 L, μοντέλο PARR 4843.

Κατά την αντίδραση ο λόγος στερεού προς υγρού είναι 1:10. Η υγρή φάση αποτελείται από 1 L διαλύματος H₂SO₄ 0.045N και 1 L δαιθυλενογλυκόλης, ενώ η στερεή φάση αποτελείται από 200 g πριονιδιού spruce. Η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 150 rpm. Η επεξεργασία του πριονιδιού spruce με διάλυμα 50% δαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄ πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160 °C, 180 °C, 200 °C και 220 °C, (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42, 52, 62 και 72 λεπτών αντίστοιχα) και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωριστούν οι 2 φάσεις. Το στερεό κατάλοιπο ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 110 °C.

5.3 Διεργασίες Προσρόφησης

5.3.1 Κινητική Προσρόφησης

Με την κινητική προσρόφησης μελετάμε την μεταβολή της συγκέντρωση των ρύπων στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου και υπολογίζουμε την αντίστοιχη μεταβολή της ποσότητας του προσροφούμενου ρύπου συναρτήσει του χρόνου.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για το Cr(VI) σε διάφορες τιμές pH 1,2 - 3,6 και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 1,6 – 7,7 mg L⁻¹ Κάθε 10 λεπτά πραγματοποιείται δειγματοληψία. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 μετρήσεις ανά πείραμα, οπότε ο συνολικός χρόνος του πειράματος ήταν 190 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 1L, η μάζα του προσροφητικού υλικού κυμαινόταν από 1 έως 8 g .

Από την άλλη πλευρά η διεξαγωγή των πειραμάτων της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για το MB σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης 65-664 rpm , διάφορες τιμές pH 1,54 – 12,9 και αρχική συγκέντρωση MB 3,1 – 156 mg L⁻¹ . Κάθε 5 λεπτά πραγματοποιείται δειγματοληψία. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 μετρήσεις ανά πείραμα, οπότε ο συνολικός χρόνος του πειράματος ήταν 95 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 1L, η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g.

Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25 °C.

5.3.2 Ισόθερμες Προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφούντος υλικού (adsorbent). Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της

προσοφθείσας ουσίας (adsorbate) ανά μονάδα μάζας προσροφούντος υλικού, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. (Λέκκας, 1996).

Η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25 °C. Ο όγκος του διαλύματος ήταν $V = 0.5 \text{ L}$, με αρχική συγκέντρωση διαλύματος $15 - 700 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$. Η μάζα του προσροφητικού υλικού κυμαινόταν από 1 έως 8 g, το pH του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 2.

Στην περίπτωση του MB η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος κυμαινόταν $1.5 - 150 \text{ mg L}^{-1} \text{ MB}$. Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g και το pH του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 8.

Οι φιάλες παραμένουν κλειστές για 7 ημέρες. Η χρονική αυτή περίοδος επιλέχθηκε μετά από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) ώστε να διασφαλιστεί η σχετική ισορροπία.

5.3.3 Στήλες Προσρόφησης

Τα πειράματα στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε στήλη διαμέτρου $15 \times 2.5 \text{ cm}$. Το ύψος της στήλης ήταν 15 cm. Το ποσό του προσροφητικού υλικού ήταν περίπου 20 g. Η παροχή ήταν ρυθμισμένη στα 20 mL min^{-1} χρησιμοποιόταν αντλία HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. Η διεξαγωγή των πειραμάτων στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25 °C.

Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για Cr(VI) ήταν 75 mg L^{-1} και το pH του διαλύματος ήταν ίσο με 2.

Αντίστοιχα η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για MB ήταν 190 mg L^{-1} και το pH ίσο με 8. Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Cr(VI) αλλά και του MB στην εκροή, τα δείγματα εκροής εκλαμβάνονταν ανά 100 mL.

5.4 Αναλυτικές Τεχνικές

5.4.1 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης του πριονιδιού πεύκου και πριονιδιού ερυθρελάτης μετρήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction-XRD), σύμφωνα με την μέθοδο Segal et al., 1959.

Τα δείγματά μας πρέπει να είναι σε μορφή σκόνης ώστε να αποφευχθεί ο επιλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Χρησιμοποιήσαμε όργανο ακτίνων X, Siemens D5000. Το όργανο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu- K α) και λειτουργεί στα 40 mA, στα 45 kV σε θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σάρωση εύρους $2\theta = 5-70^\circ$ σε ρυθμό σάρωσης βήμα = 0.04° , χρόνος = 3 sec, δηλαδή ο συνολικός χρόνος σάρωσης περίπου 1 ώρα και 30 λεπτά.

Η μέτρηση στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από το δείγμα. Στα ακτινογραφήματα που εξάγονται, η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών και η τετμημένη τη γωνία εμφάνισης της κάθε κορυφής. Οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών Bragg των κρυσταλλικών φάσεων αναγνωρίζονται από τη σύγκρισή τους με αυτές που είναι κατανεμημένες στη βάση πληροφοριών της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτίνων X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS).

5.4.2 Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η θεωρία BET αποσκοπεί να εξηγήσει την φυσική προσρόφηση μορίων αερίου σε μία στερεή επιφάνεια και χρησιμεύει ως βάση για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού.

Η ειδική επιφάνεια μιας σκόνης προσδιορίζεται με φυσική προσρόφηση ενός αερίου επί της επιφάνειας του στερεού και με τον υπολογισμό του ποσού του αερίου που έχει προσροφηθεί και το οποίο αντιστοιχεί σε μία μονομοριακή στρώση επί της επιφάνειας. Η φυσική προσρόφηση προκύπτει από σχετικά ασθενείς δυνάμεις (δυνάμεις van der Waals) μεταξύ των μορίων του αερίου που έχει προσροφηθεί και του εμβαδού

της επιφάνειας της δοκιμαστικής σκόνης που έχει προσροφηθεί. Ο προσδιορισμός διεξάγεται συνήθως στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου.

Οι μετρήσεις μας έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο DIN 66132 , με την χρήση υγρού αζώτου (N₂) για περίπου 20 ώρες σε θερμοκρασία 105°C.

5.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρων με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Πρόκειται για μια τεχνική μέτρηση για την συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από την συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

Η τεχνική δειγματοληψίας που ακολουθήσαμε στα δείγματά μας είναι η διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflectance). Τα δείγματά μας ήταν όλα σε μορφή σκόνης και σαρώθηκαν για αριθμό κυμάτων 650-4000 cm⁻¹. Χρησιμοποιήθηκε το MAGNA-IR 750 Spectrometer, Serie II, Nicolet.

5.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, προκειμένου να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

Οι μετρήσεις μας έγιναν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) JEOL JSM-6700F. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το

ορυκτό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του ορυκτού. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται από τη βάση πληροφοριών του λειτουργικού προγράμματος EDX Genesis και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Το όργανο μπορεί να σαρώσει ένα συγκεκριμένο σημείο του δείγματος και να παράγει το αντίστοιχο φάσμα. Επίσης όμως, σαρώνει και την ευρύτερη περιοχή του δείγματος σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή.

Η μελέτη για τα υλικά μας έγινε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM του ερευνητικού ινστιτούτου «Δημόκριτος» χρησιμοποιώντας το FEI INSPECT SEM εξοπλισμένο με το πρόγραμμα EDAX για την ενεργειακή διασπορά φασματοσκοπίας ακτίνων-X (EDS). Το EDAX χρησιμοποιήθηκε για απευθείας μετρήσεις του ποσοστού του χρωμίου για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι πριν και μετά την προσρόφηση.

5.4.5 Ποσοτική Σακχαροποίηση

Το αρχικό απροκατέργαστο υλικό αλλά και το στερεό υπόλειμμα από όλες τις προκατεργασίες επεξεργάστηκαν με την μέθοδο ποσοτικής σακχαροποίησης Saeman et al. (1945). Η ποσοτική σακχαροποίηση αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο για την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και την μετατροπή τους σε αναγωγικά σάκχαρα με αποδόσεις που αγγίζουν το 100%. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει 2 στάδια.

1^ο στάδιο: κατεργασία του κυτταρινούχου υλικού με πυκνό θειικό οξύ 72% για 45 min στους 30 °C.

2^ο στάδιο: στο κατεργασμένο δείγμα από το παραπάνω στάδιο πραγματοποιείται συμπληρωματική υδρόλυση για 4,5 ώρες στο σημείο βρασμού.

Τα διηθήματα από την ποσοτική σακχαροποίηση αναλύθηκαν για γλυκόζη, ξυλόζη και αραβινόζη με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC, Agilent 1200) με Aminex HPX-87H στήλης, ανιχνευτή δείκτη διαθλάσεως και 5 mM H₂SO₄ σε νερό ως κινητή φάση ώστε να εκτιμηθεί η κυτταρίνη και ημικυτταρίνη.

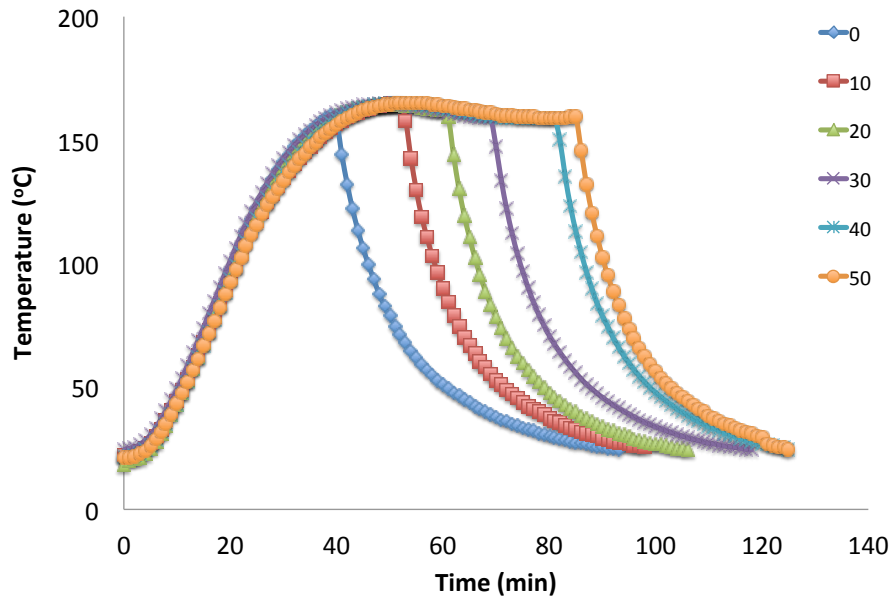
Κεφάλαιο 6

Πειραματικά Αποτελέσματα

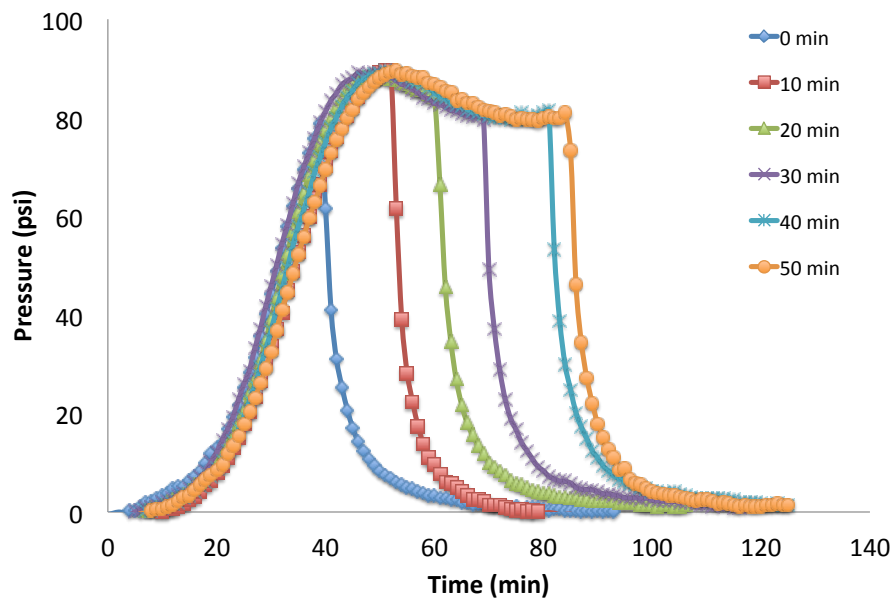
6.1 Αυτουδρόλυση

Παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα της επεξεργασίας της αυτουδρόλυσης πριονιδιού πεύκου πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 160°C, 200°C και 240°C (μη συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης 42, 62, 80 λεπτών αντίστοιχα) και σε πέντε διαφορετικούς χρόνους προκατεργασίας, 0, 10, 20, 30, 40 και 50 λεπτά.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά το προφίλ της θερμοκρασίας και της πίεσης (Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3) παρουσιάζονται συναρτήσει των χρόνων προκατεργασίας.

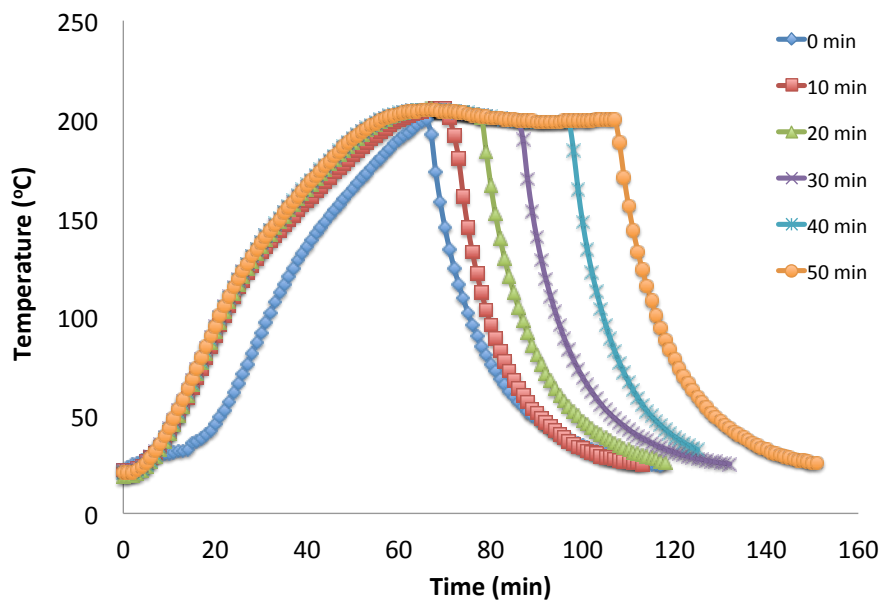


(α)

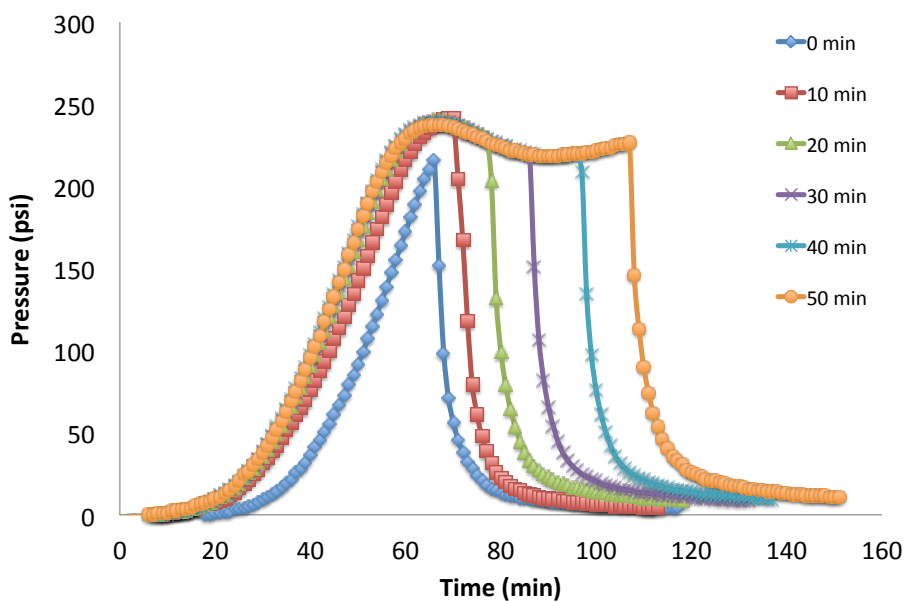


(β)

Σχήμα 6.1: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτουδρόλυση πριονιδιού πεύκου (160°C, 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42 λεπτά)

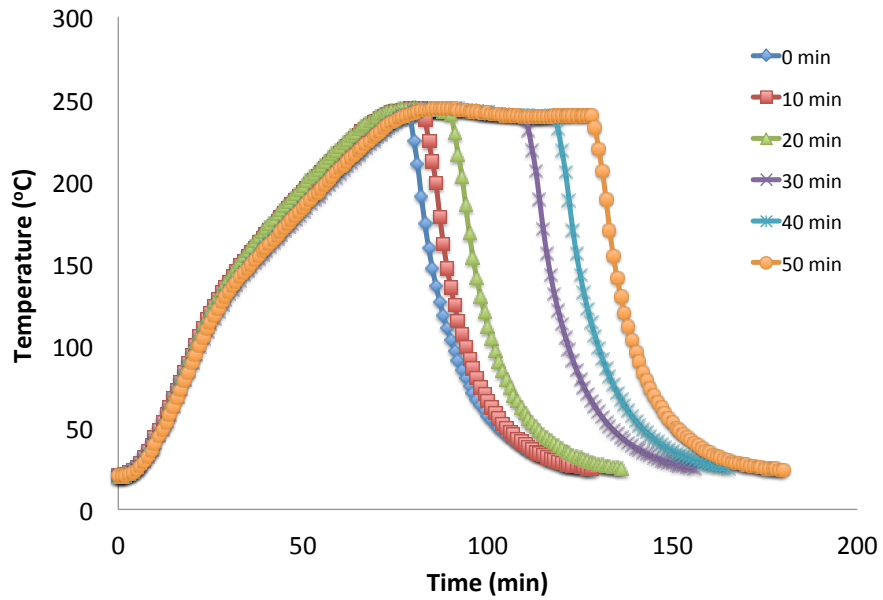


(α)

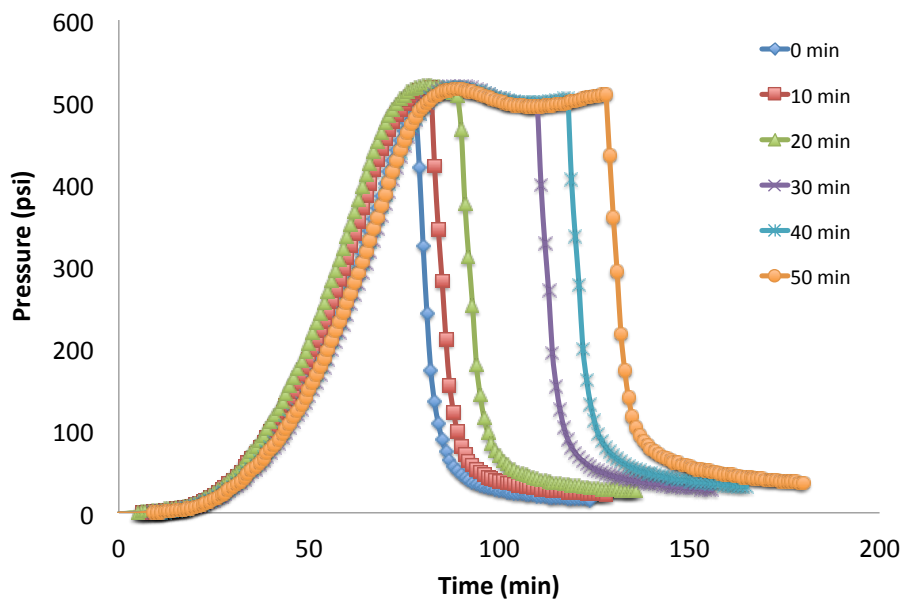


(β)

Σχήμα 6.2: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου (200°C, 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 62 λεπτά)

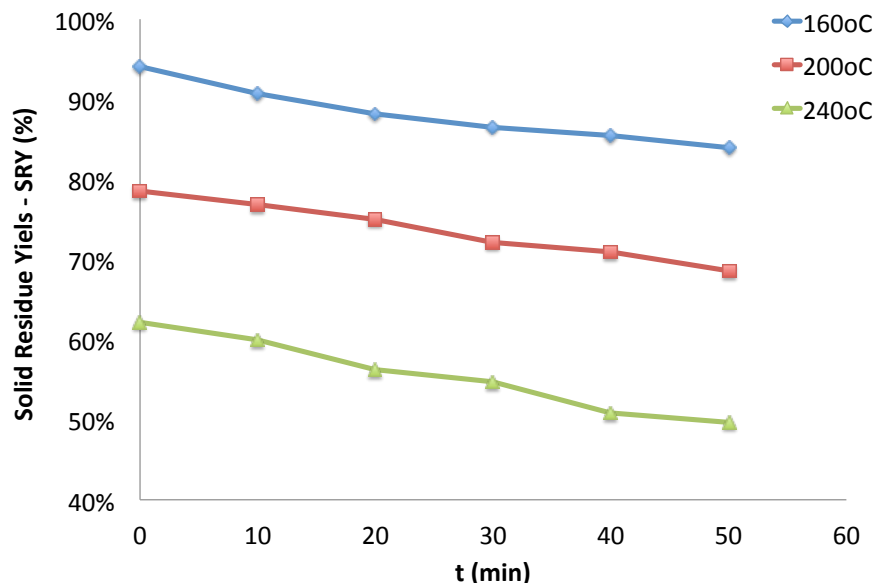


(α)



(β)

Σχήμα 6.3: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου (240°C, 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 80 λεπτά)



Σχήμα 6.4: Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοϋδρόλυση πριονιδιού πεύκου (160-240°C, 0-50 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42, 62 και 80 λεπτά)

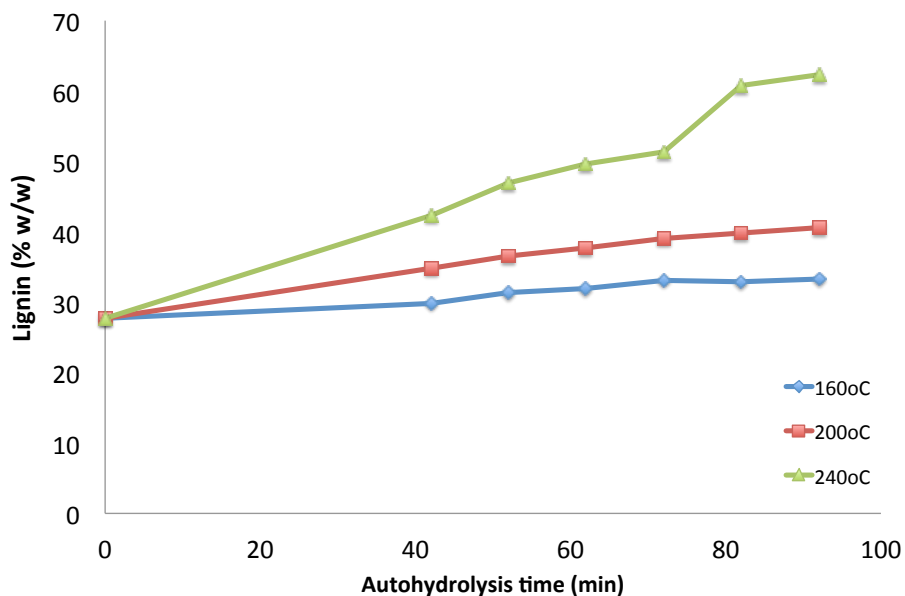
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4 η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (Solid Residue Yield - SRY) μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας προκατεργασίας του αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο μειώνεται όσο ο ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης αυξάνεται.

Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, η προσβάσιμη επιφάνεια, η προστασία από την λιγνίνη καθώς και ο μανδύας από ημικυτταρίνες, συνεισφέρουν στην αντίσταση της βιομάζας στην αυτοϋδρόλυση. Η αυτοϋδρόλυση της κυτταρίνης και ημικυτταρινών παράγει γλυκόζη, μανόζη, ξυλόζη και προϊόντα αποδόμησης, όπως 5-υδροξυλομεθυλοφουρουραλη (5-HMF) και φουρφουράλη

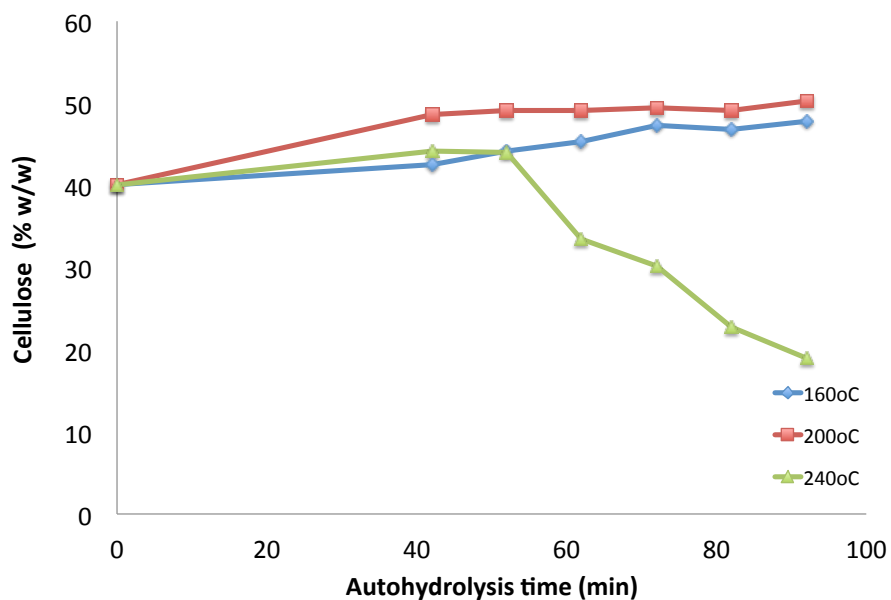
Η αυτοϋδρόλυση επηρεάζεται από την θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης. Τα κλάσματα κυτταρίνης υδρολύονται σε υδατοδιαλυτούς κυτταρινο-ολιγοσακχαρίτες και γλυκόζη. Οι ημικυτταρίνες υδρολύονται σε μαννο-ολιγοσακχαρίτες, ξυλο-ολιγοσακχαρίτες, μανόζη και ξυλόζη. Το αδιάλυτο σε οξύ κλάσμα λιγνίνης δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αυτοϋδρόλυση.

Πίνακας 6.1: Σύσταση του απροκατέργαστου και αυτοϋδρολυμένου προιονιδιού πεύκου (160-240°C, 0-50 λεπτά)

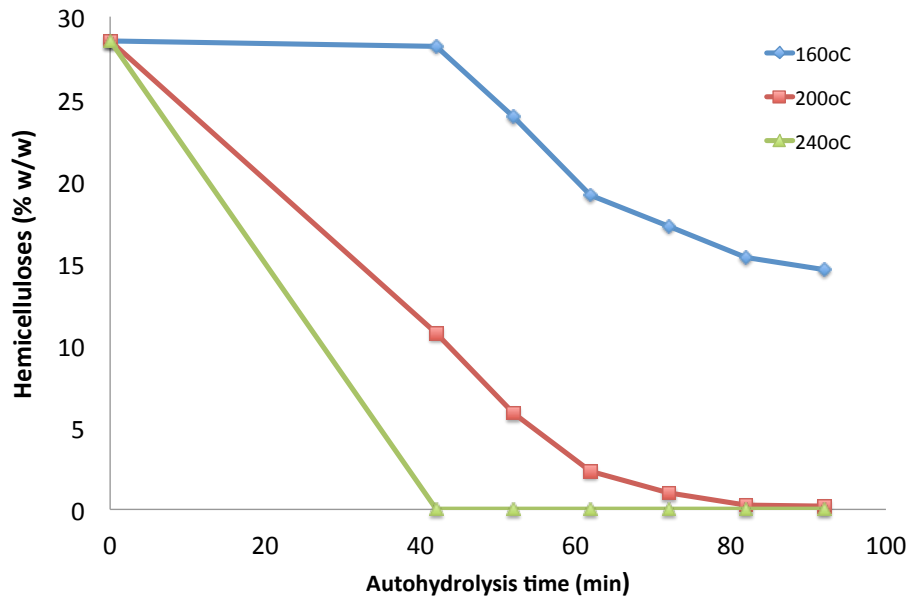
	160°C	200°C	240°C
Κυτταρίνη (% w/w)			
-	40,1	40,1	40,1
0	42,6	48,6	44,2
10	44,2	49,1	44,1
20	45,4	49,2	33,5
30	47,3	49,5	30,1
40	46,9	49,2	22,8
50	47,8	50,3	18,9
Ημικυτταρίνες (% w/w)			
-	28,5	28,5	28,5
0	28,2	10,7	0
10	23,9	5,9	0
20	19,1	2,3	0
30	17,2	1,0	0
40	15,3	0,3	0
50	14,6	0,2	0
Λιγνίνη (% w/w)			
-	27,7	27,7	27,7
0	29,9	34,9	42,4
10	31,4	36,6	47,0
20	31,9	37,8	49,6
30	33,1	39,1	51,4
40	33,0	39,8	60,8
50	33,2	40,6	62,4



Σχήμα 6.5: Περιεκτικότητα σε λιγνίνη πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης (160-240°C, 0-50 λεπτά)



Σχήμα 6.6: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης (160-240°C 0-50 λεπτά)



Σχήμα 6.7: Περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνες πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης (160-240°C, 0-50 λεπτά)

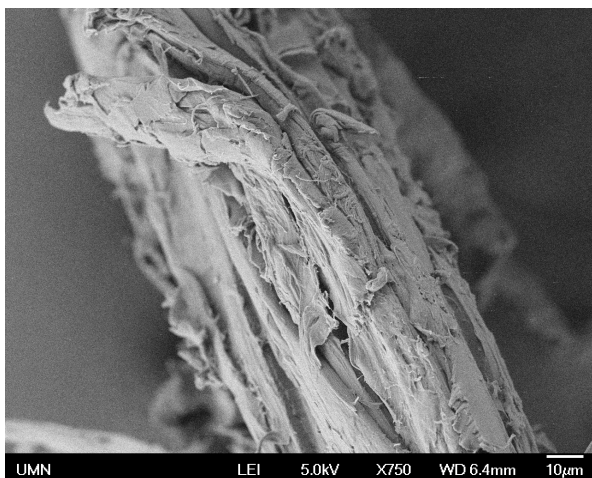
Η απόδοση του προκατεργασμένου πριονιδιού πεύκου (ξηρό βάρος προϊόντος % w/w του ακατέργαστου υγρού υλικού) παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1 σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης της αυτουδρόλυσης (t_a σε λεπτά, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου προθέρμανσης).

Το ποσοστό των ημικυτταρινών στο ακατέργαστο πριονίδι πεύκου μειώθηκε σημαντικά από την αυτουδρόλυση σύμφωνα με το Σχήμα 6.7. Το κλάσμα της κυτταρίνης μειώθηκε (Σχήμα 6.6) (κυρίως το άμορφο τμήμα της) ενώ η ποσότητα της λιγνίνης παρέμεινε πρακτικά αναλλοίωτη. Το ποσοστό λιγνίνης στο στερεό υπόλειμμα αυξάνεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5.

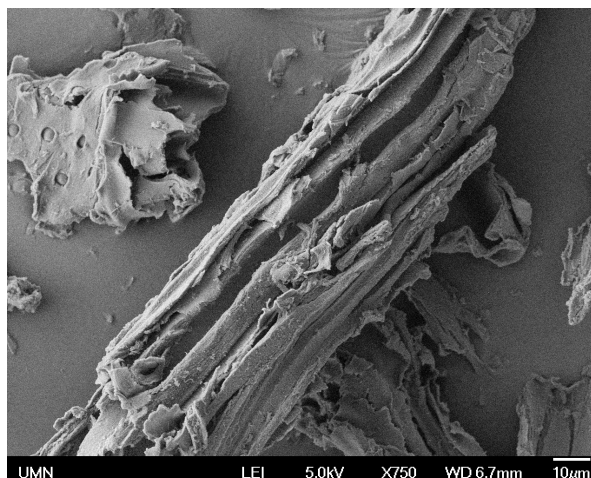
Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM για το μη επεξεργασμένο πριονίδι πεύκου και για το αυτουδρόλυμένο (240°C, 40 λεπτά) πριονιδιού πεύκου δίνεται στο Σχήμα. 6.8 για τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Στο Σχήμα 6.8 (α) και (β) για μεγέθυνση 750 παρατηρούμε ότι το σωματίδιο του πριονιδιού πεύκου έχει ινώδη δομή. Αυτή η δομή είναι πιο ανοικτή για το σωματίδιο που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8 (d), δηλαδή το σωματίδιο έχει αυτουδρολυθεί.

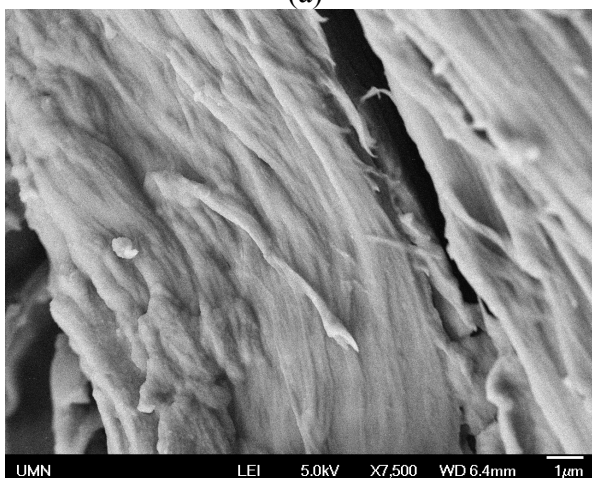
Συγκρίνοντας το Σχήμα 6.8 (c) και (d) με μεγέθυνση 7500 παρατηρούμε ότι η ινώδης μικροδομή του αυτουδρολυμένου σωματιδίου είναι σημαντικά διαφορετική από ότι του μη επεξεργασμένου υλικού. Στο Σχήμα 6.8 (c) μπορούμε να δούμε τις μικροινίδια, λιγότερο από το 1 μm , αλλά στο (d) μπορούμε να δούμε μόνο μια τραχιά υφή. Για μεγέθυνση 50.000 σαφώς παρατηρούμε ότι η υφή του επεξεργασμένου πριονιού στο Σχήμα 6.8 (e) είναι πιο τραχιά, ήθελε να κατασκευάζεται με μικρότερα σωματίδια κάτω του 1 nm, σε σύγκριση με το ακόμη λεία επιφάνεια του μη επεξεργασμένου ένα στο (f). Η εικόνα της υφής στο Σχήμα 6.8 (c) είναι παρόμοια με εκείνη του Klason λιγνίνη.



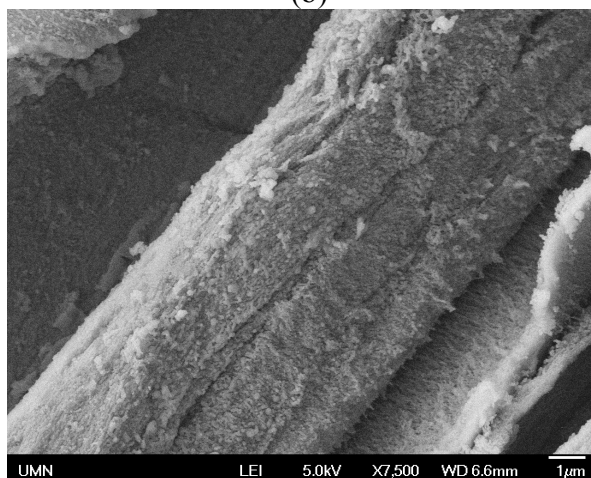
(a)



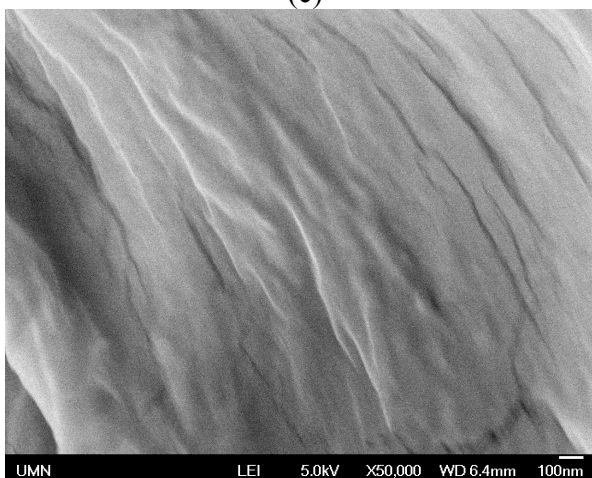
(b)



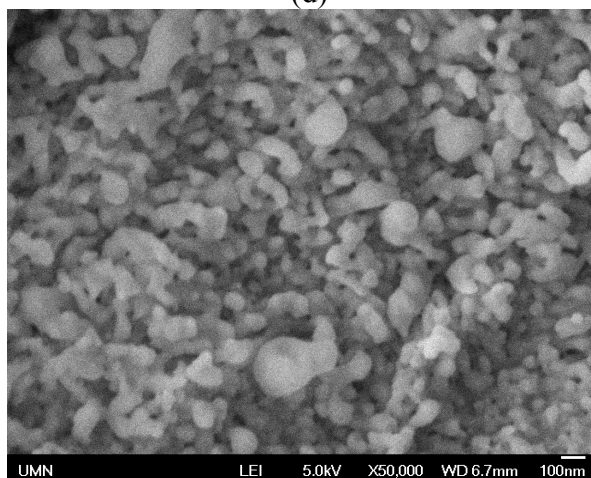
(c)



(d)

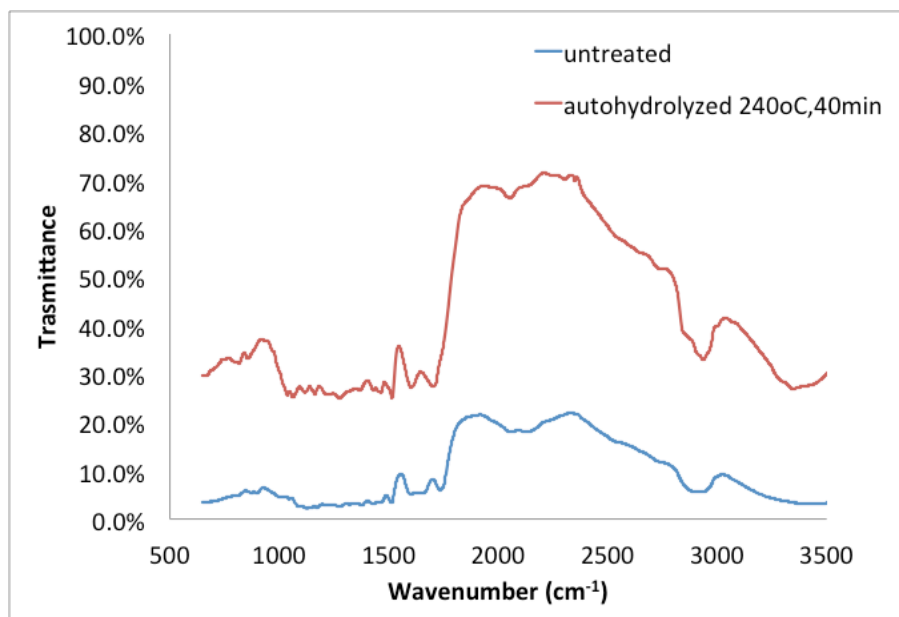


(e)



(f)

Σχήμα 6.8: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (a,c,e) και αυτουδρολυμένο (b,d,f). Μεγεθύνσεις 750, 7.500 και 50.000. Συνθήκες αυτουδρόλυσης: 240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά



Σχήμα 6.9: FTIR φάσμα για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο. (240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά)

Το FTIR φάσμα για το απροκατέργαστο και για το αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου δίνονται στο Σχήμα 6.9 και στον Πίνακα 6.2. Από τη σύγκριση αυτών των δύο υλικών παρατηρούμε ότι κάποιες κορυφές μεταβάλλονται. Στην περίπτωση του απροκατέργαστου πριονιδιού πεύκου, υπάρχει κορυφή στο 3471 cm^{-1} που αντιπροσωπεύει την επιμήκυνση $-\text{OH}$ της ομάδας φαινολών, γλυκόζης και λιγνίνης ($-\text{OH}$ stretching of phenol group of cellulose and lignin) ενώ η κορυφή 2939 cm^{-1} δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης $-\text{CH}_2$ της αλειφατικής ένωσης ($-\text{CH}_2$ stretching of aliphatic compound). Η κορυφή 2146 cm^{-1} δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης του $-\text{NH}$ ($-\text{NH}$ stretching). Η εμφάνιση κορυφών στο 1741 cm^{-1} και 1612 cm^{-1} αποδεικνύουν την παρουσία επιμήκυνσης $\text{C}=\text{O}$ της αλδευομάδας και $\text{C}=\text{C}$ της ομάδας φαινολών αντίστοιχα ($\text{C}=\text{O}$ stretching of aldehyde group and $\text{C}=\text{C}$ stretching of phenol group). Επιπλέον η κορυφή 1516 cm^{-1} στο φάσμα του πριονιδιού μπορεί να οφείλεται στο $\text{C}=\text{C}$ of aromatic ring. Επίσης οι κορυφές 1470 cm^{-1} και 1437 cm^{-1} μπορεί να οφείλονται στις κάμψεις του $-\text{CH}_2$ και $-\text{OH}$ αντίστοιχα. Η κορυφή στο 1372 cm^{-1} δείχνει την κάμψη $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

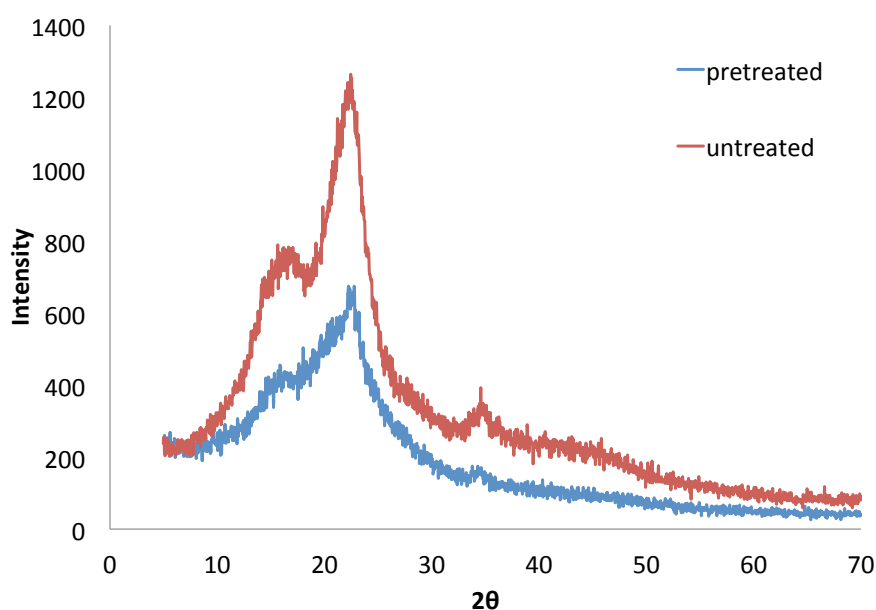
Πίνακας 6.2: Ανάλυση φάσματος FTIR για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου (240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά)

Κυματιριθμός (cm ⁻¹)			
Απροκατέργαστο	Αυτουδρόλυση 240°C, 40 λεπτά	Διαφορές	Εκχώρηση
3471	3359	112	-OH stretching of phenol group
2939	2945	-6	-CH ₂ stretching of aliphatic compound
2146	2065	81	-NH stretching
1741	1713	28	C=O stretching of aldehyde group
1612	1610	2	C=C stretching of phenol group
1516	1518	-2	C=C of aromatic ring
1470	1468	2	-CH ₂ bending
1437	1450	-13	-OH bending
1372	1375	-3	C-O-H bending
1286	1284	2	C-O stretching of phenolic group
1140	1065	75	stretching of six-member cyclic ether group
-	822	-	C-H deformation

Τέλος οι κορυφές στα 1286 cm⁻¹ και 1140 cm⁻¹ στο φάσμα FTIR του πριονιδιού μπορούν να οφείλονται στην επιμήκυνση C-O της φαινολικής ομάδας και στην εξαμελής κυκλική ομάδα αιθέρα κυτταρίνης αντίστοιχα (Wang et al., 2009, Ahmad et al., 2009). Στην περίπτωση του προκατεργασμένου με αυτουδρόλυση πριονιδιού πεύκου στους 240°C για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 40 λεπτά, οι μετατοπισμένες κορυφές είναι: 3359 cm⁻¹ αντιπροσωπεύοντας την επιμήκυνση -OH της ομάδας

φαινολών, 2065 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία -NH επιμήκυνσης, 1713 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία επιμήκυνσης C=O της αλδευομάδας, 1450 cm^{-1} εξαιτίας της κάμψης -OH , 1065 cm^{-1} εξαιτίας της επιμήκυνσης της εξαμελούς κυκλικής ομάδας αιθέρα κυτταρίνης και μια καινούργια στα 822 cm^{-1} που υποδεικνύει την παρουσία αρωματικής παραμόρφωσης C-H (Πίνακας 6.2). Οι μετατοπίσεις αυτές που παρατηρήθηκαν στο φάσμα FTIR υποδεικνύουν τις αλλαγές των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια αυτοδρολυμένου πριονιδιού πεύκου. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

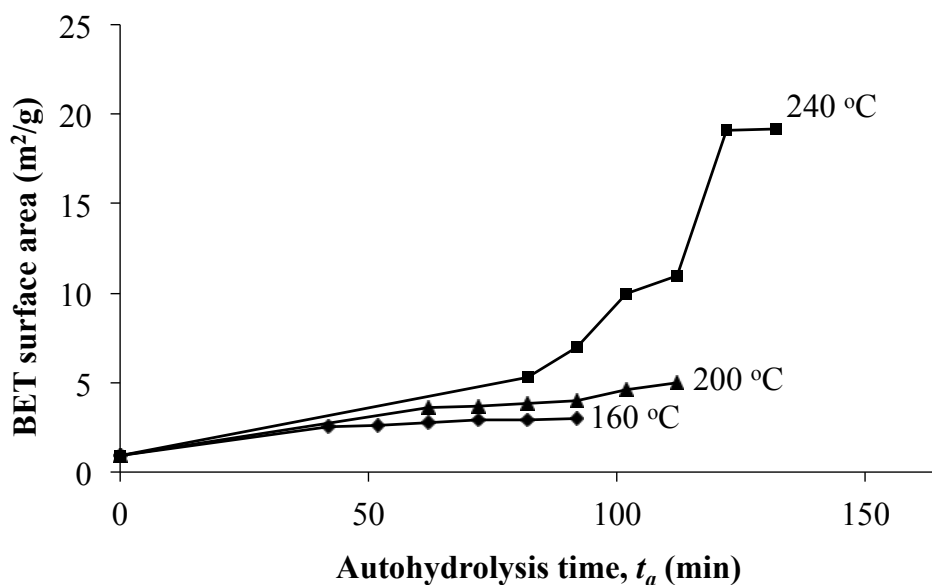
Στο Σχήμα 6.10 απεικονίζεται το πρότυπο του XRD για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο και αυτοδρολυμένο στους 240°C για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 40 λεπτά.



Σχήμα 6.10 : Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο και αυτοδρολυμένο (240°C , ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 λεπτά)

Παρατηρούνται δυο κορυφές στις τιμές του 2θ για 16° και 22° τόσο για το απροκατέργαστο όσο και για το προκατεργασμένο υλικό. Για το προκατεργασμένο υλικό οι κορυφές γίνονται όλο και πιο χαμηλές γεγονός που υποδηλώνει αποικοδόμηση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, το οποίο συμφωνεί με την απότομη μείωση του ποσοστού της

στο δείγμα που προέκυψε σε αυτές τις συνθήκες (Σχήμα 6.10). Είναι χαρακτηριστικό ότι για την θερμοκρασία προκατεργασίας 240°C και για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 40 λεπτά, η κορυφή στις 16° σχεδόν εξαλείφεται, διότι το δείγμα αυτό αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από λιγνίνη, η οποία δεν είναι κρυσταλλική.



Σχήμα 6.11: Μέθοδος BET για πριονίδι πεύκου αυτουδρολυμένο. (160-240°C, 0-50 λεπτά)

Το εμβαδόν της ειδικής επιφάνειας σε $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ που μετρήθηκαν από την μέθοδο BET, δίνεται στο Σχήμα 6.11 συναρτήσεως του χρόνου αυτουδρόλυσης στις θερμοκρασίες από 160-240°C. Όπως παρατηρείται η επίδραση της αυτουδρόλυσης δεν είναι σημαντική στους 160°C, αντιθέτως η επιφάνεια BET αυξάνεται σημαντικά για το πριονίδι πεύκου αυτουδρολυμένο στους 240°C για ισοθερμιακό χρόνο αντίδρασης από 0 - 50 λεπτά.

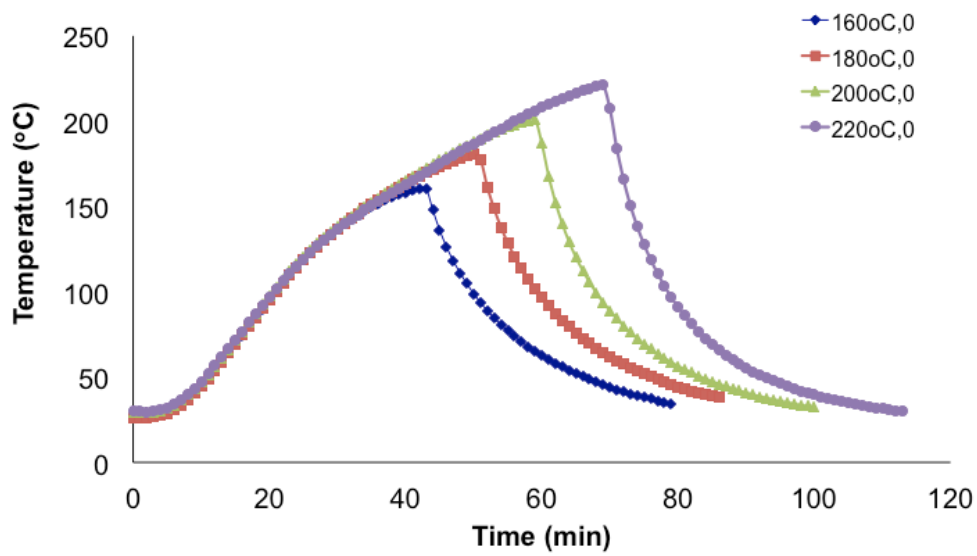
Η αποτελεσματική απομάκρυνση των ημικυτταρίνων (με τη μορφή των υδατοδιαλυτών σακχάρων) και το άμορφο μέρος της κυτταρίνης (με τη μορφή της υδατοδιαλυτής γλυκόζης) οδηγεί σε «άνοιγμα» των πόρων της δομής της λιγνοκυτταρινούχου μήτρας (Sidiras and Koukios, 1998). Το φαινόμενο αυτό αυξάνει το εμβαδόν της επιφάνειας BET του υλικού, το οποίο οφείλεται εν μέρει για τις προηγμένες ιδιότητες προσρόφησης των υδρολυμένων υλικών σε σχέση με το απροκατέργαστο.

Επιπλέον, η επεξεργασία του υλικού οδηγεί στην ενεργοποίηση της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων του πριονιδιού πεύκου, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες για πρόσδεση μετάλλων-χρωστικών.

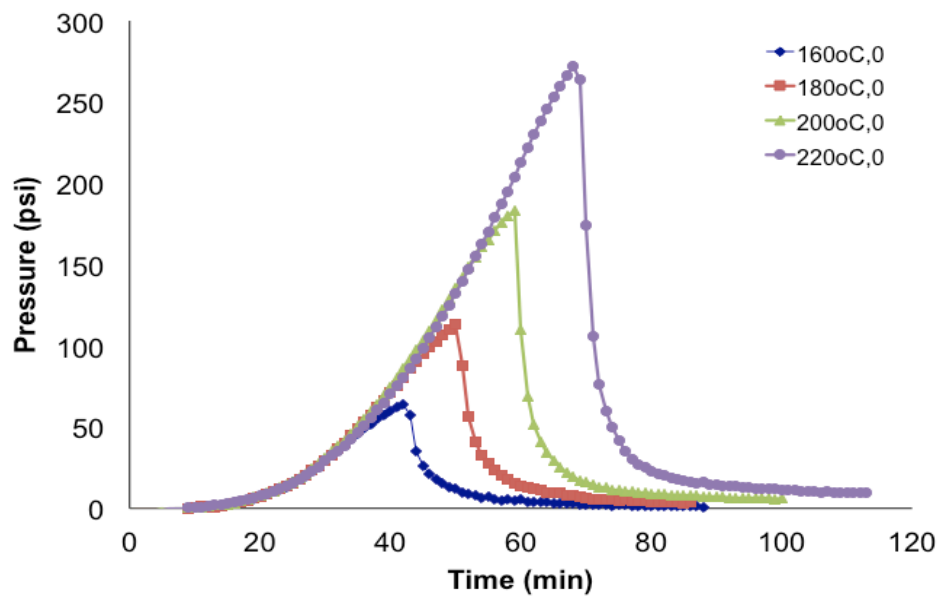
6.2 Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη

Παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα της επεξεργασίας του πριονιδιού ερυθρελάτης (spruce) με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά το προφίλ της θερμοκρασίας και της πίεσης (Σχήματα 6.12 και 6.13) παρουσιάζονται συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας.

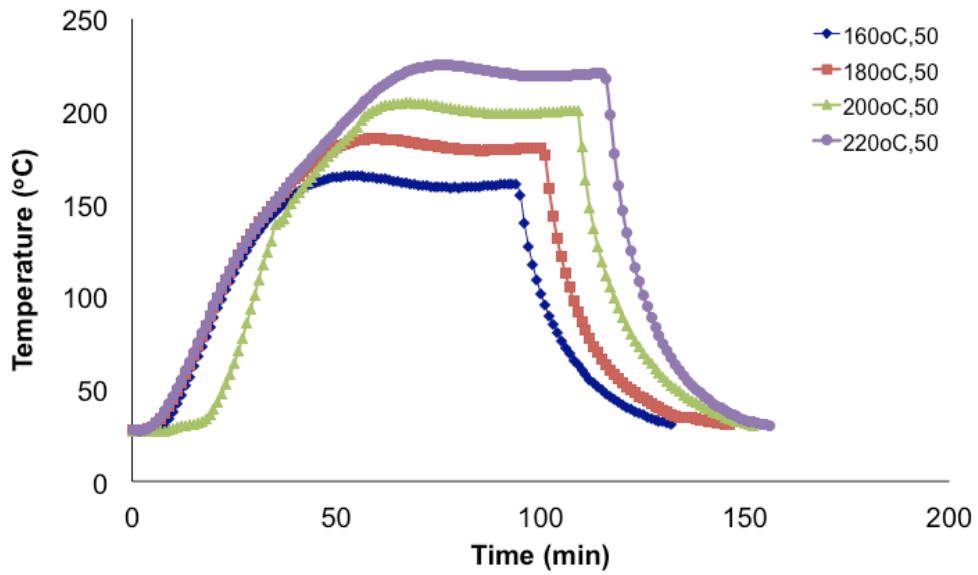


(α)

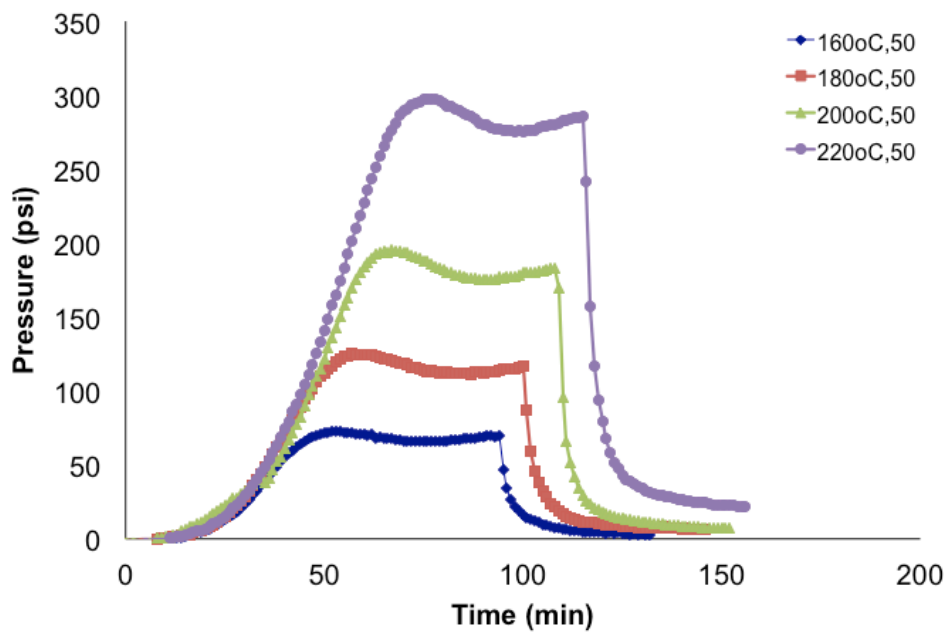


(β)

Σχήμα 6.12: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη του πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)

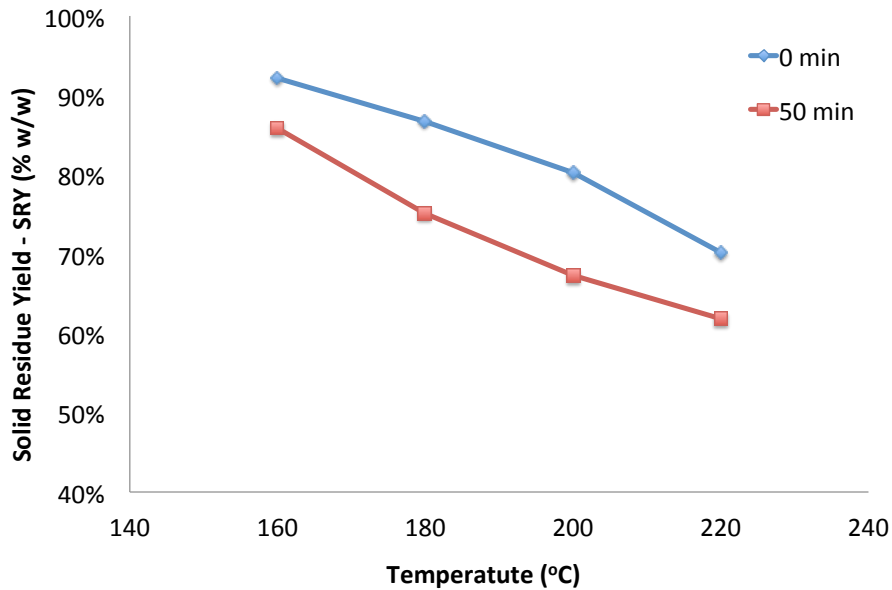


(α)



(β)

Σχήμα 6.13: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη του πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 50 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)



Σχήμα 6.14: Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) του πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.14 η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (Solid Residue Yield - SRY) μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη του πριονιδιού ερυθρελάτης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο είναι μικρότερη για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά σε σχέση με ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 0 λεπτά

Στους Πίνακες 6.3 και 6.4 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του προκατεργασμένου υλικού με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και αντίστοιχα για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά.

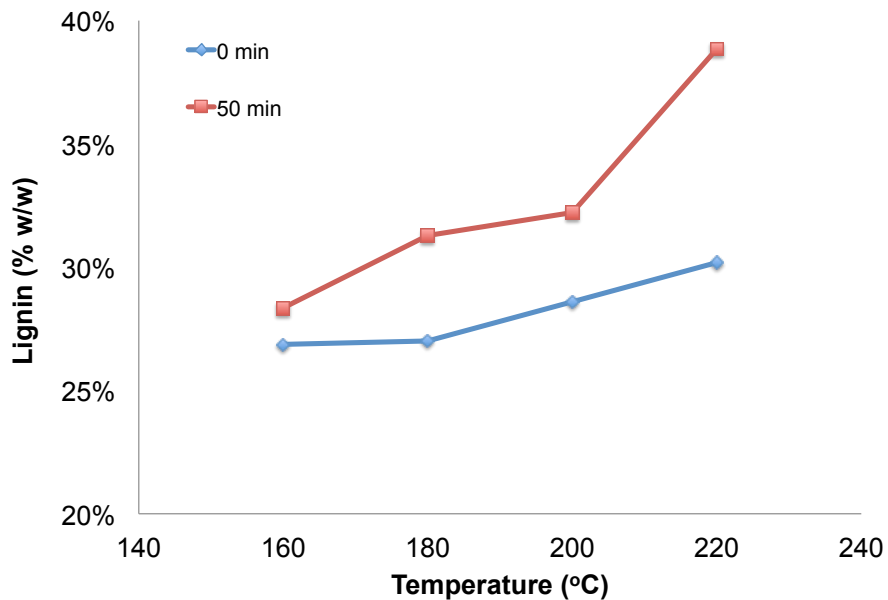
Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το ποσοστό της κυτταρίνης και της λιγνίνης αυξάνονται όσο πιο έντονη γίνεται η προκατεργασία, αντίθετα το ποσοστό των ημικυτταρίνων μειώνεται.

Πίνακας 6.3: Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 λεπτά)

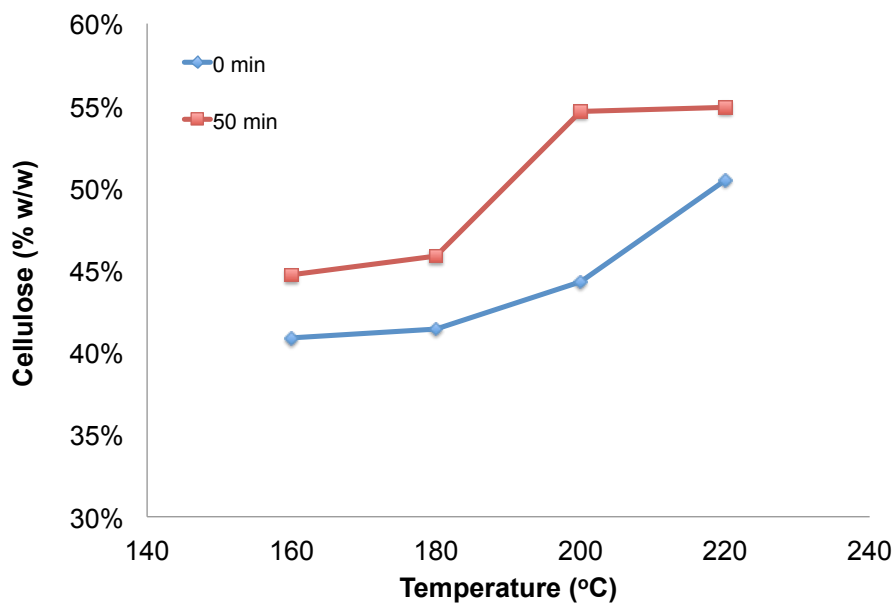
	απροκατέργαστο	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
Κυτταρίνη (%)	38,10	40,88	41,45	44,33	50,47
Ημικυτταρίνες (%)	16,96	16,71	15,86	11,87	7,79
• Ξυλόζη (%)	4,74	3,42	2,8	2,47	1,90
• Αραμπινάνη (%)	0,86	0,76	0,19	-	-
• Μανάνη (%)	11,37	12,91	12,91	9,40	5,89
Λιγνίνη (%)	29,44	26,87	27,01	28,59	30,16
Άλλα (%)	15,19	15,54	15,38	14,91	11,28
SRY (%)	100	92,13	86,72	80,17	70,18

Πίνακας 6.4: Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 λεπτά)

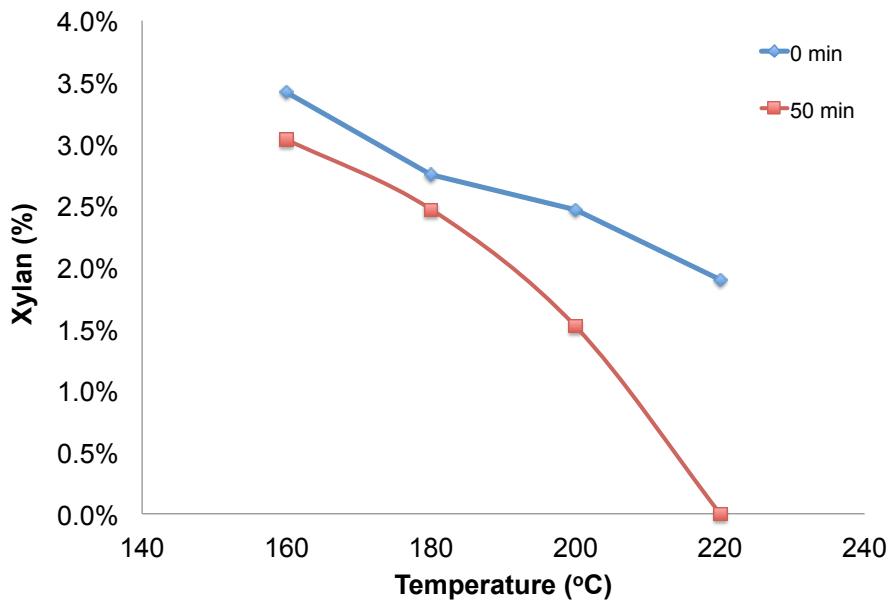
	απροκατέργαστο	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
Κυτταρίνη (%)	38,10	44,72	45,87	54,70	54,89
Ημικυτταρίνες (%)	16,96	14,43	11,58	7,03	1,71
• Ξυλόζη (%)	4,74	3,04	2,47	1,52	-
• Αραμπινάνη (%)	0,86	0,19	-	-	-
• Μανάνη (%)	11,37	10,82	9,12	5,51	1,71
Λιγνίνη (%)	29,44	28,34	31,27	32,24	38,87
Άλλα (%)	15,19	12,51	10,97	5,73	4,23
SRY (%)	100	85,85	75,18	67,24	61,76



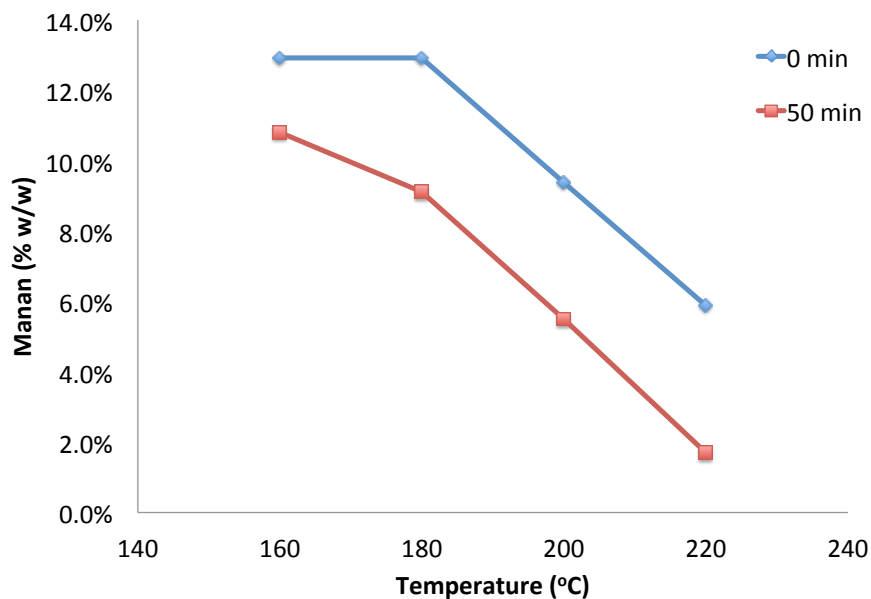
Σχήμα 6.15: Περιεκτικότητα σε λιγνίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά



Σχήμα 6.16: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά



Σχήμα 6.17: Περιεκτικότητα σε ξυλάνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

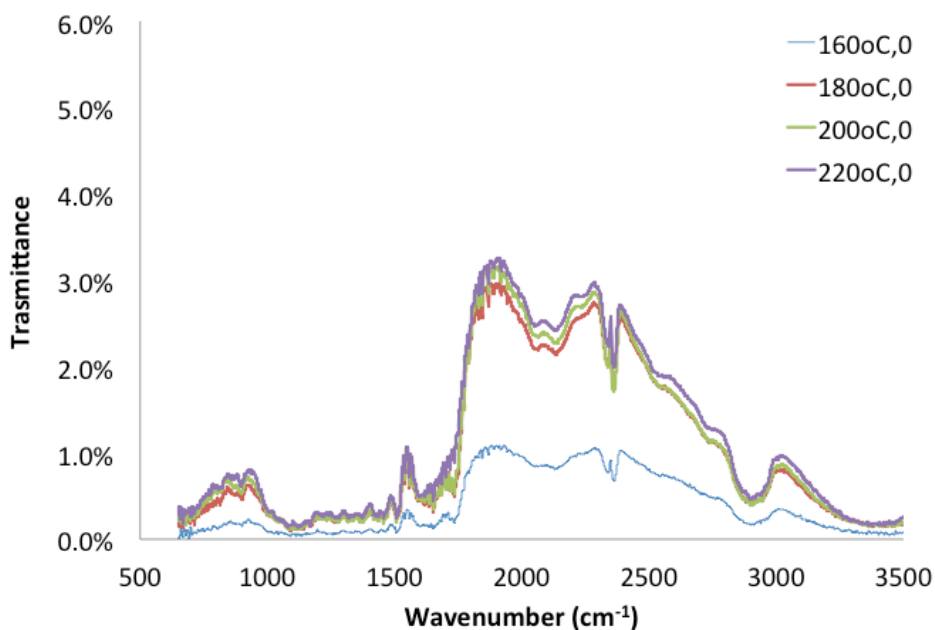


Σχήμα 6.18: Περιεκτικότητα σε μανόζη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

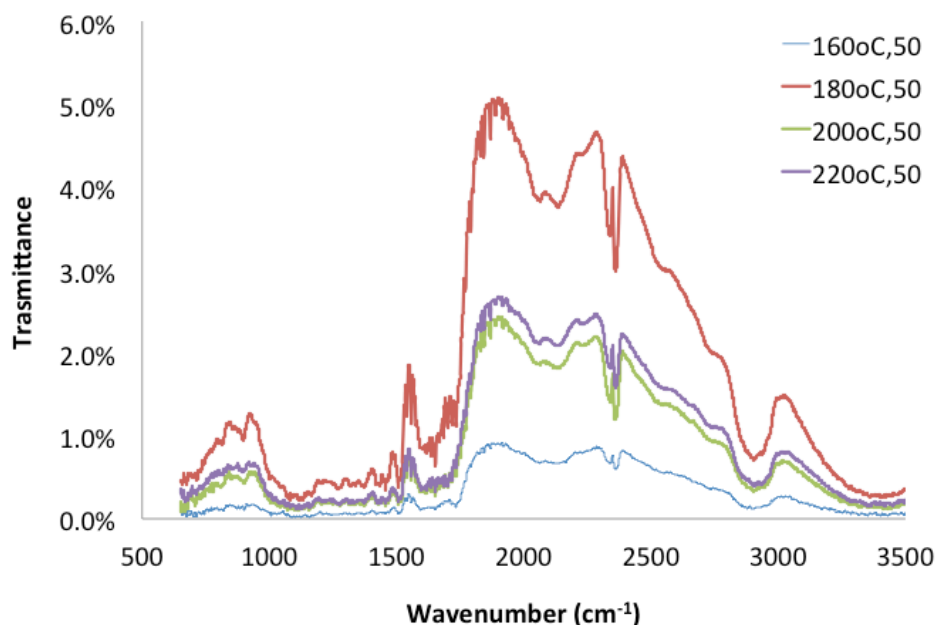
Στο Σχήμα 6.15 φαίνεται ότι το ποσοστό της λιγνίνης στο υλικό αυξάνεται με την ένταση της προκατεργασίας. Είναι ξεκάθαρο ότι η προκατεργασία σε ισοθερμιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτών μας δίνει πολύ μεγαλύτερα ποσοστά λιγνίνης σε σχέση με 0 λεπτά. Στην ακραία θερμοκρασία των 220°C το ποσοστό φτάνει μέχρι και το 40%,

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε και στο Σχήμα 6.16 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα την κυτταρίνης. Μπορούμε να αναφέρουμε ότι υπάρχει σχετική σταθερότητα του ποσοστού της κυτταρίνης στις θερμοκρασίες 200°C και 220°C για ισοθερμιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτών.

Από την άλλη πλευρά στα Σχήματα 6.17 και 6.18 παρατηρούμε ότι όσο πιο ακραία προκατεργασία έχουμε τόσο μικρότερα ποσοστά ξυλάνης και μανάνης λαμβάνουμε.



Σχήμα 6.19: FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 λεπτά)



Σχήμα 6.20: FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 50 λεπτά)

Το FTIR φάσμα για το προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% νερό) στους 160, 180, 200 και 240°C για 0 λεπτά δίνονται στο Σχήμα 6.19 ενώ για 50 λεπτά στο Σχήμα 6.20. Στον Πίνακα 6.5 γίνεται σύγκριση δύο προκατεργασμένων υλικών με οργανικό διαλύτη στους 160°C για 0 λεπτά και στους 180°C για 50 λεπτά. Από τη σύγκριση των υλικών παρατηρούμε ότι κάποιες κορυφές μεταβάλλονται. Στην περίπτωση του προκατεργασμένου υλικού στους 160 °C για 0 λεπτά υπάρχει κορυφή στο 2917 cm⁻¹ δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης -CH₂ της αλειφατικής ένωσης (-CH₂ stretching of aliphatic compound) ενώ η κορυφή 2880 cm⁻¹ παρουσιάζει την επιμήκυνση C-H. Επιπλέον στα 2358 cm⁻¹ βλέπουμε την επιμήκυνση δόνησης N-H. Η κορυφή 2113 cm⁻¹ δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης του -NH (-NH stretching). Η εμφάνιση κορυφών στο 1716 cm⁻¹ και 1614 cm⁻¹ αποδεικνύουν την παρουσία επιμήκυνσης C=O της αλδευομάδας και C=C της ομάδας φαινολών αντίστοιχα (C=O stretching of aldehyde group and C=C stretching of phenol group). Επιπλέον η κορυφή 1504 cm⁻¹ στο φάσμα του πριονιδιού μπορεί να οφείλεται στο C=C of aromatic ring.

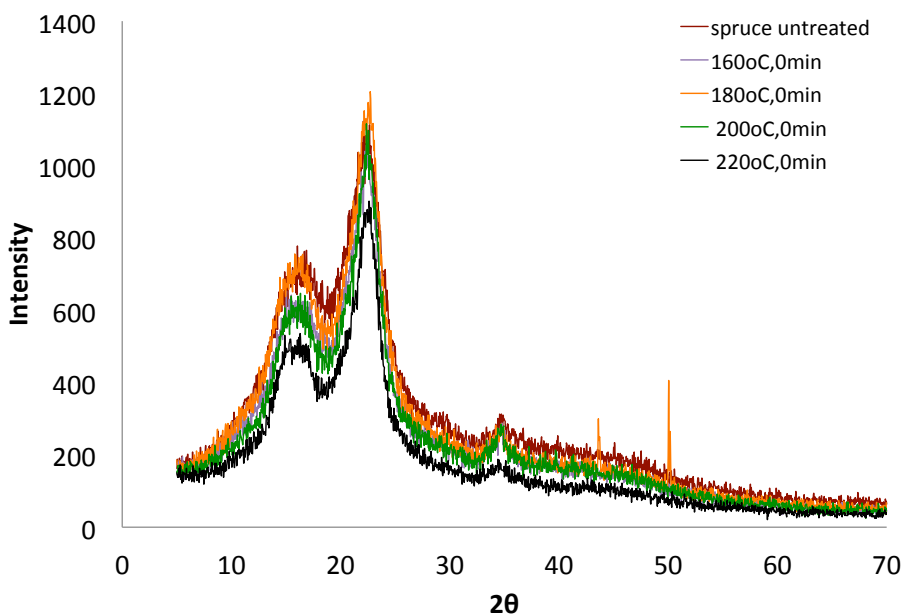
Πίνακας 6.5: Ανάλυση φάσματος FTIR για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 160°C, 0 λεπτά και 180°C, 50 λεπτά)

Κυματαριθμός (cm⁻¹)				
Ήπιες συνθήκες (160°C, 0 λεπτά)	Έντονες συνθήκες (180°C, 50 λεπτά)	Διαφορές	Εκχώρηση	
2917	2926	-9	-CH ₂ stretching of aliphatic compound	
2880	2893	-113	C-H stretching	
2358	2358		N-H stretching vibration	
2113	2123	-10	-NH stretching	
1716	-		C=O stretching	
1614	1652	-38	C=C stretching of phenol group	
1504	1487	17	C=C aromatic ring	
1132	1138	-6	Stretching of six-member cyclic ether group	
881	-		C-H deformation	

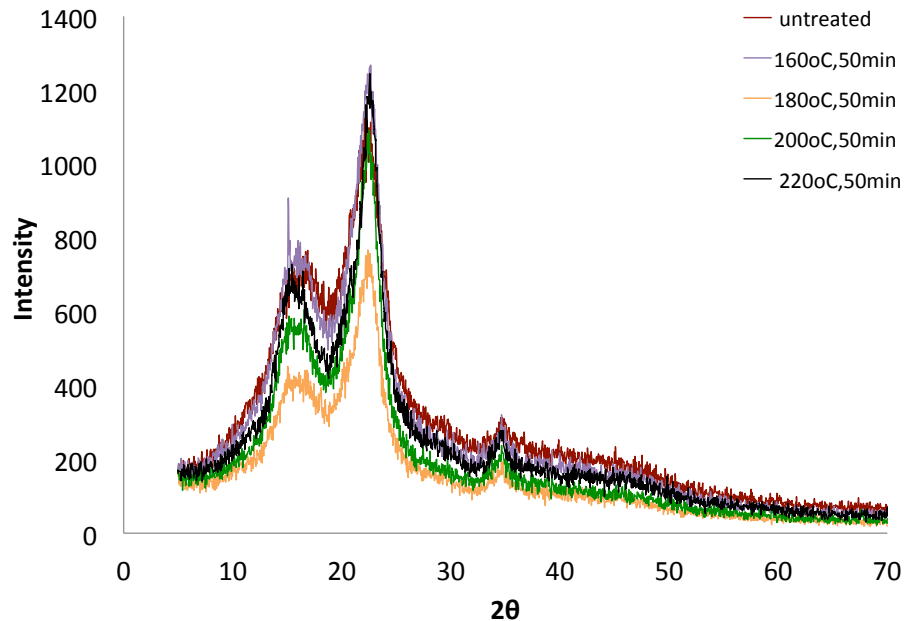
Τέλος η κορυφή στο 1132 cm⁻¹ στο φάσμα FTIR του πριονιδιού μπορεί να οφείλεται στην εξαμελής κυκλική ομάδα αιθέρα κυτταρίνης και στους 822 cm⁻¹ υποδεικνύει την παρουσία αρωματικής παραμόρφωσης C-H (Wang et al., 2009, Ahmad et al., 2009).

Στην περίπτωση του προκατεργασμένου πριονιδιού ερυθρελάτης στους 180°C για 50 λεπτά, οι μετατοπισμένες κορυφές είναι, 2926 cm⁻¹ δείχνοντας την παρουσία επιμήκυνσης -CH₂ της αλειφατικής ένωσης, η κορυφή 2893 cm⁻¹ παρουσιάζοντας την επιμήκυνση C-H ενώ στα 2358 cm⁻¹ βλέπουμε την επιμήκυνση δόνησης N-H.

Στα 2123 cm^{-1} υποδεικνύοντας την παρουσία -NH επιμήκυνσης, η κορυφή 1652 cm^{-1} αποδεικνύοντας την παρουσία επιμήκυνσης C=C της ομάδας φαινολών, στα 1487 cm^{-1} που οφείλεται στο C=C aromatic ring και τέλος η κορυφή 1138 cm^{-1} εξαιτίας της επιμήκυνσης της εξαμελούς κυκλικής ομάδας αιθέρα κυτταρίνης. Οι μετατοπίσεις αυτές που παρατηρήθηκαν στο φάσμα FTIR υποδεικνύουν τις αλλαγές των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικούς ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5



Σχήμα 6.21: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H_2O , 0 λεπτά)



Σχήμα 6.22: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 50 λεπτά)

Η μέτρηση XRD, εφαρμόζεται για την ανάλυση της κρυσταλικότητας της κυτταρίνης στο ξύλο. Στα σχήματα 6.21 και 6.22 απεικονίζονται τα πρότυπα του XRD για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες προκατεργασίας είναι στους 160 έως 220°C, με 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% H₂O και με ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά.

Παρατηρούνται δυο κορυφές στις τιμές του 2θ για 16° και 22° τόσο για το απροκατέργαστο όσο και για το προκατεργασμένο υλικό. Για τα προκατεργασμένα υλικά οι κορυφές γίνονται όλο και πιο χαμηλές γεγονός που υποδηλώνει αποικοδόμηση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, το οποίο συμφωνεί με την απότομη μείωση του ποσοστού της στα δείγματα που προέκυψαν στην συνθήκες αυτές σε αυτές τις συνθήκες (Σχήματα 6.21 και 6.22).

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N₂ για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (50% διαθυλενογλυκόλη - 50% H₂O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

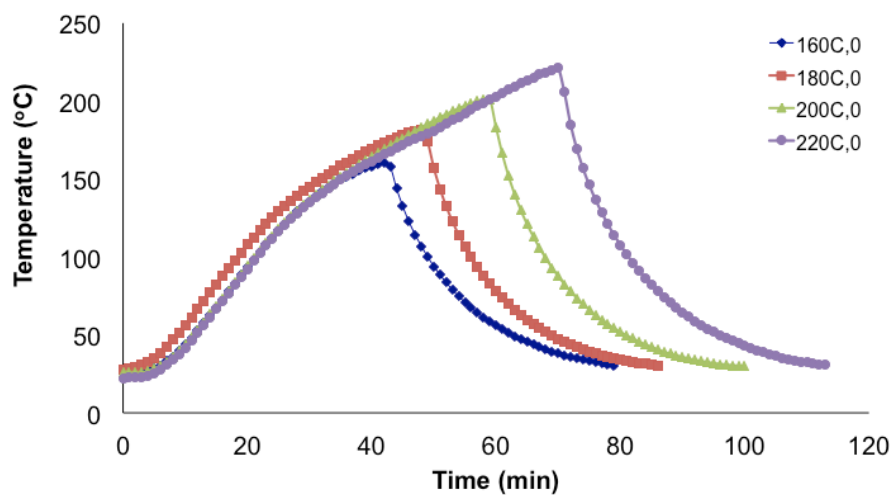
Temperature T _p (°C)	Time t _p (min)	BET surface area (m ² /g)
-	-	0,703
160	0	0,812
180	0	1,567
200	0	2,600
220	0	2,849
160	50	2,893
180	50	2,594
200	50	2,968
220	50	4,078

Στον παραπάνω Πίνακα 6.6 παρουσιάζεται αναλυτικά η ειδική επιφάνεια του υλικού μας σε όλες τις συνθήκες προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη μέσω αναλυτικής ποροσιμετρίας αζώτου (BET). Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια αυξητική τάση της ειδικής επιφάνειας, με την αύξηση της θερμοκρασίας προκατεργασίας. Την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια φαίνεται να υπάρχει στους 220°C για 50 λεπτά.

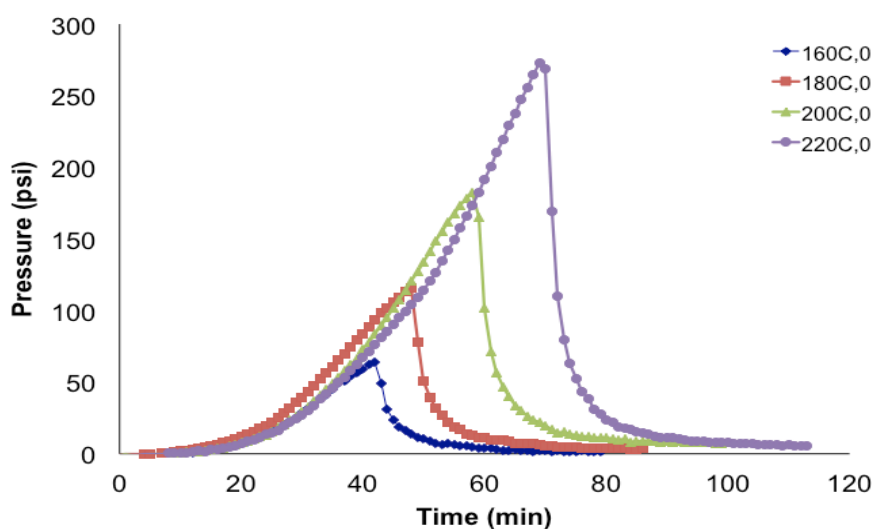
6.3 Προκατεργασία με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενη από Οξύ

Παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα της επεξεργασίας του πριονιδιού ερυθρελάτης (spruce) με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά το προφίλ της θερμοκρασίας και της πίεσης (Σχήματα 6.23 και 6.24) παρουσιάζονται συναρτήσει του χρόνου προκατεργασία

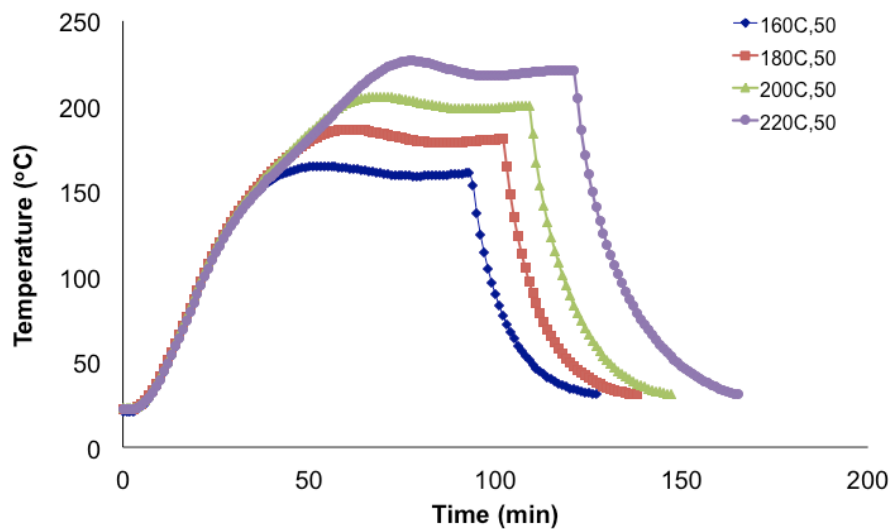


(α)

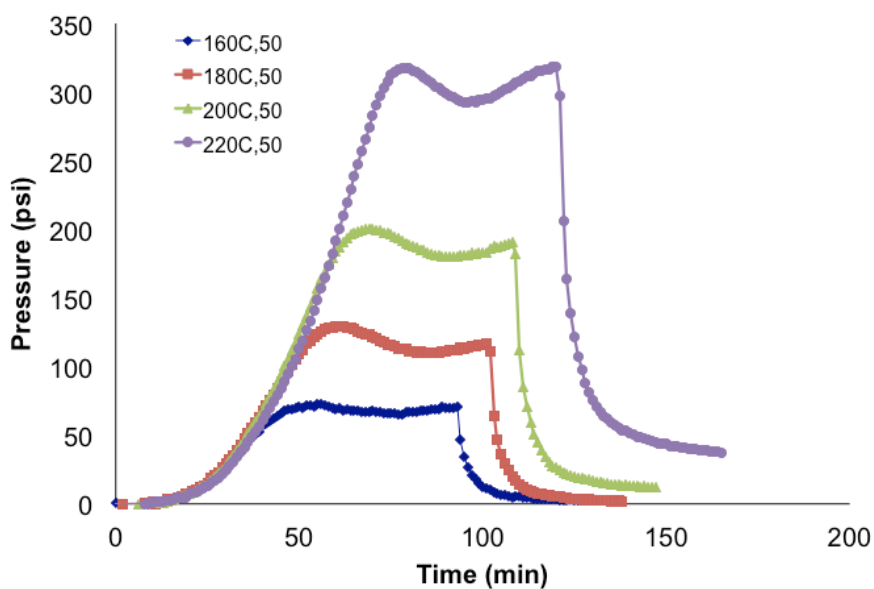


(β)

Σχήμα 6.23: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)

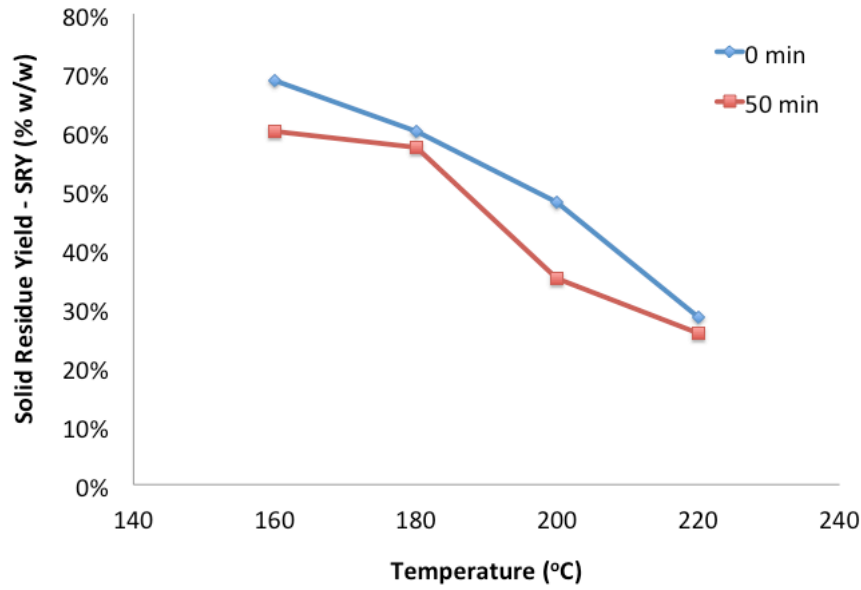


(α)



(β)

Σχήμα 6.24: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)



Σχήμα 6.25: Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη και οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) του πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.25 η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) μειώνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη από οξύ του πριονιδιού ερυθρελάτης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση σε στερεό κατάλοιπο είναι μικρότερη για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά σε σχέση με ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 0 λεπτά.

Στους Πίνακες 6.7 και 6.8 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του υλικού πριονιδιού ερυθρελάτης προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και αντίστοιχα για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά.

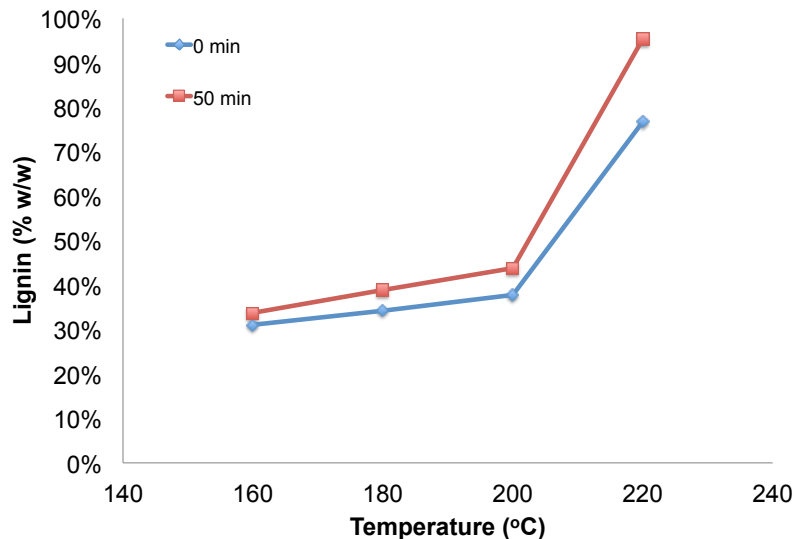
Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το ποσοστό της λιγνίνης αυξάνεται όσο πιο έντονη γίνεται η προκατεργασία, αντίθετα το ποσοστό των ημικυτταρίνων μειώνεται.

Πίνακας 6.7: Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 0 λεπτά

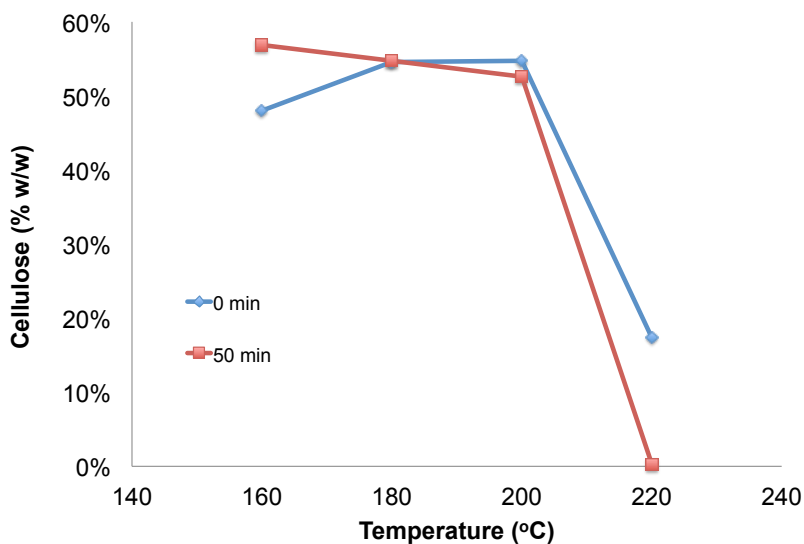
	απροκατέργστο	160°C	180°C	200°C	220°C
Κυτταρίνη (%)	38,10	48,08	54,56	54,74	17,33
Ημικυτταρίνες (%)	16,96	6,67	1,94	0,55	0,72
• Ξυλόζη (%)	4,74	1,99	0,55	-	-
• Αραμπινάνη (%)	0,86	-	-	-	-
• Μανάνη (%)	11,37	4,67	1,39	0,55	0,72
Λιγνίνη (%)	29,44	31,05	34,12	37,76	76,71
Άλλα (%)	15,19	13,91	9,08	6,66	4,94
SRY (%)	100	68,54	60,10	48,00	28,40

Πίνακας 6.8: Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά

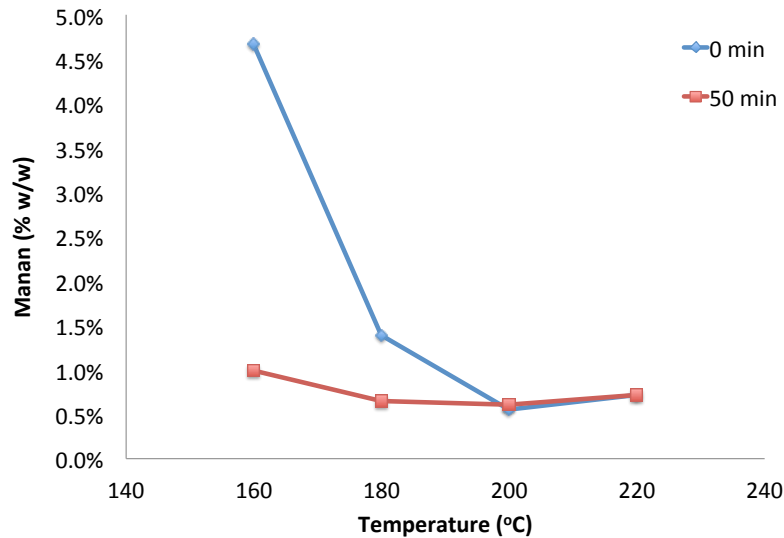
	απροκατέργστο	160°C	180°C	200°C	220°C
Κυτταρίνη (%)	38,10	56,83	54,73	52,62	0,35
Ημικυτταρίνες (%)	16,96	0,99	0,65	0,61	0,72
• Ξυλόζη (%)	4,74	-	-	-	-
• Αραμπινάνη (%)	0,86	-	-	-	-
• Μανάνη (%)	11,37	0,99	0,65	0,61	0,72
Λιγνίνη (%)	29,44	33,74	38,83	43,92	95,25
Άλλα (%)	15,19	8,15	5,50	2,55	3,38
SRY (%)	100	60,08	57,30	35,00	25,69



Σχήμα 6.26: Περιεκτικότητα σε λιγνίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά



Σχήμα 6.27: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά



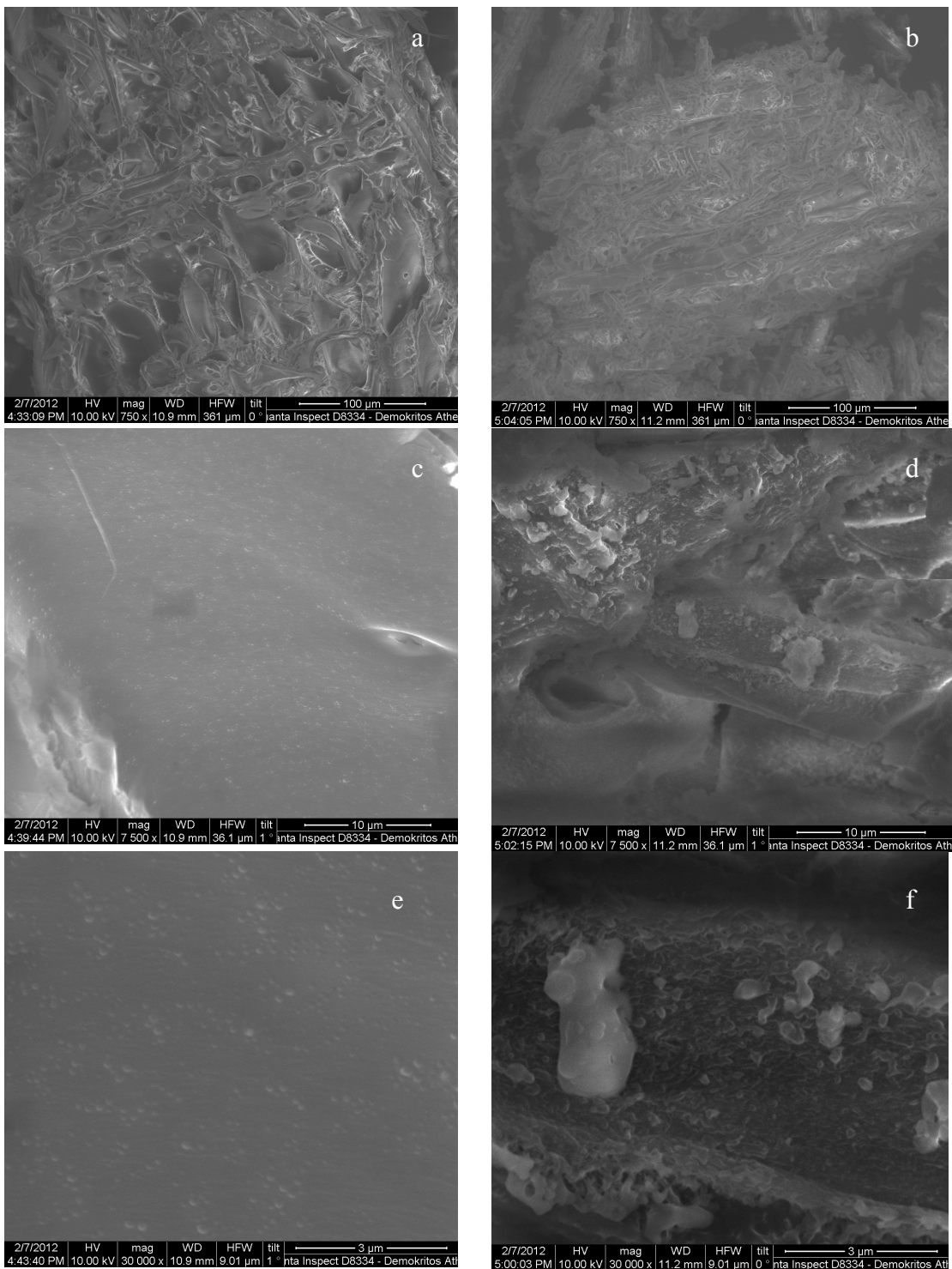
Σχήμα 6.28: Περιεκτικότητα σε μανόζη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά

Στο Σχήμα 6.26 φαίνεται ότι το ποσοστό της λιγνίνης αυξάνεται με την ένταση της προκατεργασίας. Είναι φανερό ότι με την αλλαγή του ισοθερμοκρασιακού χρόνου προκατεργασίας αυξάνεται το ποσοστό της λιγνίνης του υλικού.

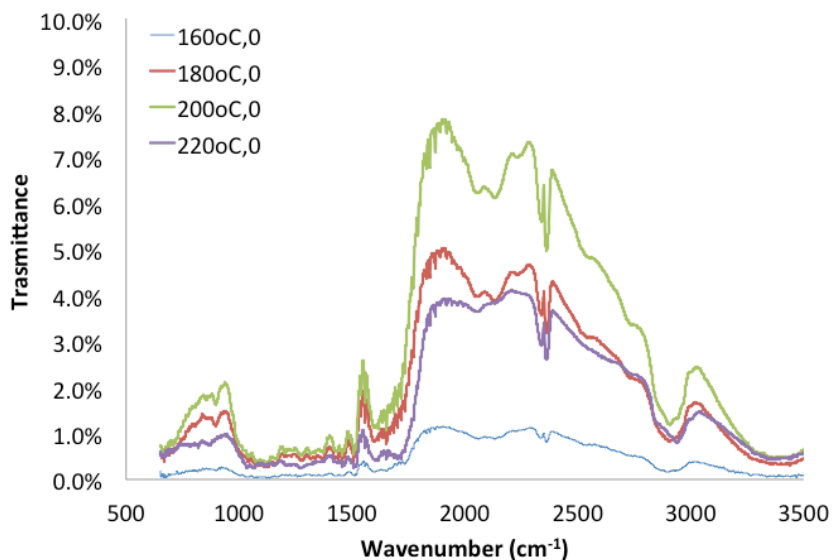
Επιπλέον στο Σχήμα 6.27 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα την κυτταρίνης, μπορούμε να αναφέρουμε ότι μηδενίζεται το ποσοστό της κυτταρίνης στις θερμοκρασίες 220 °C και για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτών.

Από την άλλη πλευρά στα Σχήματα 6.28 παρατηρούμε μια απότομη μείωση της μανόζης κυρίως στον ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης των 0 λεπτών.

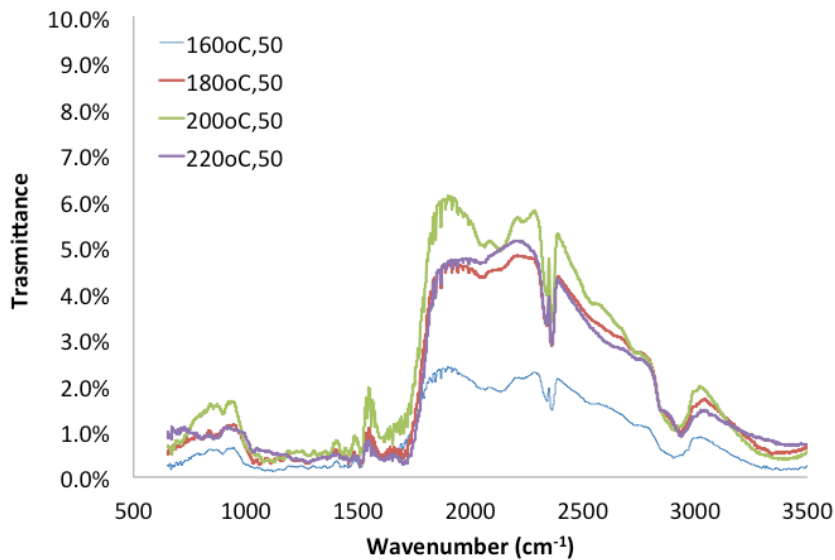
Στο παρακάτω Σχήμα 6.29 βλέπουμε εικόνες σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (750, 7.500 και 30.000) από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 180°C για ισοθερμιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά του πριονιδιού ερυθρελάτης. Η επιφάνεια του προκατεργασμένου υλικού παρουσιάζει μεγαλύτερη τραχύτητα σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό. Αυτό γίνεται φανερό κυρίως στην μεγέθυνση των 30.000.



Σχήμα 6.29: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπιού SEM για πριονίδι ερυθρελάτης απροκατέργαστο (a, c, e) και προκατεργασμένο (b, d, f). Μεγεθύνσεις 750, 7.500 και 30.000. Συνθήκες προκατεργασίας: 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 180°C ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 λεπτά



Σχήμα 6.30: FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 λεπτά)



Σχήμα 6.31: FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 50 λεπτά)

Πίνακας 6.9: Ανάλυση φάσματος FTIR για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0.045N H₂SO₄ 160 και 220°C, 0 λεπτά)

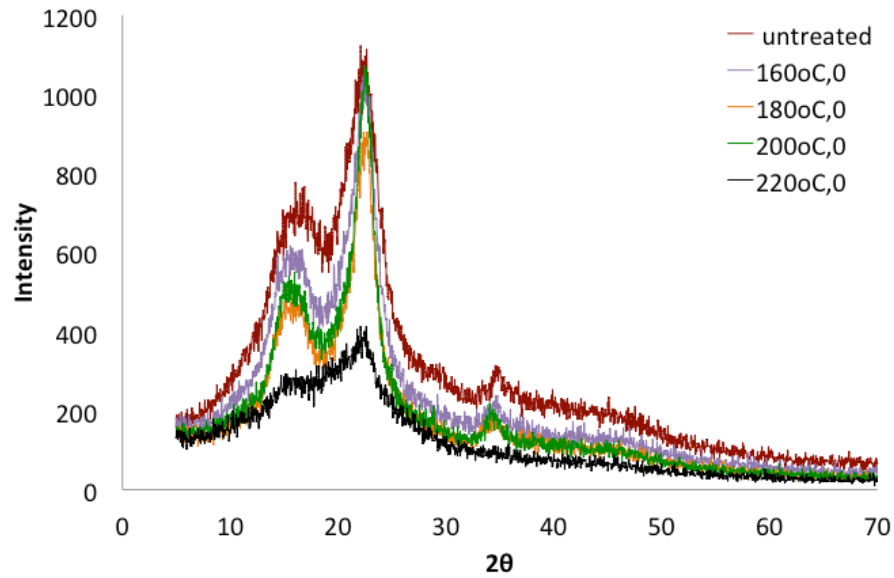
Κυματαριθμός (cm⁻¹)			
Ήπιες συνθήκες (160°C, 0 λεπτά)	Έντονες συνθήκες (200°C, 0 λεπτά)	Διαφορές	Εκχώρηση
2884	2881	3	C-H stretching
2340	2358	-18	N-H stretching vibration
2105	2115	-10	-NH stretching
1632	1652	-20	C=C stretching of phenol group
1532	1558	-26	C=C of aromatic ring
1483	1480	3	-CH ₂ bending
1353	1380	-27	C-O-H bending
1238	1259	-21	C-O stretching of phenolic group
873	889	-16	C-H deformation

Το φάσμα FTIR επιβεβαιώνει τις αλλαγές στις λειτουργικές ομάδες και στις ιδιότητες επιφανείας του προσροφητικού υλικού μας, όπως φαίνεται και από την μετατόπιση κάποιων λειτουργικών ομάδων (Σχήματα 6.30 και 6.31). Οι μετατοπίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στις αλλαγές των αντίθετων ιόντων που σχετίζονται με καρβοξυλικά και υδροξυλικά ανιόντα, υποδεικνύοντας ότι οι όξινες ομάδες καρβοξυλίου και υδροξυλίου κυριαρχούν.

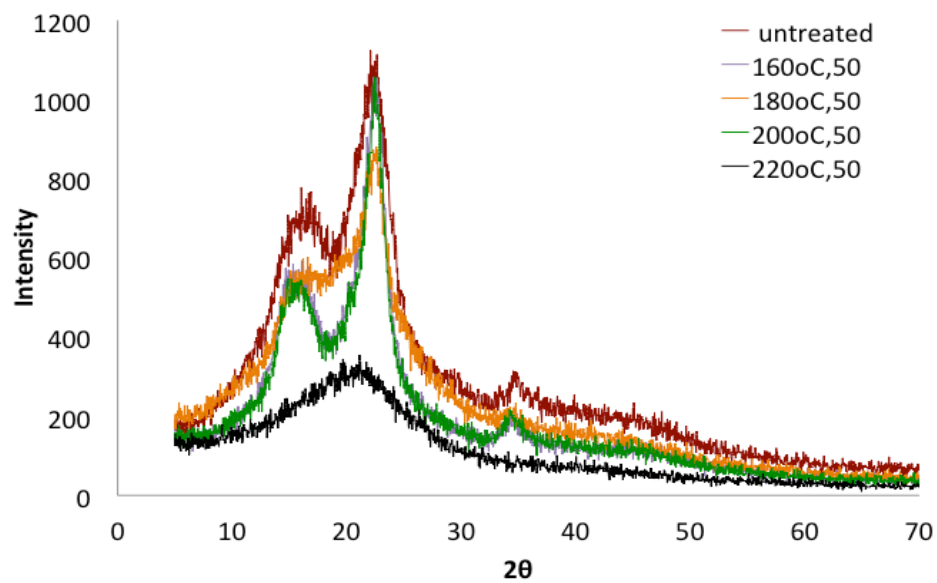
Το FTIR φάσμα για το προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% νερό, 0,045N H₂SO₄)

στους 160, 180, 200 και 240°C για 0 λεπτά δίνονται στο Σχήμα 6.30 ενώ για 50 λεπτά στο Σχήμα 6.31. Στον Πίνακα 6.9 γίνεται σύγκριση δύο προκατεργασμένων υλικών με οργανικό διαλύτη, για ήπιες συνθήκες στους 160°C για 0 λεπτά και για έντονες συνθήκες στους 200°C για 50 λεπτά. Από τη σύγκριση των υλικών παρατηρούμε ότι κάποιες κορυφές μεταβάλλονται. Στην περίπτωση του προκατεργασμένου υλικού στους 160°C για 0 λεπτά υπάρχει κορυφή στο 2884 cm^{-1} που δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης C-H. Επιπλέον στα 2340 cm^{-1} βλέπουμε την επιμήκυνση δόνησης N-H. Η κορυφή 2105 cm^{-1} δείχνει την παρουσία επιμήκυνσης του -NH (-NH stretching). Η εμφάνιση κορυφής στο 1632 cm^{-1} αποδεικνύει την παρουσία επιμήκυνσης C=C της ομάδας φαινολών (C=C stretching of phenol group). Επιπλέον η κορυφή 1532 cm^{-1} στο φάσμα του πριονιδιού μπορεί να οφείλεται στο C=C of aromatic ring. Τέλος η κορυφή στο 1238 cm^{-1} στο φάσμα FTIR του πριονιδιού μπορεί να οφείλεται επιμήκυνση της φαινολικής ομάδας και στους 873 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία αρωματικής παραμόρφωσης C-H (Wang et al., 2009, Ahmad et al., 2009).

Στην περίπτωση του προκατεργασμένου πριονιδιού ερυθρελάτης με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% νερό καταλυόμενο με οξύ στους 200°C για 0 λεπτά, οι μετατοπισμένες κορυφές είναι 2881 cm^{-1} παρουσιάζοντας την επιμήκυνση C-H ενώ στα 2358 cm^{-1} βλέπουμε την επιμήκυνση δόνησης N-H. Στα 2115 cm^{-1} υποδεικνύεται η παρουσία -NH επιμήκυνσης, η κορυφή 1652 cm^{-1} αποδεικνύει την παρουσία επιμήκυνσης C=C της ομάδας φαινολών. Η μεταβολή στα 1558 cm^{-1} οφείλεται στο C=C aromatic ring, ενώ η κορυφή 1480 cm^{-1} δημιουργείται εξαιτίας της κάμψης -OH. Επιπλέον η κορυφή 1380 cm^{-1} μας δείχνει την παραμόρφωση C-O-H, η κορυφή 1259 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται στην επιμήκυνση της φαινολικής ομάδας και τέλος η κορυφή 889 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία αρωματικής παραμόρφωσης C-H.



Σχήμα 6.32: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 λεπτά)



Σχήμα 6.33: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 50 λεπτά)

Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N₂ για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο με οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0.045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

Temperature T _p (°C)	Time t _p (min)	H ₂ SO ₄ (N)	BET surface area (m ² /g)
-	-	-	0,703
160	0	0.045	0,517
180	0	0.045	2,323
200	0	0.045	8,613
220	0	0.045	9,392
160	50	0.045	1,248
180	50	0.045	2,026
200	50	0.045	8,701
220	50	0.045	11,335

Στα Σχήματα 6.32 και 6.33 απεικονίζονται τα πρότυπα του XRD για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) σε τέσσερις θερμοκρασίες 160-220°C και σε ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά πριονίδι ερυθρελάτης. Παρατηρούνται δυο κορυφές στις τιμές του 2θ για 16° και 22° τόσο για το απροκατέργαστο όσο και για τα προκατεργασμένα υλικά. Για τα προκατεργασμένα υλικά οι κορυφές γίνονται όλο και πιο χαμηλές γεγονός που υποδηλώνει αποικοδόμηση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, το οποίο συμφωνεί με την απότομη μείωση του ποσοστού της της στα δείγματα που προέκυψαν στην συνθήκες αυτές (Σχήματα 6.32 και 6.33). Είναι χαρακτηριστικό ότι για την θερμοκρασία προκατεργασίας 220°C, η κορυφή στις 16° σχεδόν εξαλείφεται, διότι το δείγμα αυτό αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από λιγνίνη, η οποία δεν είναι κρυσταλλική.

Στον παραπάνω Πίνακα 6.10 παρουσιάζεται αναλυτικά η ειδική επιφάνεια του υλικού μας σε όλες τις συνθήκες προκατεργασίας μέσω αναλυτικής ποροσιμετρίας αζώτου (BET). Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια αυξητική τάση της ειδικής επιφάνειας, με την αύξηση της θερμοκρασίας προκατεργασίας. Την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια φαίνεται να υπάρχει στους 220°C για 50 λεπτά και αμέσως μετά στους 220°C για 0 λεπτά.

6.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

6.4.1 Αυτουδρολυμένο Υλικό

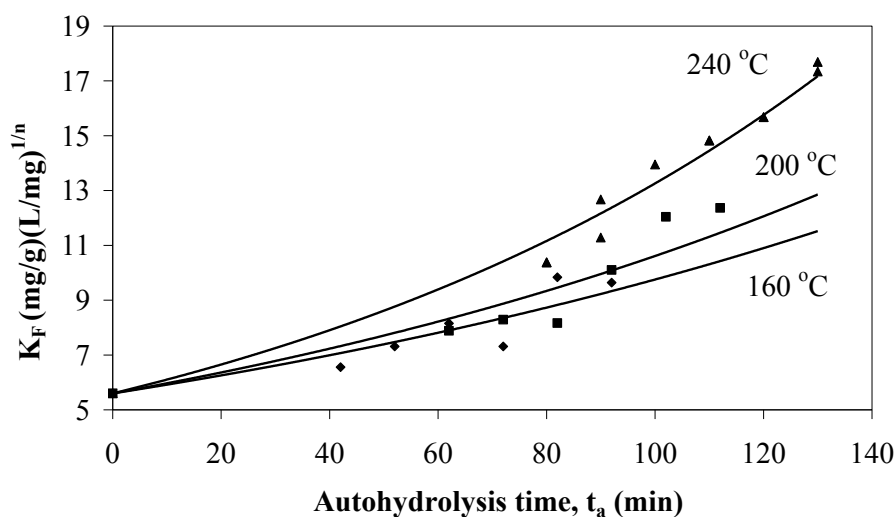
Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί πίνακες και σχήματα με τις τιμές των σταθερών $K_F [(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}]$ και n της ισόθερμης *Freundlich*, με τις τιμές του $q_m (mg g^{-1})$ και $K_L (L mg^{-1})$ της ισόθερμης *Langmuir* και τις τιμές $K_L (L mg^{-1})$, $q_m (mg g^{-1})$ και n της ισόθερμης *Sips* του πριονιδιού πεύκου (pine) αυτουδρολυμένο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 200°C και 240°C, και για πέντε χρόνους προκατεργασίας 0, 10, 20, 30, 40 και 50 λεπτά. Επίσης και στα τρία παραπάνω μοντέλα ισόθερμων έχει υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (standard error of estimation, *SEE*) και παρατίθεται στους αντίστοιχους πίνακες. Όλες οι μετρήσεις έχουν γίνει και για την χρωστική Methylene Blue και για το εξασθενές χρώμιο.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25°C. Ο όγκος του διαλύματος ήταν $V = 0,5 L$, με αρχική συγκέντρωση διαλύματος $15 - 75 mg L^{-1} Cr(VI)$. Η μάζα του προσροφητικού υλικού είναι 1 g, το *pH* του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 2.

Στην περίπτωση του Methylene Blue (MB) η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος κυμαινόταν από $1,5-150 mg L^{-1} MB$, Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g και το *pH* του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 8.

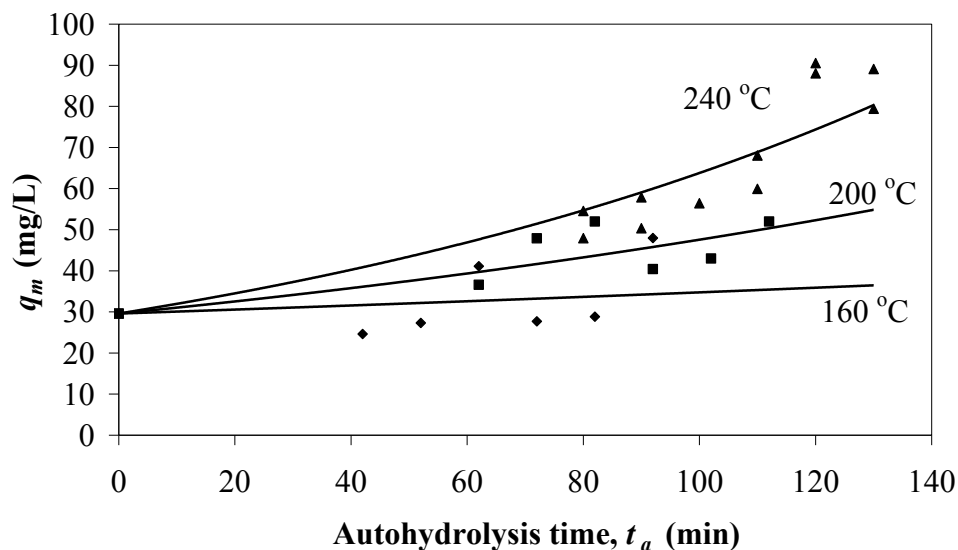
Οι φιάλες παραμένουν κλειστές για 7 ημέρες. Η χρονική αυτή περίοδος επιλέχθηκε μετά από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) ώστε να διασφαλιστεί η σχετική ισορροπία.

Στο Σχήμα 6.34 παρατηρούμε την γραφική απεικόνιση της σταθερά χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συναρτήσε του χρόνου αυτοδρόλυσης για προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue. Ενώ στο Σχήμα 6.45 έχουμε την γραφική απεικόνιση του q_m της ισόθερμης *Langmuir*, πάλι συναρτήσε του χρόνου αυτοδρόλυσης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση του Methyle Blue. Οι συνθήκες προκατεργασίας έχουν αναφερθεί και παραπάνω.



Σχήμα 6.34: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς K_F , συναρτήσε του χρόνου αυτοδρόλυσης για προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-240°C, 0-50 λεπτά)

Παρατηρώντας το Σχήμα 6.34 βλέπουμε ότι οι τιμές του K_F όπως υπολογίστηκαν για τα αυτοδρολύμενα δείγματα κατά την προσρόφηση του MB είναι σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με αυτές για το απροκατέργαστο υλικό. Αυτό υποδεικνύει την αυξημένη ικανότητα προσρόφησης του αυτοδρολύμενου υλικού. Οι τιμές του K_F αυξήθηκαν ανάλογα με την αύξηση του χρόνου προκατεργασίας για σταθερή θερμοκρασία αυτοδρόλυσης. Αντίθετα η παράμετρος n της εξίσωσης *Freundlich* δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις συνθήκες προκατεργασίας. Το υλικό μας ακολουθεί ακριβώς την ίδια συμπεριφορά και για την παράμετρο q_m της εξίσωσης *Langmuir* όπως βλέπουμε στο Σχήμα 6.35.



Σχήμα 6.35: Γραφική απεικόνιση του q_m , συναρτήσει του χρόνου αυτοδρόλυσης για προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-240°C, 0-50 λεπτά)

Και από τα δύο αυτά σχήματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα για την απομάκρυνση της χρωστικής MB τα έχουμε στην θερμοκρασία 240°C.

Στον Πίνακα 6.11 παρουσιάζονται αναλυτικά οι σταθερές των τριών συνηθέστερων ισόθερμων μοντέλων τόσο για το απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου όσο και για το αυτοδρόλυμένο στους 240°C για 40 λεπτά όσον αφορά την απομάκρυνση της χρωστικής MB. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι για το αυτοδρόλυμένο πριονίδι πεύκου στους 240°C για 40 λεπτά η σταθερά K_F του μοντέλου *Freundlich* έχει τριπλασιαστεί και το q_m του μοντέλου *Langmuir* έχει διπλασιαστεί σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του απροκατέργαστου πριονιδιού πεύκου.

Πίνακας 6.11: Σταθερές των ισόθερμων *Freundlich*, *Langmuir* και *Sips* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου στους 240°C για 40 λεπτά για την απομάκρυνση Methylene Blue

	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	KF (*)	n	SEE
Απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου					
<i>Freundlich</i>			5,602	2,5	2,900
<i>Langmuir</i>	0,06842	38,72			1,209
<i>Sips</i>	0,06055	40,42		1,1	1,198
Αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου 240°C, 40 λεπτά					
<i>Freundlich</i>			15,68	2,58	3,334
<i>Langmuir</i>	0,1072	88,02			4,355
<i>Sips</i>	0,0245	138,2		1,69	1,525

(*) [(mgg⁻¹)(Lmg⁻¹)^{1/n}]

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.12 παρατηρούμε ότι με βάση την μέτρηση του K_F για την απομάκρυνση Cr(VI), η αυτουδρόλυση στους 160°C αποδεικνύεται ανεπαρκής να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του K_F του υλικού. Αντίθετα προκατεργασίες εντονότερες από τους 200°C και 10 λεπτά έως τους 240°C και 50 λεπτά δίνουν σημαντικές βελτιώσεις της προσροφητικής ικανότητας του K_F .

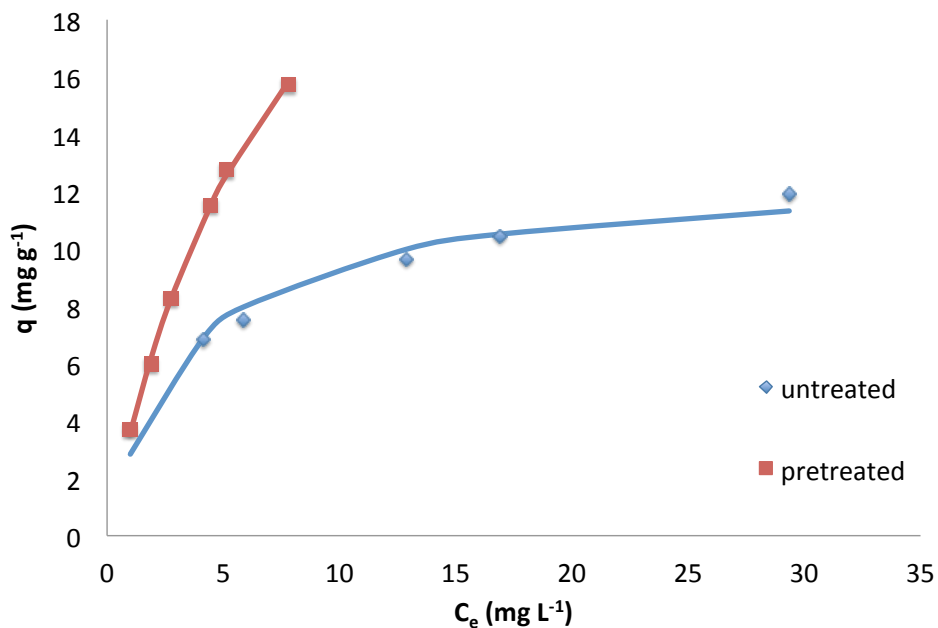
Όμως όσον αφορά την βιομηχανική εφαρμογή της εργασίας σε συνθήκες διαλείποντες έργου ασφαλέστερο κριτήριο αποτελεί η προσροφητική ικανότητα q_m που δίνεται στον Πίνακα 6.13. Βάσει αυτού η προκατεργασία της αυτουδρόλυσης στους 160°C δεν επιφέρει ουσιαστική βελτίωση, ενώ η προκατεργασία στους 240°C για 30 έως 50 λεπτά επιφέρει σημαντική βελτίωση του q_m . Οι βέλτιστες συνθήκες προκατεργασίας προσδιορίζονται στους 240°C για 50 λεπτά όπου το q_m είναι ίσο με 31,68 mg g⁻¹ για την απομάκρυνση Cr(VI).

Πίνακας 6.12: Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)

<i>Freundlich parameters</i>			
	K_F [$(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}$]	n	<i>SEE</i>
160°C			
-	4,22	3,18	0,3632
0	3,54	2,69	0,4777
10	4,31	3,18	0,4391
20	4,09	3,72	0,9050
30	3,87	3,80	0,6737
40	4,51	3,49	1,0311
50	5,82	4,07	1,6685
200°C			
0	3,60	3,09	0,8566
10	8,40	4,42	1,2789
20	7,58	4,24	1,1105
30	8.12	3,65	1,0862
40	8,65	4,21	1,3346
50	8,56	3,45	1,0985
240°C			
0	6,50	3,87	0,8958
10	8,88	4,78	0,8392
20	7,54	4,64	1,2695
30	6,99	3,61	1,4402
40	8,38	4,63	0,9649
50	8,61	1,49	0,4785

Πίνακας 6.13: Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)

<i>Langmuir</i> parameters			
	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	SEE
160°C			
-	0,28951	12,66	0,6039
0	0,21406	13,04	0,4322
10	0,31371	12,79	0,7958
20	0,26681	10,83	1,9649
30	0,67953	11,92	1,1503
40	0,58284	11,05	1,9079
50	0,32378	12,41	2,4499
200°C			
0	0,17444	12,44	1,7214
10	8,10658	11,67	1,5233
20	1,65672	11,47	2,2992
30	0,17699	15,87	2,1313
40	0,27678	15,17	2,0732
50	0,34982	14,47	2,2724
240°C			
0	0,80945	13,62	0,6394
10	2,07207	14,36	1,5632
20	0,49652	15,63	2,1077
30	0,26796	18,96	2,2637
40	1,50259	22,78	2,3839
50	0,12816	31,68	0,1552



Σχήμα 6.36: Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση Cr(VI) σε απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προκατεργασίας αυτουδρόλυση: 240°C, 50 λεπτά)

Η εφαρμογή του μοντέλου ισόθερμων *Sips* (Πίνακας 6.14), υπερεκτιμά την τιμή του q_m αλλά επιβεβαιώνει ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα επιτεύχθηκε για υλικό που έχει αυτουδρολυθεί στους 240°C για 50 λεπτά. Η εκτίμηση της παραμέτρου q_m παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση λόγω της αλληλεπίδρασης με τις άλλες δυο παραμέτρους του μοντέλου (K_L , n) σε σχέση με το μοντέλο του *Langmuir*.

Στο Σχήμα 6.36 απεικονίζεται η σύγκριση του απροκατέργαστου και του αυτουδρολυμένου υλικού (στις βέλτιστες συνθήκες) για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σύμφωνα με το μοντέλο του *Langmuir*.

Παρατηρώντας και τους τρεις Πίνακες 6.12, 6.13, 6.14 είναι ξεκάθαρο ότι η προκατεργασία της αυτουδρόλυσης βελτιώνει πολύ την προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού πεύκου. Η προκατεργασία της αυτουδρόλυσης στους 240°C και 50 λεπτά χρόνος αντίδρασης (ακραίες συνθήκες) μας δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 6.14: Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)

<i>Sips</i> parameters				
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	q_m ($mg\ g^{-1}$)	n	SEE
160°C				
-	0,07932	19,23	1,78	0,0935
0	0,09723	17,45	1,44	0,2963
10	0,03158	24,89	2,10	0,4258
20	0,00009	105,12	3,44	1,1224
30	0,00014	56,87	3,39	0,7988
40	0,00007	87,94	3,30	1,2329
50	0,00002	64,20	4,68	2,0100
200°C				
0	0,00015	79,98	2,89	1,0422
10	5,88399	13,35	2,08	1,2426
20	0,00008	44,90	6,01	1,3099
30	0,00006	95,26	3,48	1,3126
40	0,0008	50,63	6,06	1,5676
50	0,00012	99,72	3,19	1,3298
240°C				
0	0,51544	16,04	1,46	0,4024
10	0,46047	21,82	2,43	0,6046
20	0,49652	15,63	1,00	2,4337
30	0,26796	18,96	1,00	2,6139
40	0,0006	91,62	4,30	1,1984
50	0,00045	279,99	1,98	1,7315

Πίνακας 6.15: Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=15-700 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

	K_L (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	K_F (*)	n	SEE
Απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου					
<i>Freundlich</i>			2,276	1,945	2,524
<i>Langmuir</i>	0,00348	87,401			5,430
<i>Sips</i>	$9,9 \times 10^{-8}$	9,132		1,945	2,674
<i>Radle-Prausniz</i>	89,617	0,00651		2,057	2,662
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	$1,31 \times 10^{-5}$	15,897		0,011	6,429
<i>Toth</i>	0,761	$1,77 \times 10^8$		0,046	2,850
<i>UNILIAN</i>	$1,83 \times 10^{-9}$	15,896		11,507	8,887
Αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου 200°C, 50 λεπτά					
<i>Freundlich</i>			9,227	2,077	9,618
<i>Langmuir</i>	0,00702	224,1			17,034
<i>Sips</i>	$8,4 \times 10^{-8}$	23,649		1,919	22,344
<i>Radle-Prausniz</i>	351,48	0,556		0,0213	10,503
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	$3,49 \times 10^{-5}$	23,639		0,0513	29,914
<i>Toth</i>	0,850	$3,12 \times 10^7$		13,918	34,235
<i>UNILIAN</i>	$4,8 \times 10^{-10}$	23,634		1,473	30,744

(*) $[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$

Στον Πίνακα 6.15 αναφέρονται οι παράμετροι επτά ισόθερων μοντέλων τόσο για το απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου όσο και για το αυτουδρολυμένο στους 200°C για 50 λεπτά για την απομάκρυνση Cr(VI). Η διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης 15 -700 mg L^{-1} Cr(VI), με μάζα του προσροφητικού υλικού 1 g και το pH του διαλύματος ίσο με 2.

Επιλέξαμε να παρουσιάσουμε τις παραμέτρους των επτά διαφορετικών μοντέλων για το αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 200°C και 50 λεπτά γιατί με βάση την

προσρόφηση στις μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρήσαμε ότι προσροφά εξίσου καλά με την αυτουδρόλυση στους 240°C και 50 λεπτά που φαίνεται ως βέλτιστη προκατεργασία στις μικρές συγκεντρώσεις (Πίνακας 6.12). Ο προσδιορισμός του q_m για πειράματα σε αρχική συγκέντρωση από 15-75 mg L⁻¹ υποεκτιμά την τιμή του. Ορθότερη εκτίμηση γίνεται για διαλύματα με C₀ από 15-700 mg L⁻¹ όπου το q_m ισούται με 224,1 mg g⁻¹ αντί για 14,47 mg g⁻¹.

6.4.2 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη

Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί Πίνακες 6.16, 6.17 και 6.18 με τις τιμές των σταθερών $K_F [(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}]$ και n της ισόθερμης *Freundlich*, με τις τιμές του q_m (mg g⁻¹) και K_L (L mg⁻¹) της ισόθερμης *Langmuir* και με τις τιμές q_m (mg g⁻¹), K_L (L mg⁻¹) και n της ισόθερμης *Sips* του πριονιδιού ερυθρελάτης (spruce) με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά. Επίσης και στα τρία παραπάνω μοντέλα ισόθερμων έχει υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (*SEE*) και παρατίθεται στους αντίστοιχους πίνακες,

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ξανά ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25°C. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 0,5 L, με αρχική συγκέντρωση διαλύματος 15 -700 mg L⁻¹ Cr(VI). Η μάζα του προσροφητικού υλικού κυμαινόταν από 1 έως 8 g, το pH του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 2.

Οι φιάλες παραμένουν κλειστές για 7 ημέρες. Η χρονική αυτή περίοδος επιλέχθηκε μετά από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) ώστε να διασφαλιστεί η σχετική ισορροπία.

Πίνακας 6.16: Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά)

<i>Freundlich parameters</i>				
Temperature T_p (°C)	Time t_p (min)	K_F [(mgg ⁻¹)(Lmg ⁻¹) ^{1/n}]	n	SEE
-	-	3,70	1,81	8,0174
160	0	4,80	2,14	6,4405
180	0	2,62	1,67	8,1326
200	0	7,48	2,32	3,9685
220	0	7,88	2,17	8,3375
160	50	6,21	2,26	9,3827
180	50	7,77	2,32	5,9569
200	50	4,78	1,70	8,1730
220	50	2,88	1,49	11,7251

Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 6.16 στις τιμές του K_F υπάρχει σημαντική βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας αλλά δεν μπορούν να βγουν συμπεράσματα για τις βέλτιστες συνθήκες προκατεργασίας.

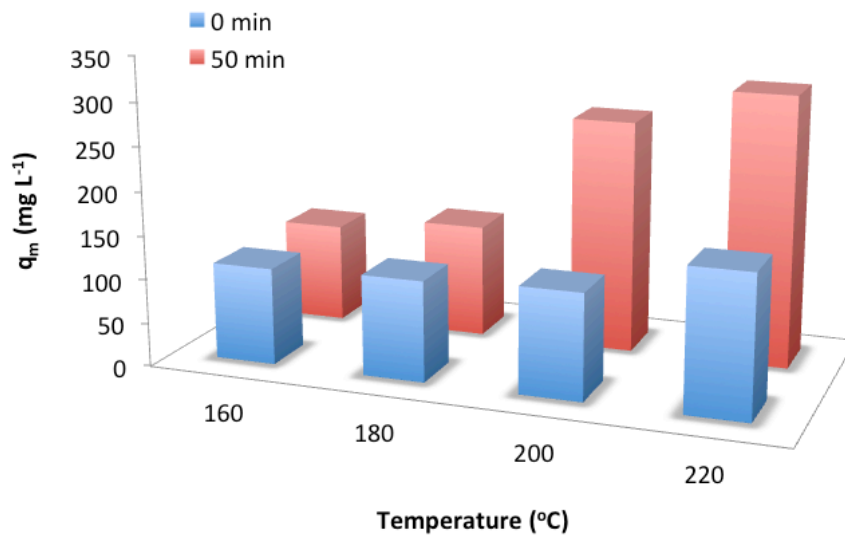
Αντίθετα από τον Πίνακα 6.17 που παρουσιάζεται το μοντέλο ισόθερμων *Langmuir* για την απομάκρυνση Cr(VI) παρατηρούμε ότι οι συνθήκες προκατεργασίας στους 220°C για 50 λεπτά είναι οι καλύτερες, όπου το q_m ισούται με 308, 51mg g⁻¹.

Παρατηρώντας επίσης και το Σχήμα 6.37 βλέπουμε ότι οι πιο ακραίες προκατεργασίες δηλαδή στους 200 και 220°C για 50 λεπτά μας δίνουν και τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την απομάκρυνση Cr(VI) χρησιμοποιώντας το πριονίδι ερυθρελάτης προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% H₂O.

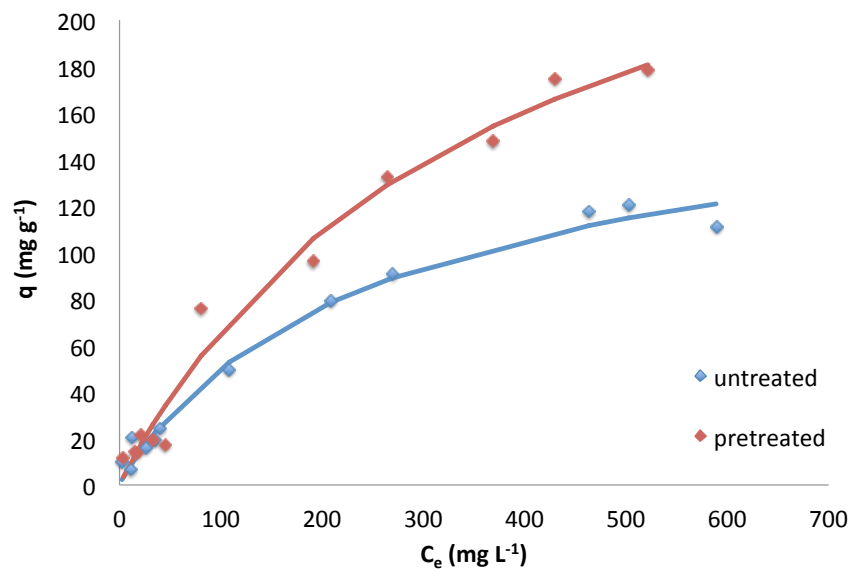
Πίνακας: 6.17: Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά)

<i>Langmuir parameters</i>				
Temperature T_p (°C)	Time t_p (min)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	<i>SEE</i>
-	-	168,45	0,00425	6,1568
160	0	110,68	0,00685	7,7524
180	0	115,82	0,00221	11,8420
200	0	120,95	0,01091	8,0086
220	0	161,38	0,00889	5,7815
160	50	113,64	0,00916	8,3321
180	50	129,31	0,01011	7,0781
200	50	265,31	0,00390	10,3556
220	50	308,51	0,00272	10,3006

Η εφαρμογή του μοντέλου ισόθερμων *Sips* (Πίνακας 6.18), μας επιβεβαιώνει και αυτό ότι μέγιστη προσροφητική ικανότητα επιτεύχθηκε για υλικό που έχει προκατεργαστεί με 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% H₂O στους 220°C για 50 λεπτά, σύμφωνα με τον υπολογισμό του q_m . Στο Σχήμα 6.38 βλέπουμε το πως προσαρμόζεται το μοντέλο *Sips* στα πειραματικά μας δεδομένα όσον αφορά την βέλτιστη προκατεργασία μας.



Σχήμα 6.37: Γραφική απεικόνιση του q_m της ισόθερμης *Langmuir* συναρτήσεως της θερμοκρασίας για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά)



Σχήμα 6.38: Ισόθερμες *Sips* για την προσρόφηση Cr(VI) σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O για 50 λεπτά)

Πίνακας 6.18: Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά)

Sips parameters					
Temperature T_p (°C)	Time t_p (min)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	q_m ($mg\ g^{-1}$)	n	SEE
-	-	0,00367	179,37	1,06	6,4541
160	0	0,00059	265,75	1,70	6,5810
180	0	0,00221	197,24	1,15	12,0310
200	0	0,00017	467,05	2,04	4,2777
220	0	0,00615	184,73	1,18	5,7191
160	50	0,00550	136,61	1,25	8,4424
180	50	0,00198	223,83	1,61	5,4779
200	50	0,00009	266,03	1,59	8,6161
220	50	0,00272	308,22	1,01	10,8569

Στον Πίνακα 6.19 παρουσιάζονται αναλυτικά οι παράμετροι επτά ισόθερμων μοντέλων στην μη γραμμική μορφή τους που είναι τα πιο συνηθισμένα στην βιβλιογραφία. Τα υλικά που παρουσιάζονται οι παράμετροι των επτά ισόθερμων μοντέλων είναι το απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης καθώς και το πριονίδι που έχει προκατεργαστεί με 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% H₂O και έχει τις βέλτιστες προσροφητικές ικανότητες. Σύμφωνα με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων που έχουν γίνει παραπάνω αυτό το υλικό είναι στους 220°C για 50 λεπτά. Οι συνθήκες που διεξάχθηκαν τα πειράματα είναι με αρχική συγκέντρωση διαλύματος 15 -700 mg L⁻¹ Cr(VI), η μάζα του προσροφητικού υλικού είναι 1 g, το pH του διαλύματος είναι σταθερό και ίσο με 2. Από όλες τις παραμέτρους των ισόθερμων μοντέλων αυτό που διαπιστώνουμε είναι ότι η προκατεργασία του πριονιδιού ερυθρελάτης με οργανικό διαλύτη έχει βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του υλικού μας.

Πίνακας 6.19: Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=1,4-700 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

	K_L ($L \text{ mg}^{-1}$)	q_m (mg g^{-1})	KF (*)	n	SEE
Απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης					
<i>Freundlich</i>			3,702	1,807	8,017
<i>Langmuir</i>	0,00426	168,45			6,157
<i>Sips</i>	0,00367	179,37		1,060	6,4541
<i>Radle-Prausniz</i>	0,00110	563,44		0,846	6,408
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	0,00425	168,51		0,995	6,4895
<i>Toth</i>	0,00430	168,00		1,0006	6,4905
<i>UNILIAN</i>	0,00425	168,45		-0,0016	6,489
50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O πριονίδι ερυθρελάτης 220°C, 50 λεπτά					
<i>Freundlich</i>			2,884	1,494	11,725
<i>Langmuir</i>	0,00272	308,52			10,301
<i>Sips</i>	0,00272	308,22		1,003	10,857
<i>Radle-Prausniz</i>	0,00561	159,55		1,111	10,855
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	0,00272	308,51		1,001	10,858
<i>Toth</i>	0,00293	311,04		1,013	10,856
<i>UNILIAN</i>	0,00272	308,47		0,212	10,857
(*)[(mg g^{-1})($L \text{ mg}^{-1}$) ^{1/n}]					

6.4.3 Υλικό Προκατεργασμένο Με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενη από Οξύ

Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί πίνακες και σχήματα για την χρωστική Methylene Blue και για το εξασθενές χρώμιο με τις τιμές των σταθερών $K_F [(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}]$ και n της ισόθερμης *Freundlich*, με τις τιμές του $q_m (mg g^{-1})$ και $K_L (L mg^{-1})$ της ισόθερμης *Langmuir* και τις τιμές $K_L (L mg^{-1})$, $q_m (mg g^{-1})$ και n της ισόθερμης *Sips* για πριονίδι ερυθρελάτης (spruce) προκατεργασμένο με 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενο από 0,045N H_2SO_4 , σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 λεπτά. Επίσης και στα τρία παραπάνω μοντέλα ισόθερμων έχει υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (*SEE*) και παρατίθεται στους αντίστοιχους πίνακες.

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ξανά ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων των ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25°C. Ο όγκος του διαλύματος ήταν $V = 0,5 L$, με αρχική συγκέντρωση διαλύματος 15 -700 $mg L^{-1}$ Cr(VI). Η μάζα του προσροφητικού υλικού είναι 1 g, το *pH* του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 2.

Στην περίπτωση του MB η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος κυμαινόταν 1,5-150 $mg L^{-1}$ MB. Η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g και το *pH* του διαλύματος ήταν σταθερό και ίσο με 8.

Οι φιάλες παραμένουν κλειστές για 7 ημέρες. Η χρονική αυτή περίοδος επιλέχθηκε μετά από πιλοτικές μελέτες (ο χρόνος κυμαίνεται από 4 ώρες έως και 14 ημέρες) ώστε να διασφαλιστεί η σχετική ισορροπία.

Πίνακας 6.20: Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

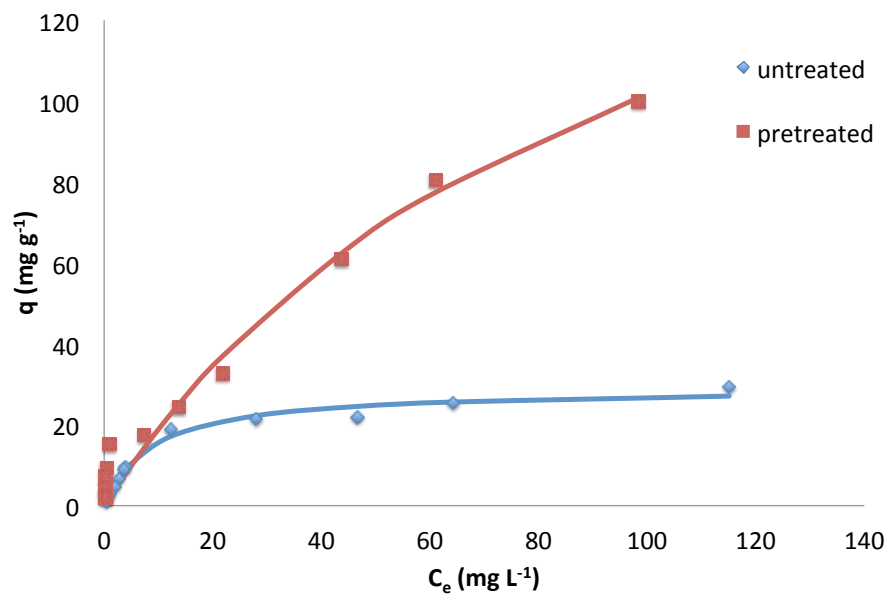
<i>Freundlich</i> parameters					
Temperature T_p (°C)	Time t_p (min)	H ₂ SO ₄ (N)	K_F [(mgg ⁻¹)(Lmg ⁻¹) ^{1/n}]	n	SEE
-	-	-	4,31	2,43	1,4381
160	0	0,045	7,46	3,07	2,7693
180	0	0,045	10,90	3,48	3,7577
200	0	0,045	10,91	3,27	3,7468
220	0	0,045	4,49	2,39	1,1939
160	50	0,045	6,91	3,91	2,4255
180	50	0,045	1,31	1,10	6,6261
200	50	0,045	5,42	1,57	8,1045
220	50	0,045	0,91	1,47	2,0866

Με βάση το K_F που προκύπτει από την εξίσωση του *Freundlich* η προκατεργασία στους 160°C παρουσιάζεται ανεπαρκής για να βελτιώσει τη προσροφητική ικανότητα του K_F του υλικού για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.20 οι εντονότερες προκατεργασίες όπως στους 180 και 200°C για 0 λεπτά δίνουν βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του K_F για το πριονίδι ερυθρελάτης προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O και 0,045N H₂SO₄.

Πίνακας: 6.21: Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

<i>Langmuir parameters</i>					
Temperature $T_p(^{\circ}\text{C})$	Time t_p (min)	H ₂ SO ₄ (N)	q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	<i>SEE</i>
-	-	-	29,01	0,11723	1,3432
160	0	0,045	30,87	0,19885	2,5357
180	0	0,045	37,80	0,27432	1,9006
200	0	0,045	38,96	0,24812	3,1304
220	0	0,045	35,82	0,04708	2,2782
160	50	0,045	21,03	0,35941	1,6963
180	50	0,045	200,13	0,00088	6,7389
200	50	0,045	198,24	0,01050	5,9775
220	50	0,045	118,54	0,00231	2,4790

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.21 βλέπουμε ότι οι τιμές του q_m όπως υπολογίστηκαν για τα προκατεργασμένα δείγματα με 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ κατά την προσρόφηση Methylene Blue είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές για το απροκατέργαστο υλικό. Προκατεργασίες έντονες όπως στους 180, 200 και 220 °C για 50 λεπτά επιφέρουν πολύ υψηλές τιμές του q_m . Οι τιμές του q_m αυξήθηκαν και παρατηρούμε την βέλτιστη τιμή στην προκατεργασία 180°C για 50 λεπτά όπου $q_m = 200,13 \text{ mg g}^{-1}$. Στο Σχήμα 6.39 απεικονίζεται η σύγκριση του απροκατέργαστου και του προκατεργασμένου υλικού στις βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene blue σύμφωνα με το μοντέλο του *Langmuir*.



Σχήμα 6.39: Ισόθερμες *Langmuir* για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προκατεργασίας: 180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 50 λεπτά)

Στον Πίνακα 6.22 βλέπουμε την εφαρμογή του μοντέλου Sips όσον αφορά την προσρόφηση της χρωστικής Methylene Blue χρησιμοποιώντας απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O και 0,045N H₂SO₄ πριονίδι ερυθρελάτης. Η εφαρμογή αυτού του μοντέλου επιβεβαιώνει ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα επιτεύχθηκε για την προκατεργασία στους 180°C για 50 λεπτά.

Η εκτίμηση της παραμέτρου q_m κατά το μοντέλο του Sips πρέπει να επισημάνουμε ότι έχει μεγάλη διακύμανση διότι αλληλεπιδρά με τις άλλες δύο παραμέτρους τις K_L και n , που δεν γίνεται στο μοντέλο του Langmuir.

Πίνακας: 6.22: Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

<i>Sips</i> parameters						
Temperature	Time	H ₂ SO ₄	K_L	q_m	n	<i>SEE</i>
T _p (°C)	t _p (min)	(N)	(L mg ⁻¹)	(mg g ⁻¹)		
-	-	-	0,10930	29,63	1,05	1,4101
160	0	0,045	0,08654	38,60	1,52	2,2517
180	0	0,045	0,19169	41,90	1,35	1,3726
200	0	0,045	0,13793	45,12	1,44	3,0100
220	0	0,045	0,00182	102,99	1,97	1,1500
160	50	0,045	0,26619	22,68	1,30	1,6553
180	50	0,045	0,01134	210,23	1,00	7,1034
200	50	0,045	0,01052	195,84	1,04	6,2578
220	50	0,045	0,00141	118,89	1,30	2,3596

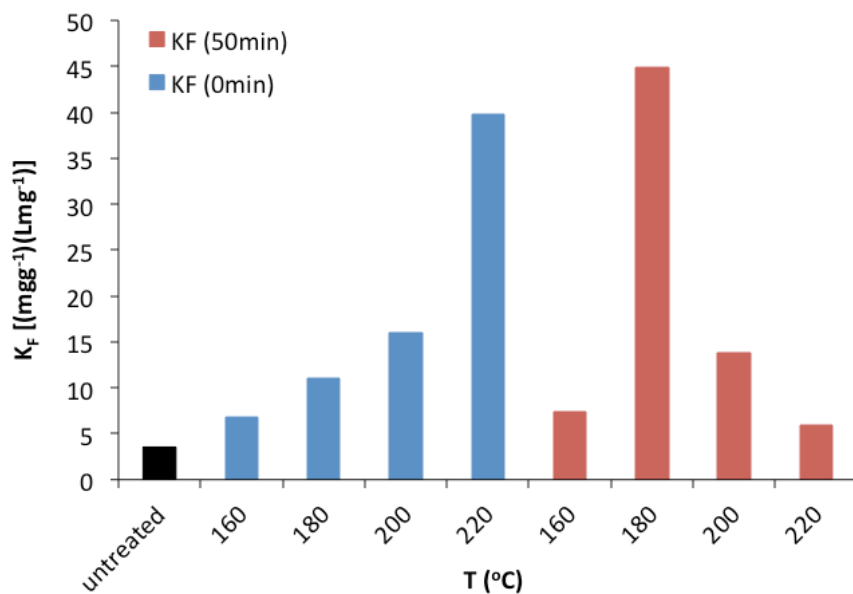
Από τον Πίνακα 6.23 καθώς και από το Σχήμα 6.40, μπορούμε να ερμηνεύσουμε την συμπεριφορά του πριονιδιού ερυθρελάτης τόσο στην απροκατέργαστη μορφή του όσο και στην προκατεργασμένη με 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, σύμφωνα με το εξίσωση του *Freundlich*.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.23 και το Σχήμα 6.40 παρατηρούμε ότι με βάση την μέτρηση του K_F για την απομάκρυνση Cr(VI), η προκατεργασία στους 160°C υποδεικνύεται ανεπαρκής να βελτιώσει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Αντίθετα προκατεργασίες εντονότερες όπως στους 220°C και 0 λεπτά και στους 180°C και 50 λεπτά δίνουν σημαντικές βελτιώσεις της προσροφητικής ικανότητας του K_F .

Πίνακας 6.23: Σταθερές K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

<i>Freundlich</i> parameters					
Temperature	Time	H ₂ SO ₄	K_F		
T_p (°C)	t_p (min)	(N)	$[(mgg^{-1})(Lmg^{-1})^{1/n}]$	n	<i>SEE</i>
-	-	-	3,70	1,81	8,0174
160	0	0,045	5,97	2,09	6,1822
180	0	0,045	10,80	2,26	19,5046
200	0	0,045	14,25	2,31	7,7829
220	0	0,045	47,09	3,35	16,0003
160	50	0,045	6,21	1,88	8,0970
180	50	0,045	43,61	2,94	17,5321
200	50	0,045	19,11	2,81	17,5805
220	50	0,045	10,07	2,43	11,3581

Όσον αφορά την βιομηχανική εφαρμογή της εργασίας σε συνθήκες διαλείποντες έργου ασφαλέστερο κριτήριο αποτελεί η προσροφητική ικανότητα q_m που δίνεται στον Πίνακα 6.24 σύμφωνα με το μοντέλο του *Langmuir*. Βάσει αυτού η προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ του πριονιδιού ερυθρελάτης επιφέρει ουσιαστική βελτίωση. Πιο συγκεκριμένα παρατηρώντας το Σχήμα 6.41 βλέπουμε η προκατεργασία στους 160°C δεν επιφέρει βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού μας για ισοθερμιακό χρόνο 0, ενώ για τις εντονότερες θερμοκρασίες προκατεργασίας δηλαδή τους 180, 200 και 220°C βλέπουμε σημαντική βελτίωση με μέγιστη στους 220°C για 0 λεπτά και το $q_m = 257,18 \text{ mg g}^{-1}$.



Σχήμα 6.40: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F συναρτήσει της θερμοκρασίας για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

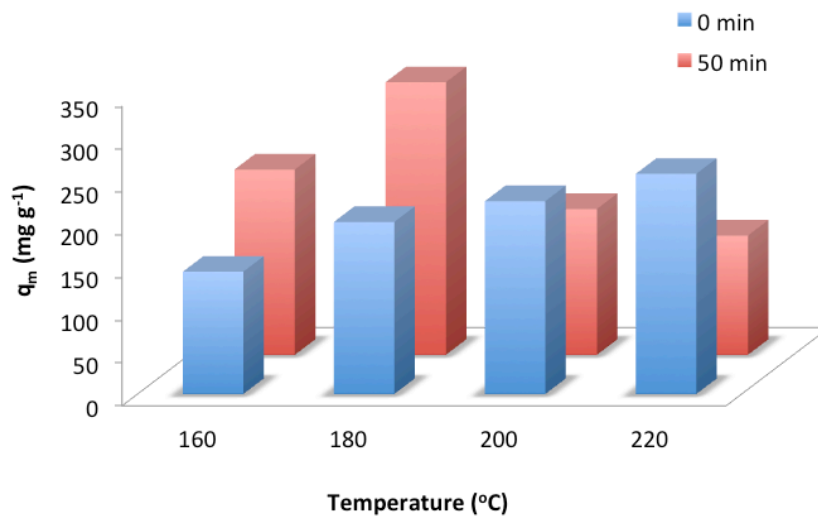
$K_F [(\text{mgg}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})^{-1/n}]$

Αντίθετα στην προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ του πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 50 λεπτά βλέπουμε βελτίωση στις δύο πιο χαμηλές θερμοκρασίες προκατεργασίες στις 160°C και 180°C, με μέγιστη στους 180°C και 50 λεπτά όπου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.41, όπου το q_m ισούται με 318,31mg g⁻¹ για το μοντέλου Langmuir.

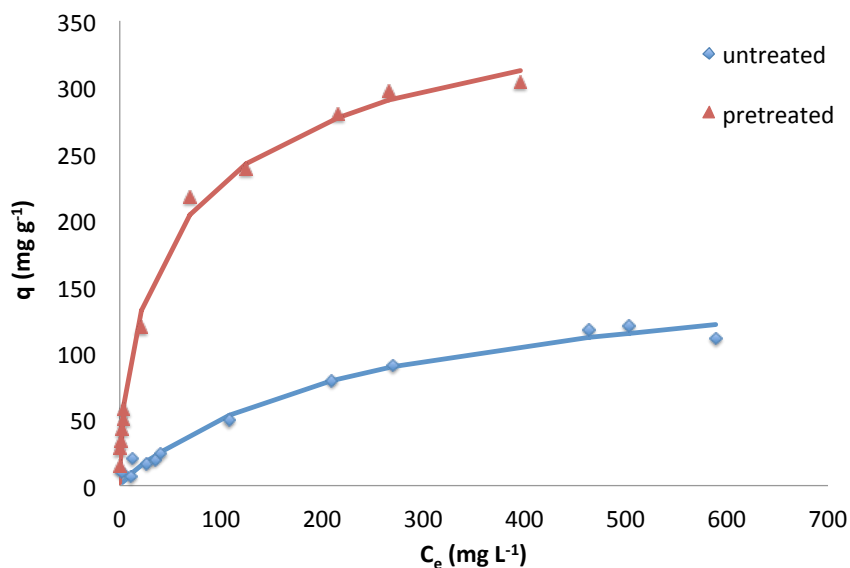
Πίνακας: 6.24: Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης *Langmuir* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

Langmuir parameters					
Temperature	Time	H₂SO₄	q_m	K_L	<i>SEE</i>
$T_p(^{\circ}\text{C})$	$t_p(\text{min})$	(N)	(mg g^{-1})	(L mg^{-1})	
-	-	-	168,45	0,00425	6,1568
160	0	0,045	142,83	0,00723	8,6643
180	0	0,045	200,95	0,00823	19,6909
200	0	0,045	225,20	0,01134	12,3206
220	0	0,045	257,18	0,07049	20,8195
160	50	0,045	216,42	0,00577	5,0537
180	50	0,045	318,31	0,03333	18,0102
200	50	0,045	170,35	0,02452	11,6406
220	50	0,045	139,32	0,01434	6,8201

Τέλος έχουμε επεξεργαστεί τα δεδομένα μας και με το μοντέλο του *Sips* σε όλες τις προκατεργασίας μας με οργανικό διαλύτη και οξύ για την απομάκρυνση Cr(VI). Στον Πίνακα 6.25 δίνονται όλες οι παράμετροι του μοντέλου. Η εφαρμογή του μοντέλου ισόθερμων *Sips*, υπερεκτιμά την τιμή του q_m . Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.25 επιβεβαιώνει όμως ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα επιτεύχθηκε για υλικό που έχει προκατεργαστεί στους 180°C για 50 λεπτά. Αναλυτικά η σύγκριση του απροκατέργαστου υλικού με το προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ του πριονιδιού ερυθρελάτης στους 180°C για 50 λεπτά δίνεται στο Σχήμα 6.42.



Σχήμα 6.41: Γραφική απεικόνιση του q_m της ισόθερμης *Langmuir*, συναρτήσει της θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)



Σχήμα 6.42: Ισόθερμες *Sips* για την προσρόφηση Cr(VI) απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄ για 50 λεπτά)

Πίνακας 6.25: Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης *Sips* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά)

<i>Sips</i> parameters						
Temperature T _p (°C)	Time t _p (min)	H ₂ SO ₄ (N)	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	n	SEE
-	-	-	0,00367	179,37	0,94	6,4541
160	0	0,045	0,00388	180,73	1,30	7,5208
180	0	0,045	0,00272	299,92	1,48	19,5724
200	0	0,045	0,00113	486,05	1,76	7,0190
220	0	0,045	0,01095	396,13	2,01	12,7165
160	50	0,045	0,00421	245,98	1,13	4,9946
180	50	0,045	0,01161	486,48	1,65	10,8906
200	50	0,045	0,02845	162,72	0,88	12,1548
220	50	0,045	0,01559	135,57	0,95	7,1592

Στον Πίνακα 6.26 παρουσιάζονται αναλυτικά οι παράμετροι εφτά ισόθερμων μοντέλων στην μη γραμμική μορφή τους όπως έγινε και στις προηγούμενες προκατεργασίες. Τα υλικά που παρουσιάζονται οι παράμετροι των εφτά ισόθερμων μοντέλων είναι το απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης καθώς και το πριονίδι που έχει προκατεργαστεί με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O και 0,045N H₂SO₄ στους 180°C για 50 λεπτά όπου έχει τις βέλτιστες προσροφητικές ικανότητες. Οι συνθήκες που διεξάχθηκαν τα πειράματα είναι με αρχική συγκέντρωση διαλύματος 15 -700 mg L⁻¹ Cr(VI), η μάζα του προσροφητικού υλικού είναι 1 g, το pH του διαλύματος είναι σταθερό και ίσο με 2.

Πίνακας 6.26: Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερμων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=1,4-700 \text{ mg L}^{-1}$, Cr(VI), $m/V \text{ 1g L}^{-1}$, $pH=2$, Συνθήκες προκατεργασίας: 180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 50 λεπτά)

	K_L ($L \text{ mg}^{-1}$)	q_m (mg g^{-1})	KF (*)	n	SEE
Απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης					
<i>Freundlich</i>			3,702	1,807	8,017
<i>Langmuir</i>	0,00426	168,45			6,157
<i>Sips</i>	0,00367	179,37		1,060	6,4541
<i>Radle-Prausniz</i>	0,00110	563,44		0,846	6,408
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	0,00425	168,51		0,995	6,4895
<i>Toth</i>	0,00430	168,00		1,0006	6,4905
<i>UNILIAN</i>	0,00425	168,45		-0,0016	6,489
50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, πριονίδι ερυθρελάτης 180°C, 50 λεπτά					
<i>Freundlich</i>			43,608	2,943	17,5321
<i>Langmuir</i>	0,0333	318,31			18,010
<i>Sips</i>	0,01161	436,48		1,651	10,8906
<i>Radle-Prausniz</i>	0,24487	101,65		1,242	14,175
<i>ModifiedRadle-Prausniz</i>	0,15610	131,80		1,274	14,848
<i>Toth</i>	0,47094	565,35		2,374	12,414
<i>UNILIAN</i>	0,01251	432,44		3,238	13,880

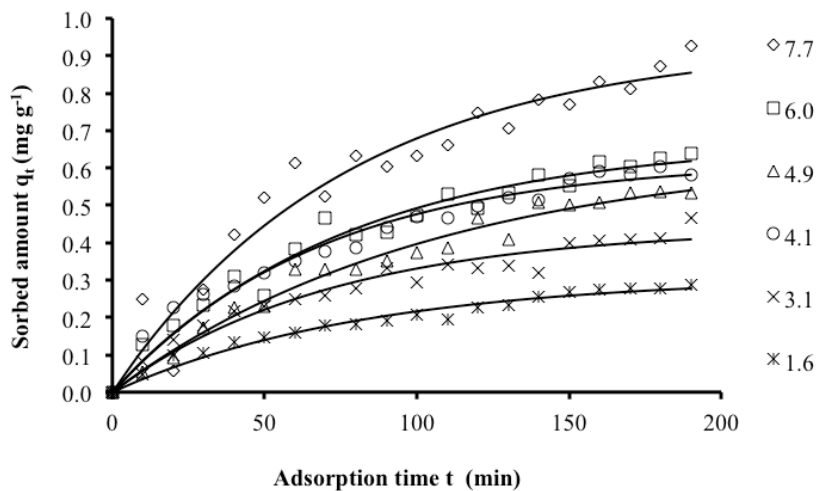
(*) $[(\text{mgg}^{-1})(L\text{mg}^{-1})^{1/n}]$

6.5 Κινητική Προσρόφησης

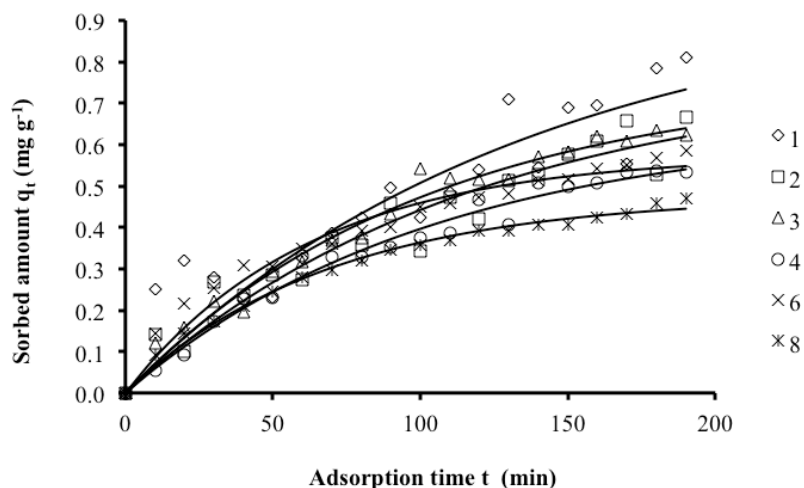
Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο μια ουσία προσροφάται από κάποιο προσροφητικό υλικό. Είναι απαραίτητη για την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών σε μια διαδικασία μεγάλης κλίμακας. Η κινητική προσρόφησης μας βοηθάει στην πρόβλεψη του ρυθμού προσρόφησης ενώ μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το σχεδιασμό και την μοντελοποίηση της διαδικασίας.

6.5.1. Απροκατέργαστο Υλικό

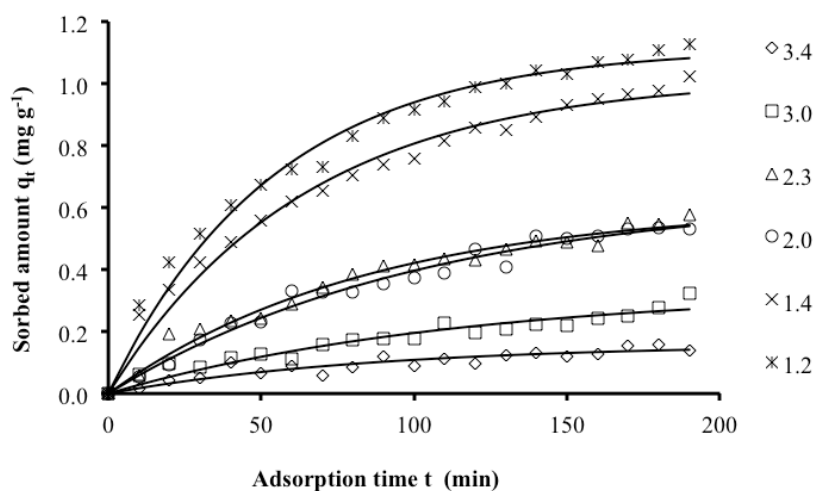
Παρατίθενται παρακάτω διαγραμματικά σύμφωνα με το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης, τα πειράματα που έγιναν για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο σε έξι διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $1,6 \leq C_0 \leq 7,7 \text{ mg L}^{-1}$ σε έξι διαφορετικές ποσότητες στερεού $1 \leq m/V \leq 8 \text{ g L}^{-1}$ και σε έξι διαφορετικά pH $1,2 \leq pH \leq 3,4$ για την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου.



Σχήμα 6.43: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $23^\circ C$, $C_0=1,6-7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



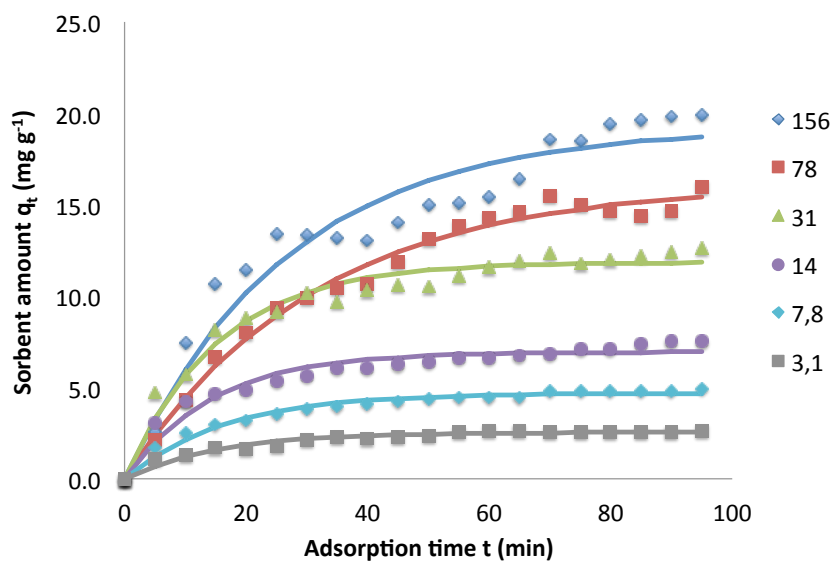
Σχήμα 6.44: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού m/V στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C , $C_0=5 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1-8 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=2$)



Σχήμα 6.45: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C , $C_0=5 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=1,2-3,4$)

Τα παραπάνω Σχήματα 6.43, 6.44 και 6.45 δείχνουν ότι το πριονίδι πεύκου αποκατέργαστο έχει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), αυξάνοντας την αναλογία στερεού/ υγρού και μειώνοντας την τιμή του pH .

Επίσης στο Σχήμα 6.46 παρατηρούμε ότι το αποκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης έχει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του MB βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωσή του.



Σχήμα 6.46: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από αποκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $23^{\circ}C$, $C_0=156-3,1$ mg L^{-1} MB, $m/V=1$ g L^{-1} , $pH=8$)

6.5.2 Αυτουδρολυμένο Υλικό

Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί πίνακες και σχήματα με τις τιμές των κινητικών μοντέλων πρώτης τάξης *Lagergren*, και δευτέρας τάξης καθώς επίσης και του *Intra-particle diffusion kinetic model* του αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου (pine), σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 160, 200 και 240°C, και για έξι χρόνους προκατεργασίας 0, 10, 20, 30, 40 και 50 λεπτά.

Παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 6.27, 6.28 και 6.29 οι παράμετροι των τριών παραπάνω μοντέλων για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue και στους Πίνακες 6.30, 6.31 και 6.32 για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε όλες τις θερμοκρασίες και τους χρόνους προκατεργασίας.

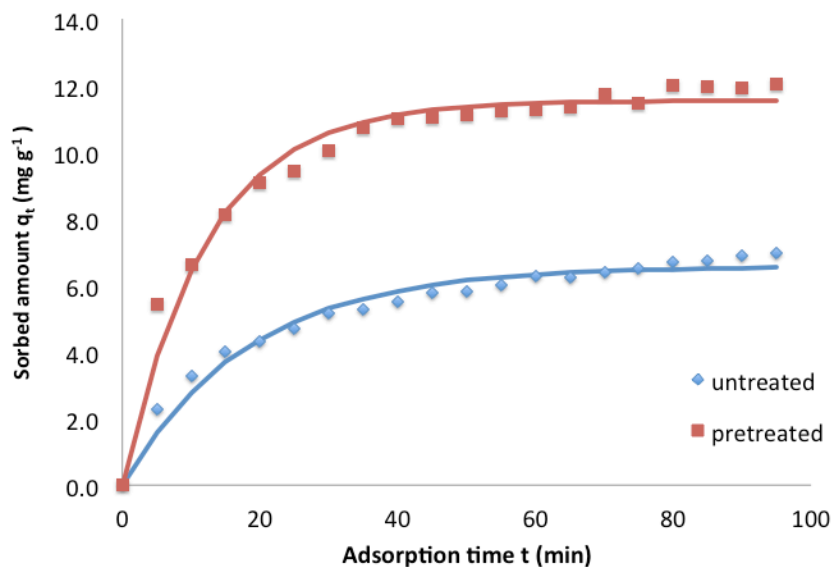
Η διεξαγωγή των πειραμάτων της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για το Methylene Blue σε ταχύτητα ανάδευσης 600 rpm, σε τιμή *pH* ίση με 8 και αρχική συγκέντρωση MB 3 - 156 mg L⁻¹. Κάθε 5 λεπτά πραγματοποιούνταν δειγματοληψία. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 μετρήσεις ανά πείραμα, οπότε ο συνολικός χρόνος του πειράματος ήταν 95 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 1L, η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g.

Από την άλλη πλευρά η διεξαγωγή των πειραμάτων της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για το Cr(VI) σε τιμή *pH* ίση με 2 και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 7,7 mg L⁻¹. Κάθε 10 λεπτά πραγματοποιούνταν δειγματοληψία. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 μετρήσεις ανά πείραμα, οπότε ο συνολικός χρόνος του πειράματος ήταν 190 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 1L, η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1 g.

Η θερμοκρασία κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων τόσο για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, όσο και για την χρωστική Methylene Blue ήταν 23-25°C.

Πίνακας 6.27: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης Lagergren για αποκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

<i>Lagergren model</i>			
	k_1 (min^{-1})	q (mg g^{-1})	SEE
160°C			
-	0,0547	6,57	0,3178
0	0,0406	6,85	0,1503
10	0,0628	7,09	0,3404
20	0,0747	7,49	0,4101
30	0,0578	7,54	0,3165
40	0,0775	8,11	0,4781
50	0,0762	7,75	0,3245
200°C			
0	0,0600	8,94	0,5114
10	0,0695	9,61	0,5126
20	0,0441	10,36	0,4242
30	0,0915	10,87	0,6202
40	0,0772	11,47	0,6025
50	0,0589	11,74	0,5145
240°C			
0	0,0494	7,65	0,1692
10	0,0994	10,58	0,6017
20	0,0816	10,66	0,5059
30	0,0434	10,95	0,3005
40	0,1032	11,23	0,4587
50	0,0825	11,54	0,4815



Σχήμα 6.47: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του MB για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 240°C για 50 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

Στο παραπάνω Σχήμα 6.47 συγκρίνουμε την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση της χρωστικής Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* για το απροκατέργαστο και το αυτουδρολυμένο σε θερμοκρασίες 240 °C για ισοθερμιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά πριονιδιού πεύκου. Παρατηρούμε ότι η ποσότητα που προσροφήθηκε σχεδόν τριπλασιάστηκε με την χρήση του προκατεργασμένου υλικού.

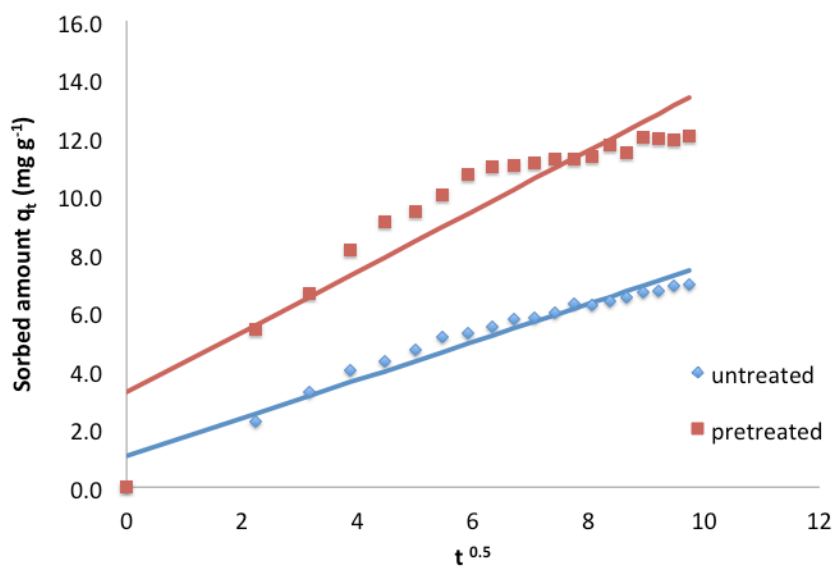
Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.27 στους 160°C έχουμε μια μικρή βελτίωση, στους 200°C έχουμε σημαντική βελτίωση ενώ στους 240°C δεν φαίνεται να έχουμε περαιτέρω βελτίωση σύμφωνα με το q της πρώτης τάξης. Έχουμε φτάσει ήδη στην μέγιστη προσρόφηση περίπου από την προκατεργασία στους 200°C και 40 λεπτά για την χρωστική Methylene Blue, δεν πετυχαίνεται περαιτέρω βελτίωση στους 240°C.

Πίνακας 6.28: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

<i>Pseudo-second-order model</i>			
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q (mg g^{-1})	SEE
160°C			
-	0,0084	7,82	0,1579
0	0,0047	8,67	0,0871
10	0,0095	8,30	0,1547
20	0,0121	8,54	0,1987
30	0,0078	8,93	0,1283
40	0,0117	9,23	0,2446
50	0,0065	9,35	0,1873
200°C			
0	0,0072	10,47	0,2799
10	0,0083	11,07	0,2383
20	0,0037	12,81	0,2279
30	0,0109	12,18	0,2683
40	0,0081	13,07	0,2616
50	0,0053	13,84	0,2194
240°C			
0	0,0057	9,37	0,1301
10	0,0131	11,71	0,2918
20	0,0096	12,05	0,2024
30	0,0033	13,63	0,1768
40	0,0128	12,41	0,1815
50	0,0089	13,05	0,2327

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.28 μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι υπολογισμένες τιμές του k_2 για μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης για το μοντέλο της δευτέρας τάξης είναι μεταξύ 0,0033 - 0,0131 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ και οι τιμές του SEE μεταξύ των τιμών 0,0871 - 0,2918. Όλες οι τιμές του SEE για την εξίσωση του *Intraparticle Diffusion* σύμφωνα με τον Πίνακα 6.29 βρέθηκαν μεγαλύτερες από τις τιμές του SEE για τις κινητικές πρώτης και δευτέρας τάξης. Αυτό υποδεικνύει την μικρότερη εφαρμογή της εξίσωσης *Intraparticle Diffusion* στην προσρόφηση του MB από αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου ενώ την καλύτερη εφαρμογή την έχει η εξίσωση δευτέρας τάξης.

Επίσης από το Σχήμα 6.48 βλέπουμε ότι το προκατεργασμένο μας υλικό προσροφά πολύ πιο γρήγορα από ότι το απροκατεργαστο και αυτό φαίνεται από την κλίση της καμπύλης που είναι πιο απότομη.



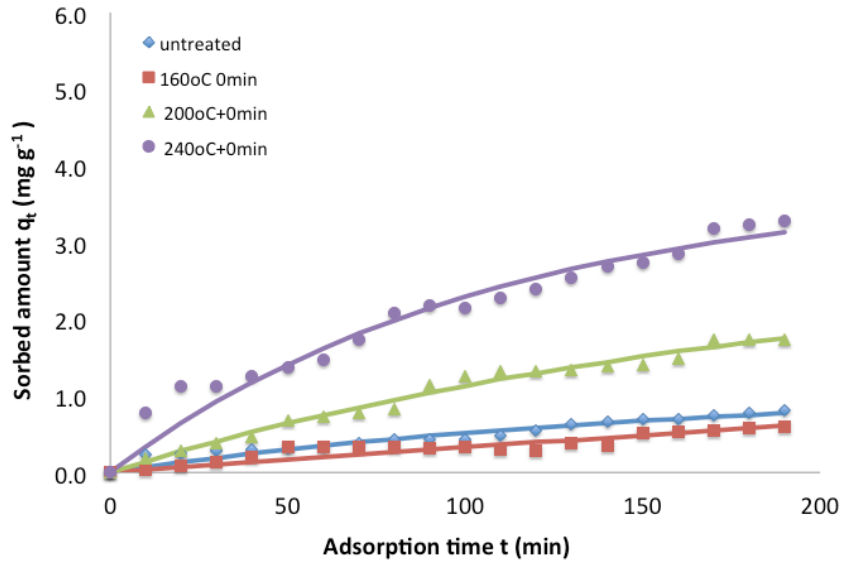
Σχήμα 6.48: Γραφική απεικόνιση του ποσού MB που προσροφήθηκε από απροκατεργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 240°C για 50 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

Πίνακας 6.29: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του *Intra-particle diffusion model* για αποκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

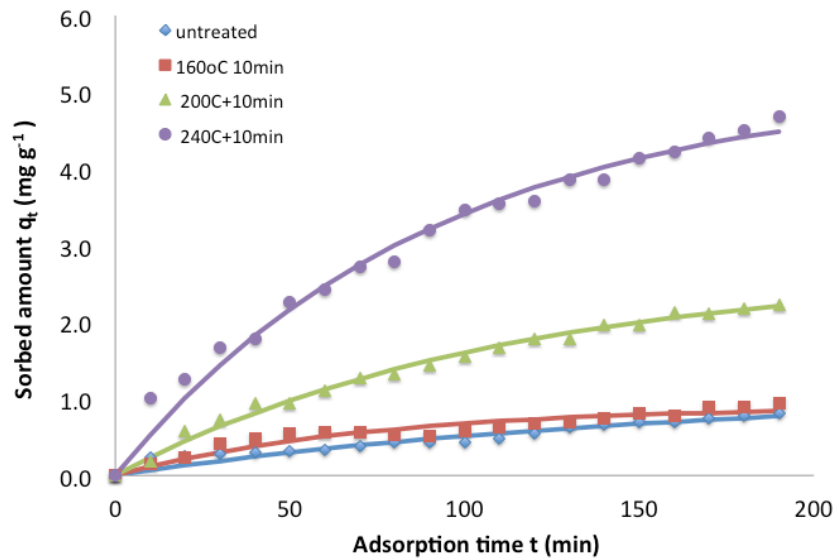
<i>Intraparticle Diffusion model</i>			
	k_p [$\text{mg (g min}^{0,5})^{-1}$]	c (mg g^{-1})	SEE
160°C			
-	0,6524	1,07	0,3979
0	0,7188	0,43	0,3672
10	0,6873	1,42	0,5119
20	0,6365	1,91	0,6921
30	0,7436	1,33	0,5155
40	0,7470	2,12	0,7694
50	0,7562	2,00	0,7876
200°C			
0	0,8672	1,73	0,5879
10	0,9079	2,22	0,7595
20	1,0622	1,04	0,4746
30	0,9637	3,28	1,0458
40	1,0575	2,98	0,9965
50	1,1481	2,16	0,8107
240°C			
0	0,7857	0,91	0,5471
10	0,9040	3,49	1,1223
20	0,9617	2,97	1,0099
30	1,1283	1,01	0,5909
40	0,9435	3,84	1,2974
50	1,0373	3,25	1,1563

Πίνακας 6.30: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* για αποκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

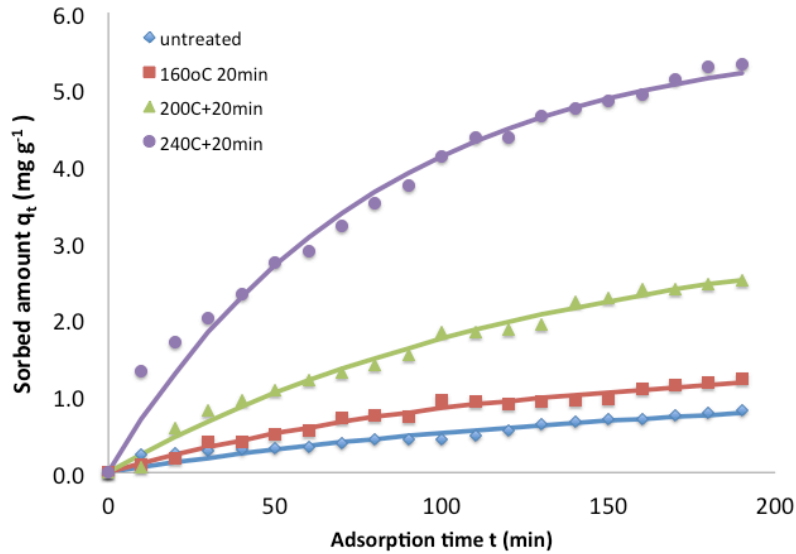
<i>Lagergren model</i>			
	k_1 (min^{-1})	q (mg g^{-1})	SEE
160°C			
-	0,0060	0,81	0,0642
0	0,0059	1,14	0,0628
10	0,0137	0,90	0,0734
20	0,0086	1,44	0,0514
30	0,0027	2,32	0,0486
40	0,0152	1,80	0,1217
50	0,0031	2,87	0,0539
200°C			
0	0,0052	2,80	0,0723
10	0,0090	2,69	0,0624
20	0,0075	3,32	0,0875
30	0,0093	3,69	0,1031
40	0,0132	3,30	0,1075
50	0,0105	3,34	0,1133
240°C			
0	0,0094	3,76	0,1975
10	0,0110	5,11	0,1661
20	0,0128	5,71	0,2072
30	0,0087	4,07	0,1613
40	0,0168	5,86	0,2095
50	0,0129	5,20	0,1335



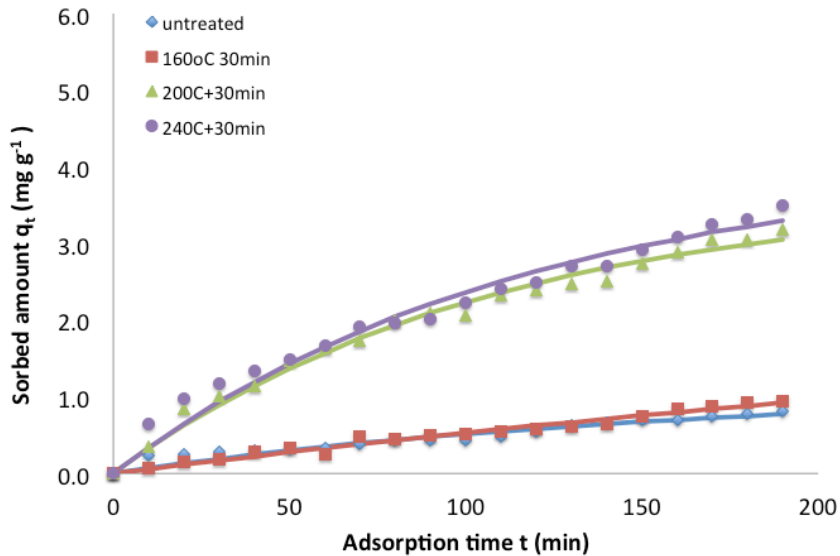
Σχήμα 6.49: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 0 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



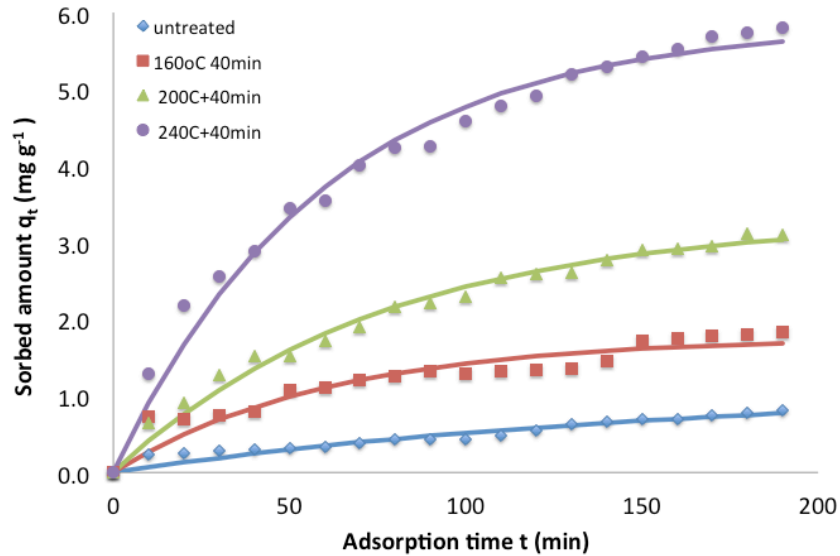
Σχήμα 6.50: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 10 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



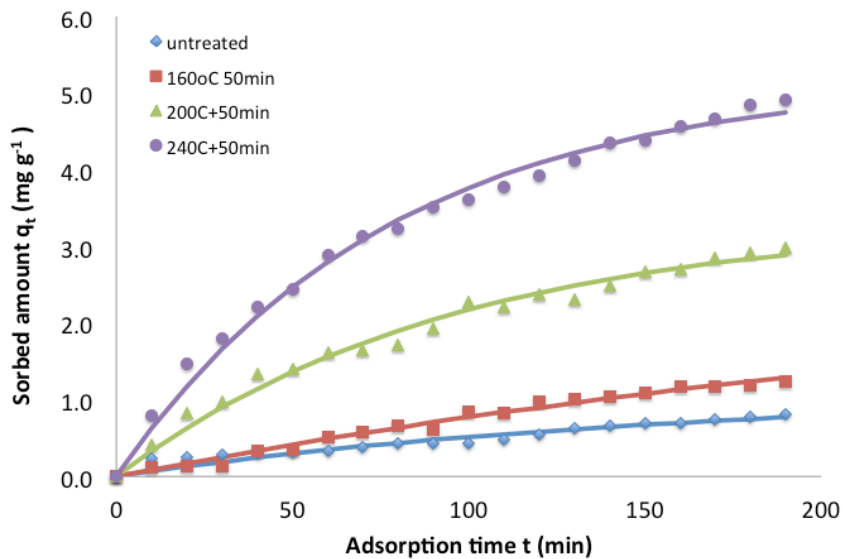
Σχήμα 6.51: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 20 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.52: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 30 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.53: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 40 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.54: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 50 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

Η κινητική προσρόφησης πρώτης τάξης για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.49 έως 6.54 σε σχέση με τον χρόνο προθέρμανσης. Οι χρόνοι προθέρμανσης είναι 42, 62, και 80 λεπτά για θερμοκρασίες αυτουδρόλυσης 160, 200 και 240°C αντίστοιχα. Παρατηρώντας τα Σχήματα 6.49 έως 6.54 είναι φανερό ότι η προσρόφηση βελτιώθηκε σημαντικά για τις θερμοκρασίες 200°C και 240°C ενώ το αποτέλεσμα στους 160°C ήταν αμελητέο.

Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά k_1 του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* για την απομάκρυνση Cr(VI) σύμφωνα με τον Πίνακα 6.30 δίνουν τιμές από 0,0027 - 0,0168 min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* είναι 0,0486 - 0,2095. Όλες οι τιμές του *SEE* βρέθηκαν χαμηλές υποδεικνύοντας την υψηλή εφαρμοστικότητα της κινητικής εξίσωσης πρώτης τάξης *Lagergren* στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι πεύκου.

Στον Πίνακα 6.31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης δευτέρας τάξης για απροκατεργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου. Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά k_2 του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης δίνουν τιμές από 0,00003 - 0,01067 g mg⁻¹min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0505 - 0,1828. Οι τιμές του *SEE* βρέθηκαν και πάλι χαμηλές υποδεικνύοντας την εφαρμοστικότητα της κινητικής εξίσωσης δευτέρας τάξης στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι πεύκου.

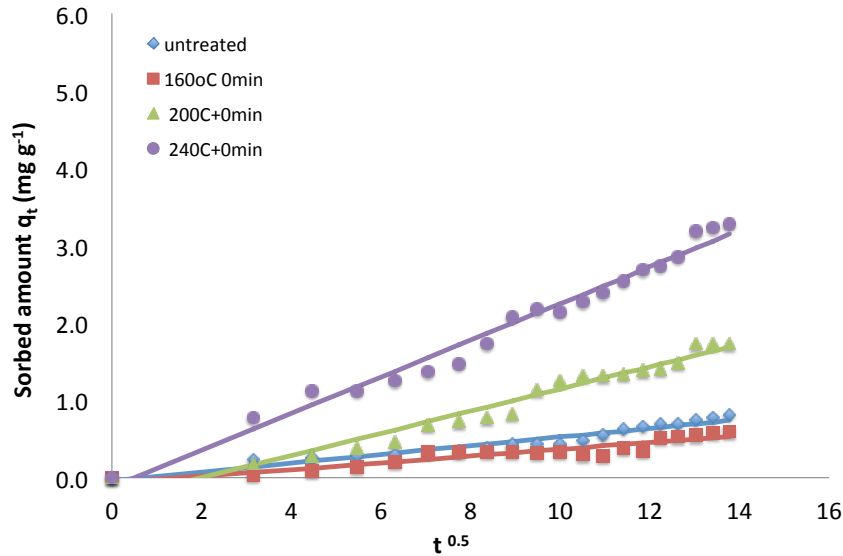
Αντίστοιχα στον Πίνακα 6.32 και στα Σχήματα 6.55 έως 6.60 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του *Intra-particle diffusion model* για απροκατεργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου. Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά k_p του *Intra-particle diffusion model* για τους 160°C είναι από 0,0435 - 0,1301 mg (g min^{0,5})⁻¹ για τους 200°C είναι από 0,1434 - 0,2438 mg (g min^{0,5})⁻¹ και για τους 240°C από 0,2371-0,4280 mg (g min^{0,5})⁻¹. Αυτό που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία προκατεργασίας, τόσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας k_p σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο *Intra-particle diffusion model*.

Πίνακας 6.31: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

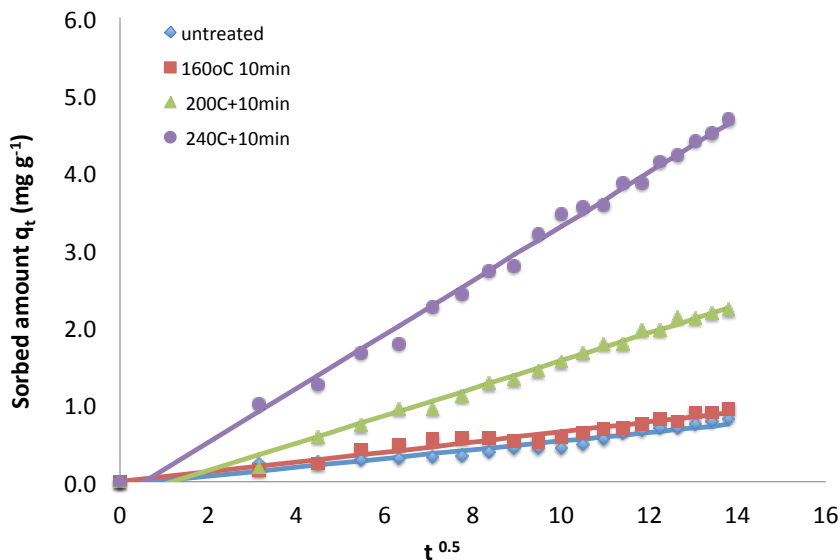
<i>Pseudo-second-order model</i>			
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q (mg g^{-1})	<i>SEE</i>
160°C			
-	0,00252	1,71	0,0625
0	0,00003	10,90	0,0699
10	0,01067	1,19	0,0654
20	0,00021	6,43	0,0964
30	0,00038	4,03	0,0505
40	0,00602	2,36	0,1045
50	0,00013	8,05	0,0574
200°C			
0	0,00066	4,73	0,0727
10	0,00166	3,99	0,0557
20	0,00101	5,11	0,0845
30	0,00129	5,40	0,0892
40	0,00251	4,51	0,0849
50	0,00170	4,80	0,0982
240°C			
0	0,00138	5,36	0,1828
10	0,00122	7,24	0,1415
20	0,00140	7,82	0,1749
30	0,00111	5,93	0,1447
40	0,00211	7,61	0,1373
50	0,00150	7,17	0,0908

Πίνακας 6.32: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του *Intra-particle diffusion model* για αποκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

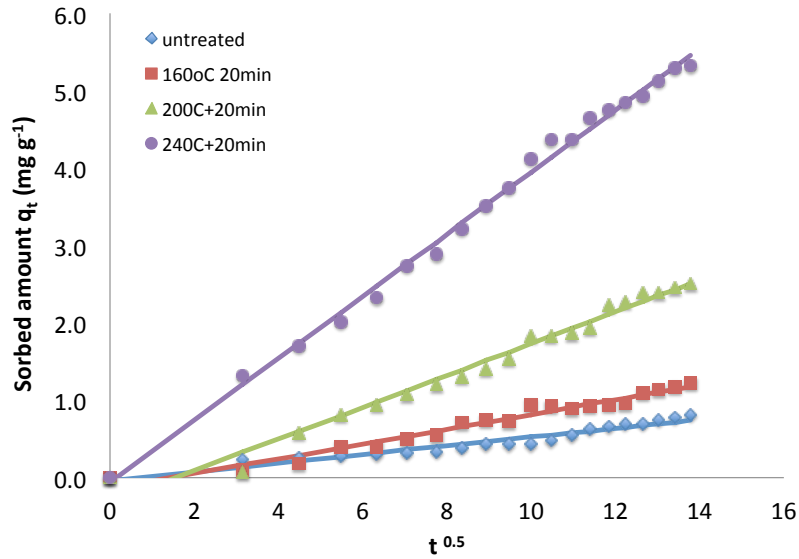
<i>Intraparticle Diffusion model</i>			
	k_p [$\text{mg (g min}^{0,5})^{-1}$]	c (mg g^{-1})	<i>SEE</i>
160°C			
-	0,0565	- 0,041	0,0570
0	0,0435	- 0,069	0,0626
10	0,0645	- 0,001	0,0543
20	0,0955	- 0,138	0,0649
30	0,0735	- 0,170	0,0803
40	0,1301	- 0,030	0,0856
50	0,1075	- 0,273	0,1260
200°C			
0	0,1434	- 0,287	0,1175
10	0,1777	- 0,212	0,0778
20	0,2054	- 0,325	0,1213
30	0,2438	- 0,261	0,1023
40	0,2357	- 0,051	0,0683
50	0,2280	- 0,177	0,0915
240°C			
0	0,2371	- 0,122	0,1367
10	0,3494	- 0,194	0,1068
20	0,4010	- 0,065	0,1119
30	0,2538	- 0,207	0,1131
40	0,4280	- 0,194	0,1566
50	0,3736	- 0,146	0,0985



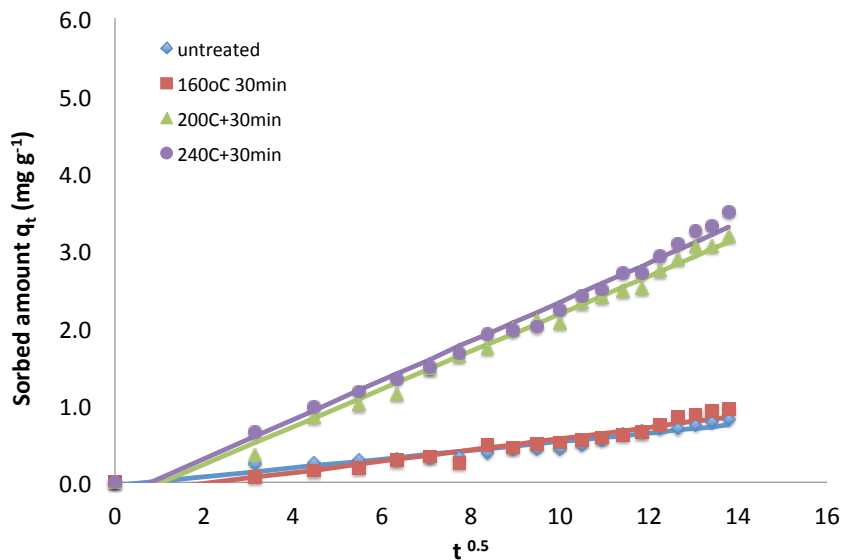
Σχήμα 6.55: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 0 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



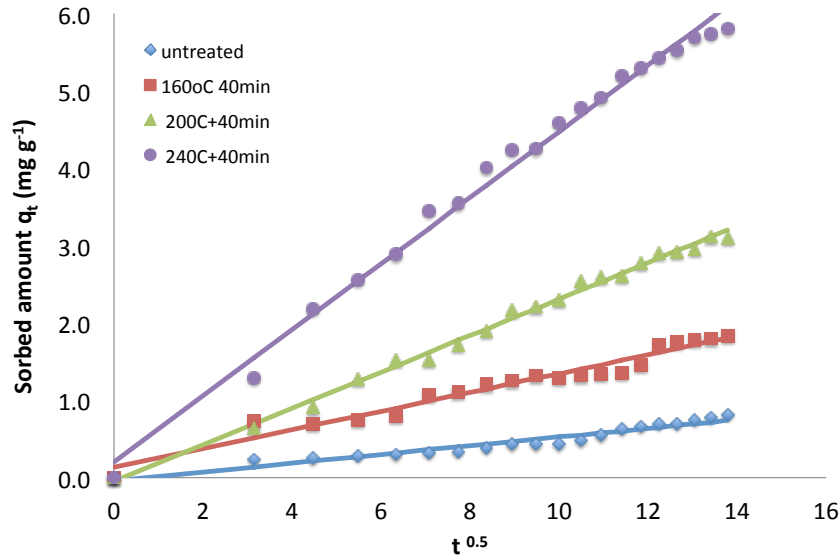
Σχήμα 6.56: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 10 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



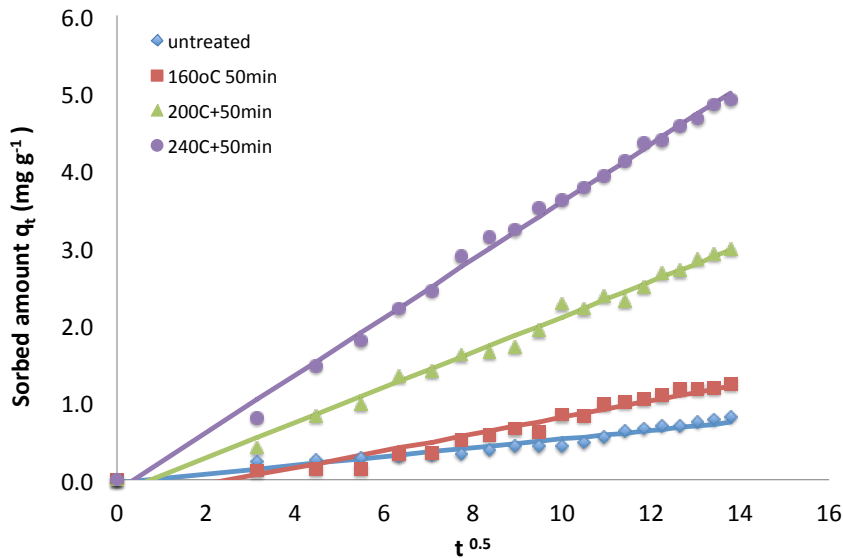
Σχήμα 6.57: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 20 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.58: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 30 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.59: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 40 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.60: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 50 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

Από τα Σχήματα 6.55 έως 6.60 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι κλίσεις των καμπύλων για τα αυτουδρολυμένα υλικά είναι πιο απότομες από ότι για το απροκατεργαστο. Εντονότερη κλίση παρατηρούμε στην θερμοκρασία 240°C. Άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα αυτουδρολυμένα υλικά έχουν την ικανότητα να προσροφούν πιο γρήγορα.

Όλες οι τιμές του σφάλματος *SEE* για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης βρέθηκαν κάπως χαμηλότερες από αυτές της κινητικής πρώτης τάξης *Lagergren* και *Inta-particle diffusion model* υποδεικνύοντας έτσι την οριακά υψηλότερη καταλληλότητα της κινητικής δευτέρας τάξης στην προσρόφιση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι πεύκου αυτουδρολυμένο.

6.5.3 Υλικό Προκατεργασμένο με Οργανικό Διαλύτη

Παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα της επεξεργασίας του πριονιδιού ερυθρελάτης (spruce) με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min.

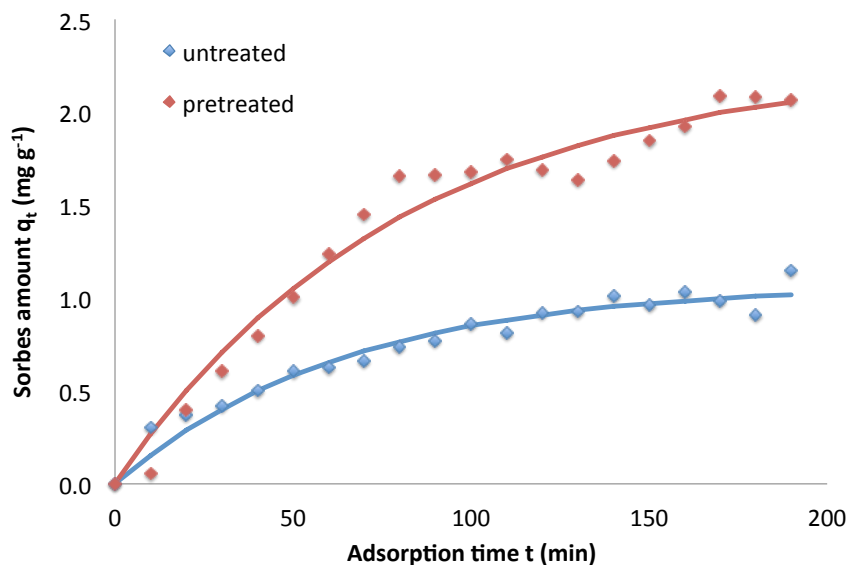
Πιο συγκεκριμένα στους Πίνακες 6.33, 6.34 και 6.35 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα και των τριών μοντέλων κινητικής για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε όλες τις θερμοκρασίες και τους χρόνους προκατεργασίας. Επίσης και στα τρία παραπάνω μοντέλα ισόθερμων έχει υπολογιστεί το Standard Error of Estimation (*SEE*) και παρατίθεται στους αντίστοιχους πίνακες.

Η κινητική προσρόφισης πρώτης τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.25 σε σχέση με τον χρόνο προθέρμανσης. Οι χρόνοι προθέρμανσης είναι 42, 52, 64 και 72 λεπτά για θερμοκρασίες προκατεργασίας 160, 180, 200 και 220°C αντίστοιχα. Η προσρόφιση βελτιώθηκε σημαντικά για προθέρμανση στους 200°C και 220°C ενώ το αποτέλεσμα στους 160°C ήταν αμελητέο.

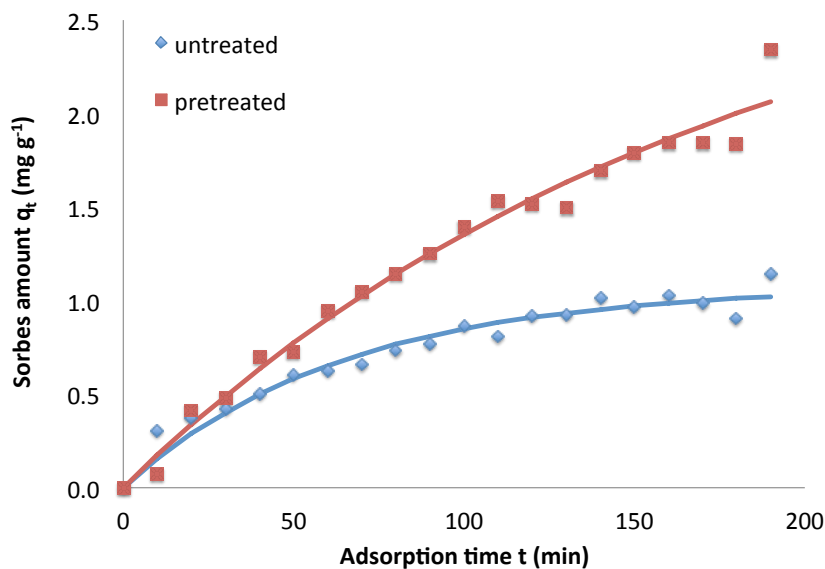
Πίνακας 6.33: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

<i>Lagergren model</i>				
Temperature <i>T_p</i> (°C)	Time <i>t_p</i> (min)	<i>k_l</i> (min ⁻¹)	<i>q</i> (mg g ⁻¹)	<i>SEE</i>
-	-	0,0156	1,08	0,0645
160	0	0,0029	2,93	0,1168
180	0	0,0183	1,13	0,0671
200	0	0,0079	1,87	0,0679
220	0	0,0125	2,27	0,1162
160	50	0,0198	1,13	0,0850
180	50	0,0106	2,16	0,1648
200	50	0,0057	3,12	0,0961
220	50	0,0127	1,80	0,1836

Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά *k* του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* σύμφωνα με τον Πίνακα 6.33 δίνουν τιμές από 0,0029 - 0,0198 min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0645 - 0,1836. Στα Σχήματα 6.61 και 6.62 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες υπολογισμένες σύμφωνα με την εξίσωση του *Lagergren*., για το εξασθενές χρώμιο για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης στους 220°C για 0 λεπτά (Σχήμα 6.61) και στους 220°C για 50 λεπτά (Σχήμα 6.62). Παρατηρούμε ότι η ποσότητα που προσροφήθηκε διπλασιάστηκε με την χρήση του προκατεργασμένου υλικού και στα δύο σχήματα.



Σχήμα 6.61: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 0 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



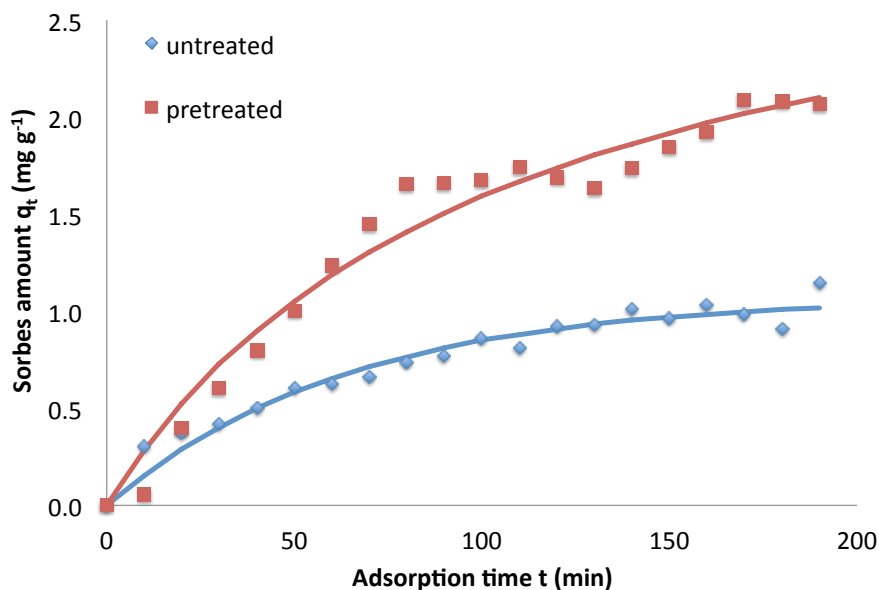
Σχήμα 6.62: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 50 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

Πίνακας 6.34: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

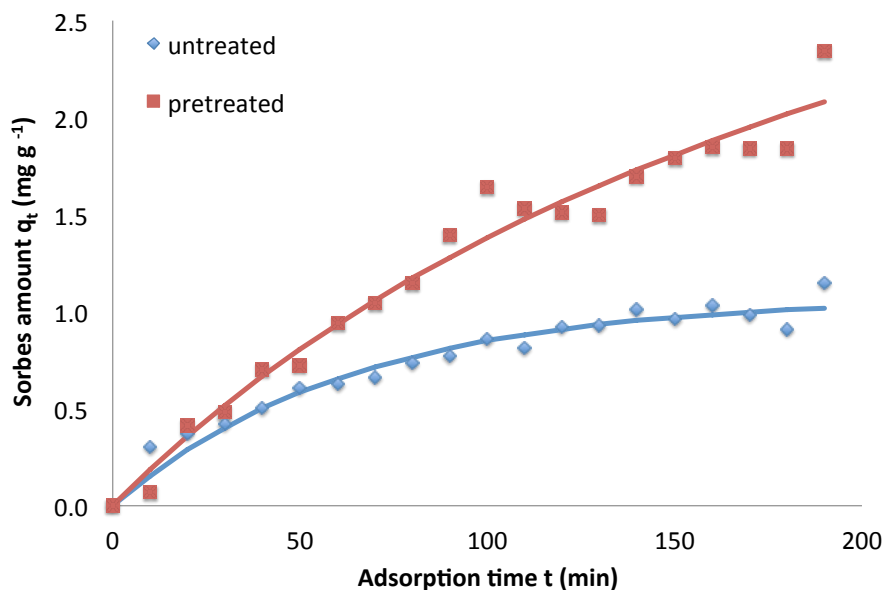
<i>Pseudo-second-order model</i>				
Temperature <i>T_p</i> (°C)	Time <i>t_p</i> (min)	<i>k₂</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>q</i> (mg g ⁻¹)	<i>SEE</i>
-	-	0,0104	1,41	0,0582
160	0	0,0004	4,97	0,1164
180	0	0,0118	1,46	0,0651
200	0	0,0019	2,86	0,0654
220	0	0,0029	3,26	0,1238
160	50	0,0146	1,42	0,0689
180	50	0,0024	3,21	0,1673
200	50	0,0009	4,76	0,1190
220	50	0,0035	2,64	0,1729

Στον Πίνακα 6.34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης δευτέρας τάξης για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο με διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης. Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά *k₂* του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης δίνουν τιμές από 0,0004 - 0,0146 gm⁻¹min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0582 - 0,1729. Οι τιμές του *SEE* βρέθηκαν και πάλι χαμηλές υποδεικνύοντας την εφαρμοστικότητα της κινητικής εξίσωσης δευτέρας τάξης στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι ερυθρελάτης.

Επιπλέον βλέπουμε στα Σχήματα 6.63 και 6.64 τις θεωρητικές καμπύλες που έχουν προκύψει από τον υπολογισμό του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι πεύκου στους 220°C για 0 λεπτά στο σχήμα 6.64 και για 50 λεπτά στο Σχήμα 6.65.



Σχήμα 6.63: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 0 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.64: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 50 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

Πίνακας 6.35: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του *Intra-particle diffusion model* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

<i>Intra-particle diffusion model</i>				
Temperature T_p (°C)	Time t_p (min)	k_p (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	c (mg g ⁻¹)	SEE
-	-	0,0769	0,032	0,0512
160	0	0,0970	-0,182	0,1342
180	0	0,0847	0,035	0,0834
200	0	0,1164	-0,183	0,1254
220	0	0,1737	-0,196	0,1643
160	50	0,0826	-0,083	0,0647
180	50	0,1541	-0,187	0,1861
200	50	0,1702	-0,323	0,1475
220	50	0,1360	-0,128	0,1685

Αντίστοιχα στον Πίνακα 6.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του *Intra-particle diffusion model* για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο με διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης. Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά k_p του *Intra-particle diffusion model* δίνουν τιμές από 0,077 - 0,174 mg (g min^{0,5})⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0512 - 0,1861.

Όλες οι τιμές του σφάλματος *SEE* για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης βρέθηκαν κάπως χαμηλότερες από αυτές της κινητικής πρώτης τάξης *Lagergren* και *Intra-particle diffusion model* υποδεικνύοντας πάλι την οριακά υψηλότερη καταλληλότητα της κινητικής δευτέρας τάξης στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι ερυθρελάτης προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη.

6.5.4 Υλικά Προκατεργασμένα με Οργανικό Διαλύτη Καταλυόμενα από Οξύ

Παρατίθενται παρακάτω συγκεντρωτικοί πίνακες και διαγράμματα με τις τιμές των κινητικών μοντέλων πρώτης *Lagergren*, και δευτέρας τάξης καθώς επίσης και του *Intra-particle diffusion kinetic model* του πριονιδιού ερυθρελάτης (spruce) με διάλυμα 50% διαθυλενογλυκόλη και 50% νερό, καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 160°C, 180°C, 200°C και 220°C, και για δύο χρόνους προκατεργασίας 0 και 50 min.

Πιο συγκεκριμένα στους Πίνακες 6.36, 6.37 και 6.38 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα και των τριών μοντέλων κινητικής για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε όλες τις θερμοκρασίες και τους χρόνους προκατεργασίας στην μη γραμμική μορφή τους. Επίσης και στα τρία παραπάνω μοντέλα ισόθερμων έχει υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (Standard Error of Estimation, *SEE*) και παρατίθεται στους αντίστοιχους πίνακες

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ξανά ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων της κινητικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε για το Cr(VI) σε *pH* ίσο με 2 και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 7,7 mg L⁻¹. Κάθε 10 λεπτά πραγματοποιούνταν δειγματοληψία. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 20 μετρήσεις ανά πείραμα, οπότε ο συνολικός χρόνος του πειράματος ήταν 190 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος ήταν V = 1L, η μάζα του προσροφητικού υλικού κυμαινόταν από 1 g.

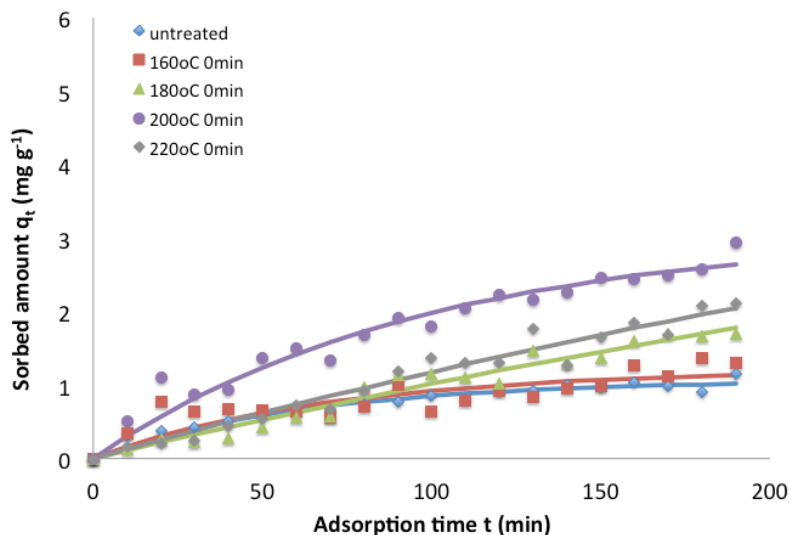
Η κινητική προσρόφησης πρώτης τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.65 και 6.66 σε σχέση με τον χρόνο προθέρμανσης. Οι χρόνοι προθέρμανσης είναι 42, 52, 64, και 70 λεπτά για θερμοκρασίες προκατεργασίας 160, 180, 200 και 220°C αντίστοιχα. Η προσρόφηση βελτιώθηκε σημαντικά για προθέρμανση στους 220°C.

Πίνακας 6.36: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* για αποκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

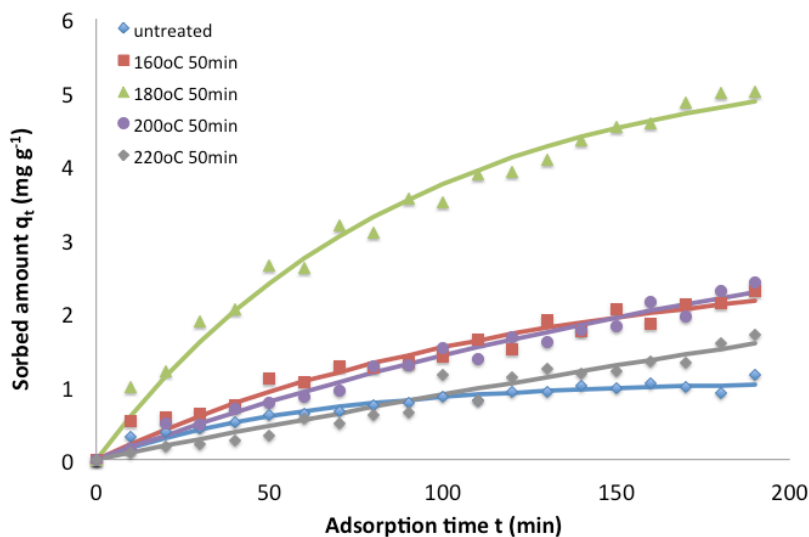
<i>Lagergren model</i>					
Temperat ure T _p (°C)	Time t _p (min)	H ₂ SO ₄ (N)	k ₁ (min ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	SEE
-	-	-	0,0156	1,08	0,0645
160	0	0,045	0,0145	1,21	0,1957
180	0	0,045	0,0018	6,05	0,1210
200	0	0,045	0,0104	3,07	0,1790
220	0	0,045	0,0020	6,44	0,1389
160	50	0,045	0,0082	2,72	0,1333
180	50	0,045	0,0115	5,49	0,1824
200	50	0,045	0,0042	4,13	0,1044
220	50	0,045	0,0014	6,72	0,1177

Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά k₁ του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* σύμφωνα με τον Πίνακα 6.36 δίνουν τιμές από 0,0014 - 0,0156 min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0645-0,1957. Όλες οι τιμές του *SEE* βρέθηκαν χαμηλές υποδεικνύοντας την υψηλή εφαρμοστικότητα της κινητικής εξίσωσης πρώτης τάξης *Lagergren* στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι ερυθρελάτης προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ.

Αντίστοιχα στα Σχήματα 6.65 και 6.66 βλέπουμε τις θεωρητικές καμπύλες που έχουν προκύψει από τον υπολογισμό του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης *Lagergren* για αποκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης σε όλες τις θερμοκρασίες και χρόνους προκατεργασίας.



Σχήμα 6.65: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

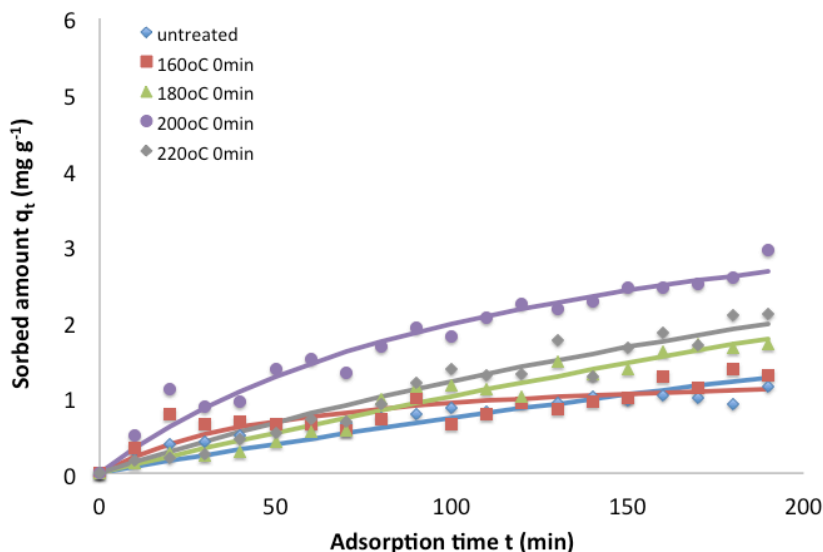


Σχήμα 6.66: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

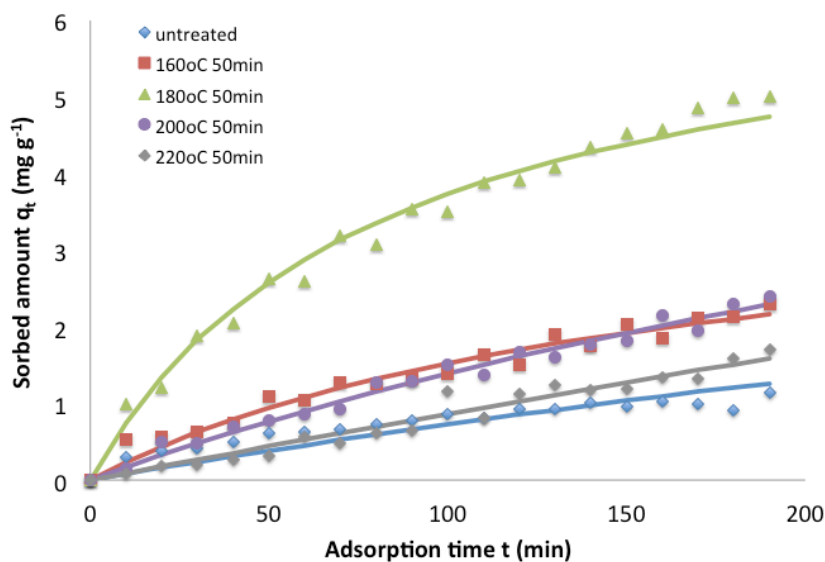
Πίνακας 6.37: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

<i>Pseudo-second-order model</i>					
Temperature <i>T_p</i> (°C)	Time <i>t_p</i> (min)	H ₂ SO ₄ (N)	<i>k₂</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>q</i> (mg g ⁻¹)	<i>SEE</i>
-	-	-	0,0104	1,41	0,0582
160	0	0,045	0,0130	1,42	0,1823
180	0	0,045	0,0001	10,90	0,1212
200	0	0,045	0,0019	4,34	0,1679
220	0	0,045	0,0004	6,44	0,1516
160	50	0,045	0,0015	4,03	0,1273
180	50	0,045	0,0018	6,75	0,1886
200	50	0,045	0,0003	8,04	0,1018
220	50	0,045	0,0002	24,40	0,1137

Στον Πίνακα 6.37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης δευτέρας τάξης για τα παραπάνω υλικά. Οι εκτιμήσεις της μη γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης για την σταθερά *k₂* του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης δίνουν τιμές από 0,0002 - 0,0130 g mg⁻¹min⁻¹ και το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* ήταν 0,0582 - 0,1886. Πάλι υπάρχουν διαγραμματικά οι θεωρητικές καμπύλες που έχουν προκύψει αυτή την φορά από τον υπολογισμό του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης σε όλες τις θερμοκρασίες και χρόνους προκατεργασίας στα Σχήματα 6.67 και 6.68.



Σχήμα 6.67: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

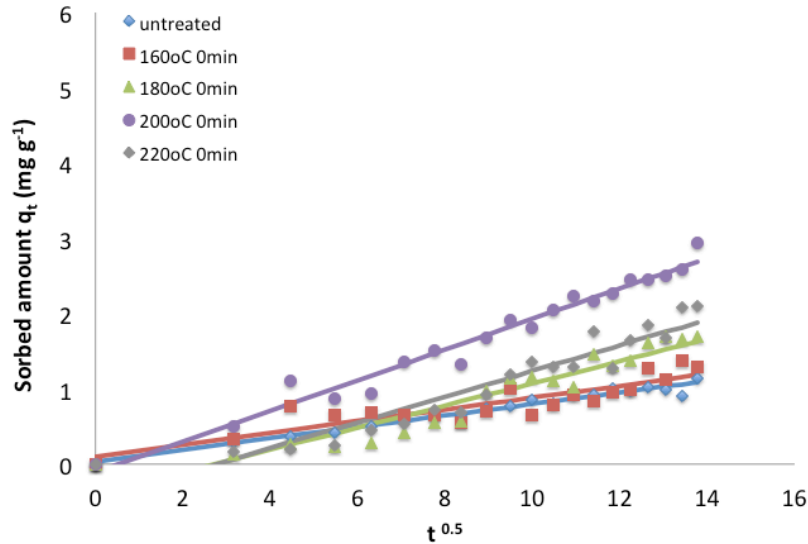


Σχήμα 6.68: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

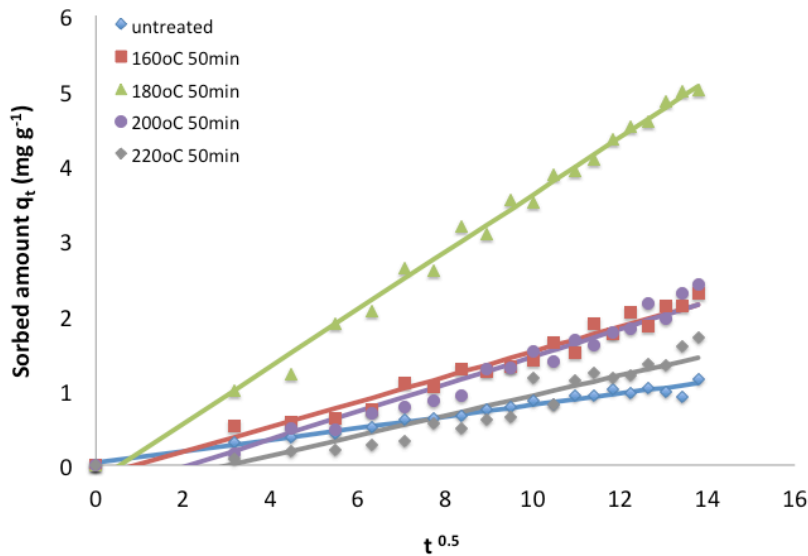
Πίνακας 6.38: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του *Intra-particle diffusion model* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 0 και 50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, C₀=7,7 mg L⁻¹ Cr(VI), m/V= 1 g L⁻¹, pH=2)

<i>Intra-particle diffusion model</i>					
Temperature <i>T_p</i> (°C)	Time <i>t_p</i> (min)	H ₂ SO ₄ (N)	<i>k_p</i> (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	<i>c</i> (mg g ⁻¹)	<i>SEE</i>
-	-	-	0,0769	0,032	0,0512
160	0	0,045	0,0786	0,099	0,1524
180	0	0,045	0,1473	-0,401	0,1805
200	0	0,045	0,2030	-0,103	0,1414
220	0	0,045	0,1709	-0,473	0,2113
160	50	0,045	0,1662	-0,150	0,1218
180	50	0,045	0,3821	-0,213	0,1330
200	50	0,045	0,1837	-0,388	0,1658
220	50	0,045	0,1334	-0,407	0,1849

Αντίστοιχα στον Πίνακα 6.38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του *Intra-particle diffusion model* για απροκατεργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης. Το εύρος των τιμών του σφάλματος *SEE* είναι από 0,0512 έως 0,2113. Οι τιμές του *SEE* βρέθηκαν και πάλι χαμηλές. Στο Σχήμα 6.69 είναι εμφανέστατο ότι η κλίση της καμπύλης για το προκατεργασμένο υλικό μας στους 200°C για 0 λεπτά είναι πιο απότομη από ότι των άλλων υλικών. Αυτό ερμηνεύει ότι το υλικό αυτό προσροφά πιο γρήγορα από ότι τα υπόλοιπα. Αντίστοιχα στο Σχήμα 6.70 σύμφωνα πάλι με την κλίση της καμπύλης το υλικό που έχει γρηγορότερη προσροφητική ικανότητα είναι στους 180°C για 50 λεπτά προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O και με 0,045N H₂SO₄.



Σχήμα 6.69: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονίδι ερυθρελάτης συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)



Σχήμα 6.70: Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονίδι ερυθρελάτης συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

Αυτό που παρατηρούμε τόσο από τους πίνακες και τα σχήματα και των τριών μοντέλων που παρατέθηκαν παραπάνω είναι ότι οι προκατεργασίες με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη με οξύ στους 200°C για 0 λεπτά και στους 180°C για 50 λεπτά έχουν την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Οι τιμές του σφάλματος *SEE* για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης βρέθηκαν κάπως χαμηλότερες από αυτές της κινητικής πρώτης τάξης *Lagergren* και *Intra-particle diffusion model* υποδεικνύοντας την οριακά υψηλότερη καταλληλότητα της κινητικής δευτέρας τάξης στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι ερυθρελάτης προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη με οξύ.

6.6 Στήλες Προσρόφησης

Τα πειράματα στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε στήλη διαμέτρου 15 x 2.5 cm. Το ύψος της στήλης ήταν 15 cm. Το ποσό του προσροφητικού υλικού ήταν περίπου 20 g. Η παροχή ήταν ρυθμισμένη από 10 20 και 40 mL min⁻¹ χρησιμοποιούταν αντλία HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. Η διεξαγωγή των πειραμάτων στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25°C.

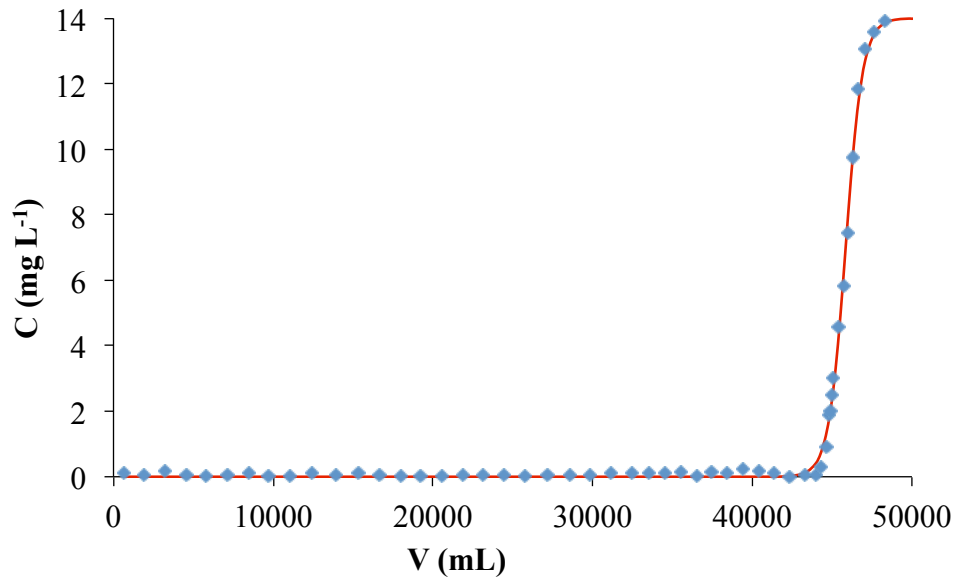
Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για MB ήταν 14 και 190 mg L⁻¹ και το pH ίσο με 8.

Αντίστοιχα Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για Cr(VI) ήταν περίπου 75 mg L⁻¹ και το pH του διαλύματος ήταν ίσο με 2.

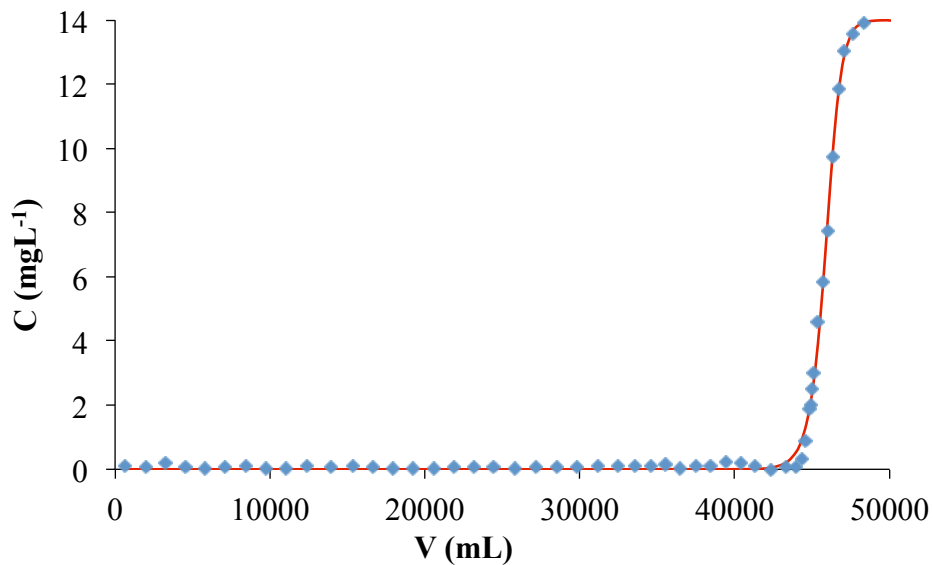
Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Cr(VI) αλλά και του MB στην εκροή, τα δείγματα εκροής εκλαμβάνονταν ανά 100 mL.

Τα κύρια μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήσα για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων από τα πειράματα στις στήλες ήταν κυρίως το μοντέλο του *Bohart-Adams* που είναι και το πιο σύνηθες σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το μοντέλο του *Clark* και το μοντέλο *Modified Dose-Response* που είναι σχετικά πρόσφατο και παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων στις στήλες για το εξασθενές χρώμιο προσαρμόζονται πολύ καλά σε αυτό το μοντέλο. Όλα τα μοντέλα που προανέφερα παρουσιάζονται στην μη γραμμική τους μορφή για τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε στήλες.

Αναλυτικά παραθέτω σχήματα τόσο για την χρωστική Methylene Blue όσο και για το εξασθενές χρώμιο για τα απροκατέργαστα υλικά πριονίδι πεύκου και πριονίδι ερυθρελάτης καθώς επίσης για τα προκατεργασμένα υλικά αντίστοιχα.

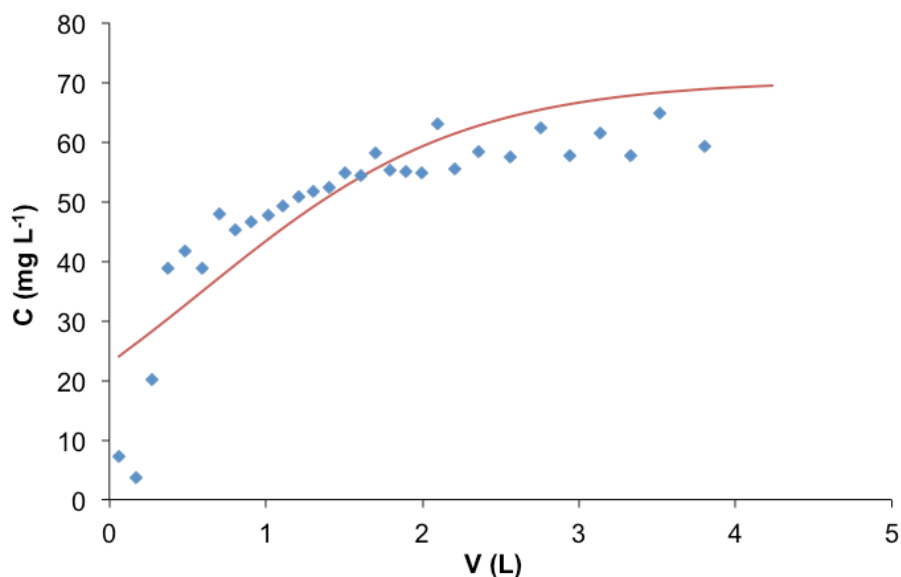


Σχήμα 6.71: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm^2 , $Q=10$ mL min^{-1} , $m=22$ g, $C_i=14$ mg L^{-1} , $pH=8$)

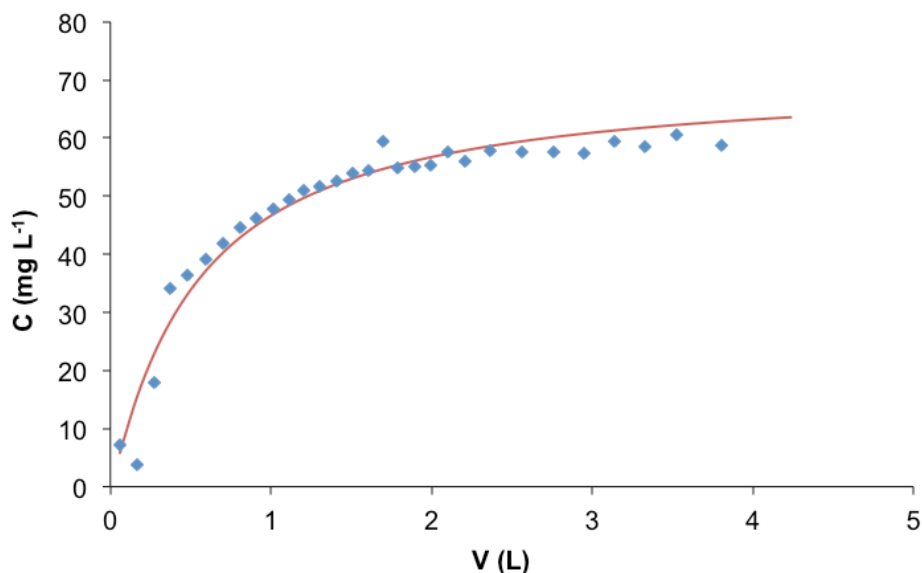


Σχήμα 6.72: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Clark* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm^2 , $Q=10$ mL min^{-1} , $m=22$ g, $C_i=14$ mg L^{-1} , $pH=8$)

Στα Σχήματα 6.71 και 6.72 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του MB για απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου. Τα πειράματα έγιναν με παροχή ίση με 10 mL min^{-1} , η μάζα του υλικού ήταν 22 g και η συγκέντρωση της χρωστικής Methylene Blue είναι ίση με 14 mg L^{-1} . Στο πρώτο σχήμα παρουσιάζεται το μοντέλο του *Bohart-Adams* και στο δεύτερο σχήμα το μοντέλο του Clark. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου *Bohart -Adams* έχουμε $N=8722 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00134 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=0,194$ ενώ σύμφωνα με το μοντέλο του Clark έχουμε $N=8781 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00159 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=0,201$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο *Bohart-Adams* προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα από ότι το μοντέλο του Clark για την χρωστική Methylene Blue.

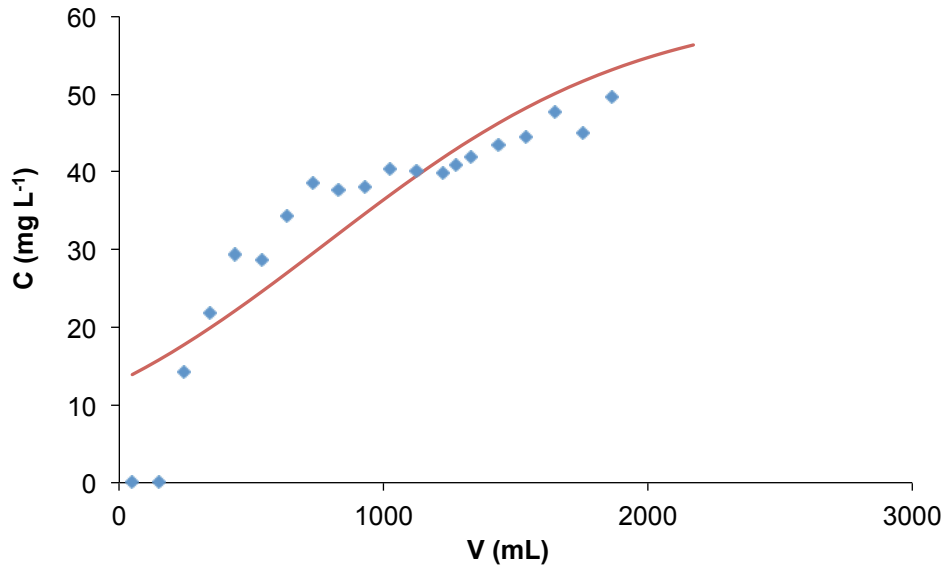


Σχήμα 6.73: Καμπύλες του Cr(VI) για $C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ συναρτήσει του $V \text{ (mL)}$ σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=24 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=2$)

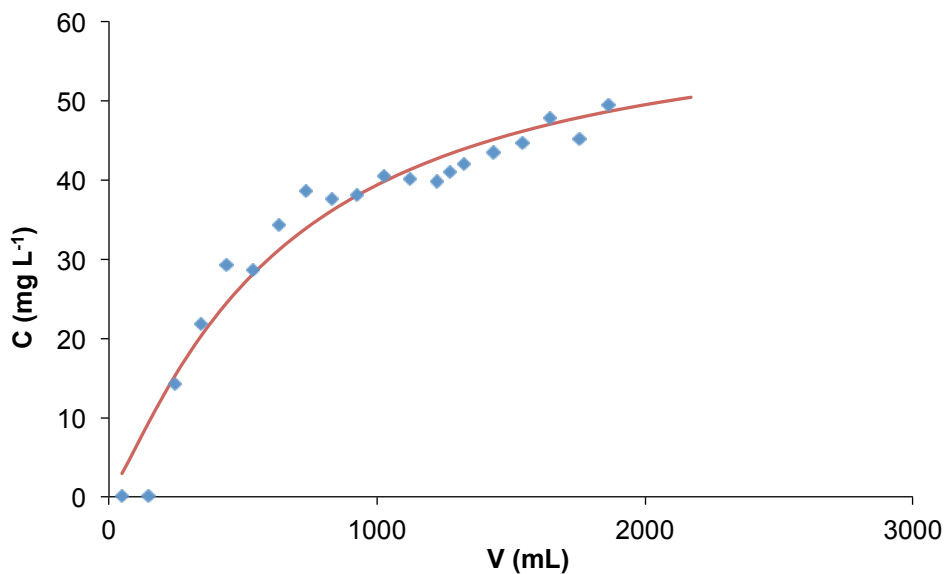


Σχήμα 6.74: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=24$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$)

Στα Σχήματα 6.73, και 6.74 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του Cr(VI) για απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου. Τα πειράματα έγιναν με παροχή ίση με 10 mL min⁻¹, η μάζα του υλικού ήταν 24 g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 70 mg L⁻¹. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου *Bohart –Adams* (Σχήμα 6.73) έχουμε $N=577$ mg L⁻¹, $K=0,00018$ L mg⁻¹ min⁻¹ και $SEE=7,82$, σύμφωνα με το μοντέλο του *Clark* έχουμε $N=691$ mg L⁻¹, $K=0,00018$ L mg⁻¹ min⁻¹, $n=2.11$ και $SEE=7,88$ ενώ για το μοντέλο *Modified Dose-Response* (Σχήμα 6.74) έχουμε $a_{mdr}=1,0223$ $b_{mdr}=0.535$, $q_0=3,137$ mg g⁻¹, $SEE=3,34$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο *Modified Dose-Response* προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα από ότι τα άλλα δυο μοντέλα για το εξασθενές χρώμιο.



Σχήμα 6.75: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για αποκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$)



Σχήμα 6.76: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose Response* για αποκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$)

Στα παραπάνω Σχήματα 6.75 και 6.76 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του Cr(VI) για απροκατεργαστο πριονίδι ερυθρελάτης . Τα πειράματα έγιναν με παροχή 10 mL min^{-1} , η μάζα του υλικού ήταν 20g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 70 mg L^{-1} . Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου *Bohart –Adams* (Σχήμα 6.75) έχουμε $N=660 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00032 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=6,69$ ενώ για το μοντέλο *Modified Dose-Response* (Σχήμα 6.76) έχουμε $a_{mdr}=1,195$, $b_{mdr}=0.626$, $q_0=3,867 \text{ mg g}^{-1}$, $SEE=3,25$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο *Modified Dose-Response* προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα για το εξασθενές χρώμιο.

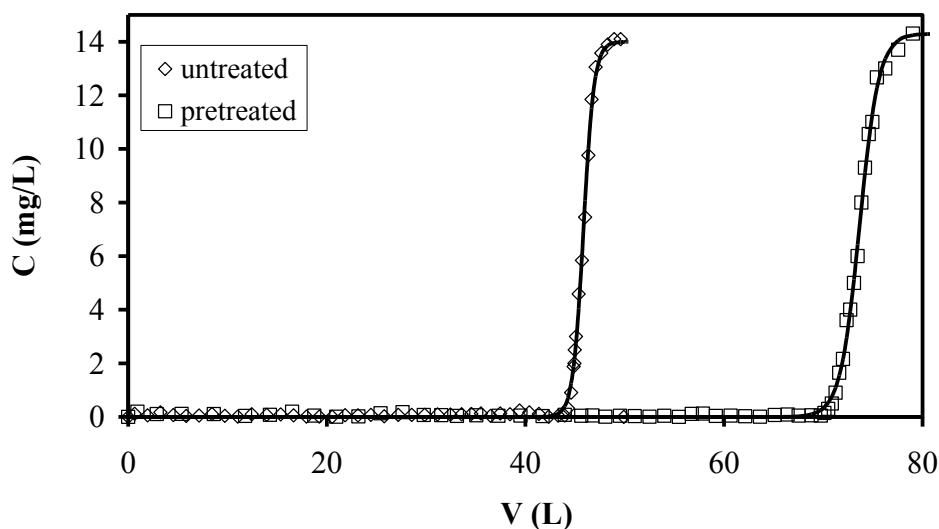
Πίνακας 6.39: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων *Bohart- Adams* και *Clark* του απροκατεργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση MB (Συνθήκες αυτουδρόλυσης: 240°C , ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 λεπτά)

	C_i (mg L^{-1})	Q (mg g^{-1})	n	N (mg L^{-1})	K ($\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	SEE
Απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου						
Bohart- Adams	192	46		8046	0,00050	7,58
Bohart- Adams	14	10		8722	0,00134	0,194
Clark	192	46	2.500	8723	0,00058	8,75
Clark	14	10	2.500	8781	0,00159	0,201
Αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου						
Bohart- Adams	192	46		14157	0,00034	7,13
Bohart- Adams	14	10		14313	0,00072	0.179
Clark	192	46	2.582	15132	0,00042	8,47
Clark	14	10	2.582	14429	0,00087	0,217

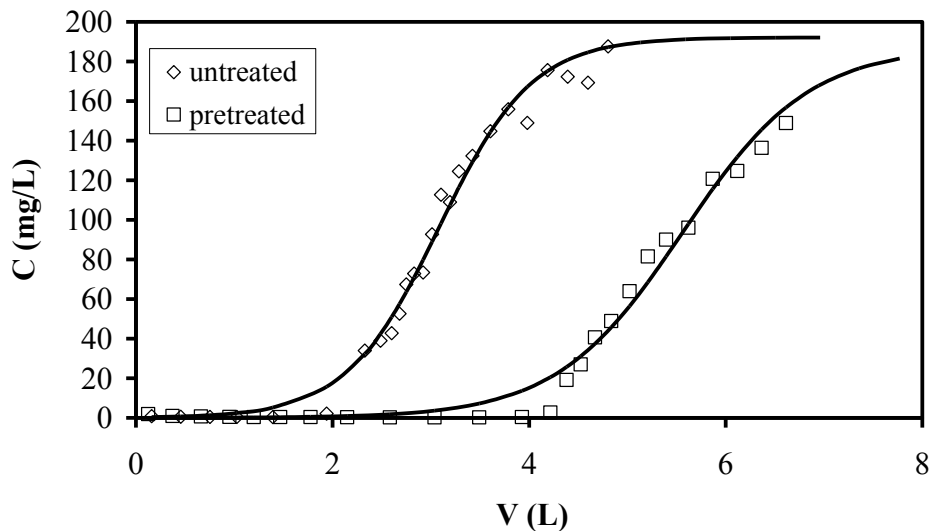
Στον Πίνακα 6.39 παρατηρούμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart-Adams* και του *Clark* για μη γραμμική ανάλυση, για την απομάκρυνση χρωστικής ουσίας Methylene Blue με την χρήσης απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου στους 240°C, για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 40 λεπτά. Αναλυτικά βλέπουμε ότι τα πειράματα έχουν γίνει σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και παροχές.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* επαληθεύουν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τα Σχήματα 6.77 και 6.78.

Είναι προφανές και από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από τα Σχήματα 6.77 και 6.78 ότι η προκατεργασία που έχει υποστεί το υλικό μας βελτιώνει τη προσροφητική του ικανότητα. Αυτό μπορούμε να το παρατηρήσουμε και από τα δύο μαθηματικά μοντέλα που αναλύουμε αν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του απροκατεργαστου και του προκατεργασμένου υλικού. Για παράδειγμα το N ισούται με 8046 για το απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου ενώ για το αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά στις ίδιες συνθήκες το N ισούται με 14157.



Σχήμα 6.77: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσεϊ του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm^2 , $Q=10$ mL min^{-1} , $m=22$ g, $C_i=14$ mg L^{-1} , $pH=8$)



Σχήμα 6.78: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσεως του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm^2 , $Q=46$ mL min^{-1} , $m=22$ g, $C_i=192$ mg L^{-1} , $\text{pH}=8$)

Επιπλέον οι τιμές του *SEE* του τυπικού σφάλματος εκτίμησης δίνονται στον Πίνακα 6.39. Σύμφωνα με αυτές η προσαρμοστικότητα του μοντέλου *Bohart-Adams* στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο *Clark* για την χρωστική Methylene Blue. Πρέπει να επισημάνουμε ότι παράμετρος n στο μοντέλο *Clark* δίνεται από την ισόθερμη του *Freundlich* που έχει παρουσιαστεί προηγούμενα.

Στους Πίνακες 6.40 και 6.41 βλέπουμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart-Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) . Οι συνθήκες προκατεργασία του αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου είναι 160 , 200 και 240°C και οι ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος V (L) του εξασθενούς χρωμίου ισούται με $V=Q \cdot t$ όπου Q είναι ο ρυθμός ροής του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και ισούται με 20 ml min^{-1} . Η μάζα του υλικού ήταν 20 g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 75 mg L^{-1} . Παρατηρώντας λοιπόν τον Πίνακα 6.40 βλέπουμε ότι το N για το απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου ισούται με 390 ενώ για την πιο ακραία προκατεργασία μας δηλαδή αυτουδρόλυση στους 240°C για 50 λεπτά είναι

4746, όπου είναι και το μέγιστο. Αντίστοιχα σύμφωνα με τον Πίνακα 6.41 το q_0 για το απροκατεργαστο υλικό είναι $1,30 \text{ mg g}^{-1}$ ενώ για το αυτουδρολυμένο στους 240°C για 50 λεπτά ισούται με $23,71 \text{ mg g}^{-1}$.

Το μοντέλο *Modified Dose- Response* μας δείχνει ότι το αυτουδρολυμένο υλικό στις ακραίες συνθήκες (240°C για 50 λεπτά) αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα κατά 37 φορές σε σχέση με το απροκατεργαστο υλικό. Στο Σχήμα 6.79 βλέπουμε τις θεωρητικές καμπύλες για το μοντέλο *Modified Dose-Response* και για τις τρεις θερμοκρασίες αυτουδρόλυσης αλλά μόνο για τον ακραίο ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης δηλαδή τα 50 λεπτά. Η προσαρμοστικότητα του μοντέλου *Modified Dose-Response* στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο *Bohart-Adams* για το εξασθενές χρώμιο.

Πίνακας 6.40: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου *Bohart- Adams* του απροκατεργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) ($160\text{-}240^\circ\text{C}$, 0 και 50 λεπτά)

<i>Bohart Adams model</i>				
	<i>N</i> (mg L^{-1})	<i>K</i>	<i>q₀</i> (mg g^{-1})	<i>SEE</i>
160°C				
-	390	0,00036	1,30	9,05
0	-320	0,00013	-1,24	5,94
50	715	0,00042	2,77	6,67
200°C				
0	1594	0,00015	5,86	7,46
50	2371	0,00020	7,93	5,91
240°C				
0	4067	0,00028	14,96	1,98
50	4746	0,00024	19,40	2,23

Πίνακας 6.41: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0 και 50 λεπτά)

<i>Modified Dose- Response model</i>			
	a_{mdr}	q_0 ($mg\ g^{-1}$)	<i>SEE</i>
160°C			
-	0,76	0,64	2,11
0	0,55	1,00	2,89
50	0,92	2,18	4,46
200°C			
0	0,71	4,47	4,56
50	1,25	7,21	1,97
240°C			
0	2,41	11,80	2,63
50	2,18	23,71	1,23

Στον Πίνακα 6.42 παρατηρούμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart- Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI). Οι συνθήκες προκατεργασία του πριονιδιού ερυθρελάτης είναι με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 160, 180, 200 και 220°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά. Τα πειράματα έγιναν με παροχή 20 mL min⁻¹, η μάζα του υλικού ήταν 20 g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 75 mg L⁻¹.

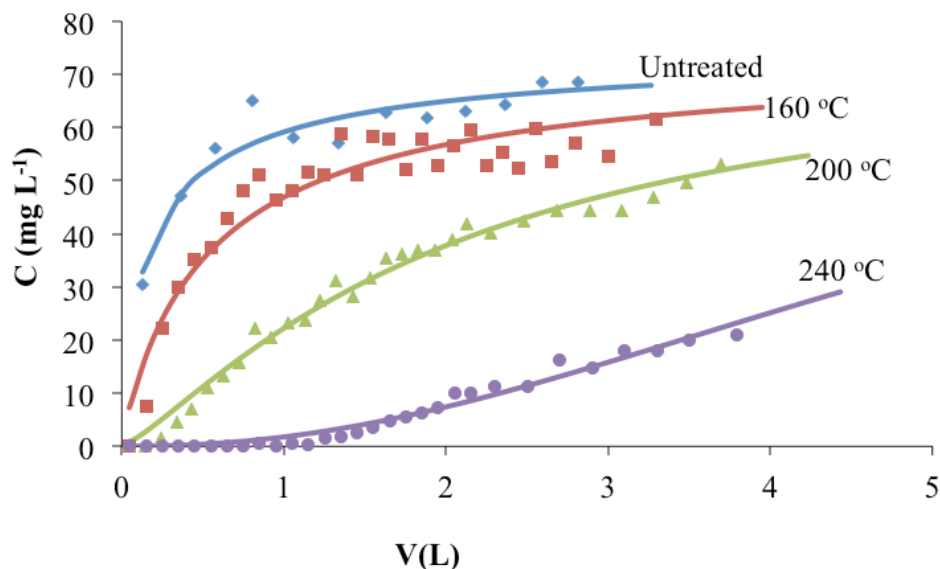
Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.42 βλέπουμε ότι το N για το απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης ισούται με 101 ενώ για το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά είναι 2092, όπου είναι και το μέγιστο, ενώ για την ακραία μας προκατεργασία δηλαδή 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους

220°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά η τιμή του N μειώνεται και είναι ίση με 521.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι το q_0 για το απροκατεργαστο υλικό είναι 0,47 mg g⁻¹ ενώ για το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά ισούται με 35,65 mg g⁻¹, ενώ πάλι στην ακραία προκατεργασία μειώνεται με τιμή 1,85 mg g⁻¹.

Πίνακας 6.42: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων *Bohart- Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου προιονιδίου ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, 160-220°C, 50 λεπτά)

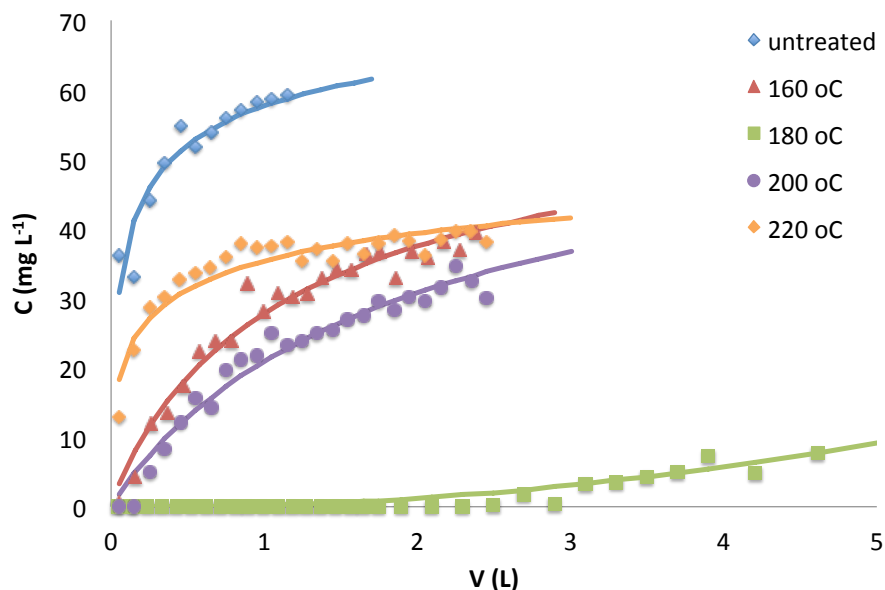
	Untreated	160°C,50min	180°C,50min	200°C,50min	220°C,50min
<i>Bohart-Adams model</i>					
N (mg L ⁻¹)	338	1217	2092	1708	521
K _L (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00055	0,00031	0,00025	0,00031	0,00014
SEE	10,955	5,012	31,282	4,404	4,202
<i>Modified Dose-Response model</i>					
q ₀ (mg g ⁻¹)	0,531	4,680	35,653	7,751	1,852
a _{mdr}	0,474	0,915	2,357	0,952	0,385
SEE	3,388	2,096	1,292	1,962	2,132



Σχήμα 6.79: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 160, 200 και 240°C για 50 λεπτά προιονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=20$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=75$ mg L⁻¹, $pH=2$)

Το μοντέλο *Modified Dose-Response* μας δείχνει ότι το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα κατά 75 φορές σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό, ενώ στην ακραία προκατεργασία δηλαδή στους 220°C για 50 λεπτά η προσροφητική ικανότητα του υλικού είναι μεγαλύτερη από ότι του απροκατεργαστου αλλά όχι η βέλτιστη όπως και περιμέναμε.

Στο Σχήμα 6.80 βλέπουμε τις θεωρητικές καμπύλες για το μοντέλο *Modified Dose-Response* και για τις τέσσερις θερμοκρασίες του προκατεργασμένου προιονιδίου ερυθρελάτης με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο με οξύ. Η προσαρμοστικότητα του μοντέλου *Modified Dose-Response* στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο *Bohart-Adams* για το εξασθενές χρώμιο.



Σχήμα 6.80: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm^2 , $Q=20$ mL min^{-1} , $m=20$ g, $C_i=75$ mg L^{-1} , $pH=2$)

Το κορεσμένο σε εξασθενές χρώμιο προσροφητικό υλικό δεν είναι ασφαλές ως προς την απόρριψή του στο περιβάλλον εξαιτίας της τοξικότητάς του. Η επαναχρησιμοποίηση του προσροφητικού υλικού είναι σημαντική ώστε να μειωθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση από την απόρριψη του. Η εκρόφιση του εξασθενούς χρωμίου από κορεσμένο σε εξασθενές χρωμιο απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Η αποτελεσματικότητα της εκρόφισης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Αποτελεσματικότητα εκρόφισης} = [\% \text{ εκροφηθέν Cr(VI)} / \text{προσροφηθέν Cr(VI)}] \cdot 100$$

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν ήταν 23,3 - 48,48 % εκρόφιση Cr(VI) για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου και 5,8 - 17,6 % εκρόφιση Cr(VI) για αυτουδρολυμένο

πριονίδι πεύκου με pH ίσο με 7,8. Οι χαμηλές τιμές εκρόφησης περιορίζουν την καταλληλότητα επαναχρησιμοποίησης του προκατεργασμένου υλικού.

Αφετέρου, οι Singh et al. (2009) αναφέρουν ότι η εκρόφηση του Cr(VI) διευκολύνεται από την αύξηση του pH του διαλύματος. Επιπλέον, οι Gupta and Babu, (2009) χρησιμοποίησαν όξινα και βασικά διαλύματα για να επιτύχουν εκρόφηση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%. Στην περίπτωση αυτή το προσροφητικό υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Κεφάλαιο 7

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα της σύνθεσης καινοτόμου προσροφητικού υλικού ως υποκατάστατο του ενεργού άνθρακα (εμπορίου) σε βιομηχανική κλίμακα.

Από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά τα οποία αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία επιλέχθηκαν να μελετηθούν πειραματικά στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας το πριονίδι πεύκου (Scots Pine, *Pinus Syivestris* L.) και το πριονίδι ερυθρελάτης (Norway Spruce Pine, *Picea Abies* L.), τα οποία απαντώνται ευρέως στον ελλαδικό χώρο ως παραπροϊόντα της βιομηχανίας επεξεργασίας ξύλου.

Μετά από επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας και την εκπόνηση προκαταρκτικών πειραμάτων επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι εξής προκατεργασίες (i) αυτουδρόλυση (autohydrolysis) (ii) επεξεργασία με διάλυμα 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό, αυτοκαταλυόμενη (auto-catalyzed organosolv) και (iii) επεξεργασία με διάλυμα 50% διαιθυλενογλυκόλη και 50% νερό καταλυόμενη από 0,045N H₂SO₄ (acid catalyzed organosolv). Οι θερμοκρασίες προκατεργασίας ήταν από 160 - 240 °C και οι ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι προκατεργασίας ήταν από 0 - 50 λεπτά. Η χρήση διαιθυλενογλυκόλης ως οργανικού διαλύτη αποτελεί πρωτοτυπία της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Η διεργασία της αυτουδρόλυσης χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους επεξεργασία διότι χρησιμοποιεί καθαρό νερό ως αντιδραστήριο. Η αποκλειστική χρήση νερού και η ανακυκλώσιμο αυτού είναι οικονομικά συμφέρουσες. Η χρήση αυτουδρολυμένου υλικού για την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά απόβλητα αποτελεί μια επιπλέον πρωτοτυπία της παρούσας έρευνας.

Πιο συγκεκριμένα με βάση τα πειράματα ισοθέρμων προσρόφησης και της εξίσωσης *Langmuir* τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν δείχνουν ότι η ικανότητα της προσρόφησης χρωστικής Methylene Blue και εξασθενούς χρωμίου από αυτουδρολυμένο πριονίδι ήταν σημαντικά βελτιωμένη κατά 132% και 156%, αντίστοιχα, σε σχέση με αυτή του απροκατέργαστου υλικού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εξίσωσης *Intra-particle diffusion model*, η ταχύτητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από αυτουδρολυμένο πριονίδι πέυκου (στις βέλτιστες συνθήκες), ήταν σημαντικά βελτιωμένη κατά 658% σε σχέση με αυτή του απροκατέργαστου υλικού.

Επιπλέον, με βάση τα πειράματα στηλών προσρόφησης και της εξίσωσης *Modified Dose-Response model*, το αυτουδρολυμένο υλικό στις βέλτιστες συνθήκες έχει αυξημένη προσροφητική ικανότητα κατά 37 φορές σε σχέση με το απροκατέργαστο.

Οι τιμές των παραμέτρων των ισόθερων, της κινητικής και των στηλών προσρόφησης των παραπάνω ρύπων σε αυτουδρολυμένο πριονίδι αυξάνονται σημαντικά με την βέλτιστη θερμοκρασία να είναι στους 240°C και τον βέλτιστο χρόνο προκατεργασίας τα 50 λεπτά

Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προκατεργασία με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O) του πριονιδιού αυξάνει σημαντικά τις προσροφητικές του ικανότητες. Η αύξηση του χρόνου προκατεργασίας επιφέρει μείωση της περιεκτικότητας του στερεού σε πολυσακχαρίτες (κυρίως ημικυτταρίνες), αύξηση της περιεκτικότητας σε λιγνίνη και αύξηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Οι παράγοντες αυτοί συντελούν στην αύξηση της προσροφητικότητας του υλικού.

Συγκεκριμένα με βάση τα πειράματα ισόθερων προσρόφησης και της εξίσωσης *Langmuir* τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν δείχνουν ότι η ικανότητα της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O) ήταν βελτιωμένη κατά 84%, σε σχέση με αυτά του απροκατέργαστου υλικού. Και σύμφωνα με την εξίσωση *Intra-particle diffusion model*, η ταχύτητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από πριονίδι προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη (στις βέλτιστες συνθήκες, 220°C-50 λεπτά) ήταν βελτιωμένη κατά 126% σε σχέση με αυτή του απροκατέργαστου υλικού.

Παρατηρήθηκε ότι η προκατεργασία με οργανικό διαλύτη και καταλύτη οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) βελτιώνει κατά 89% την προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού, σε υψηλότερο επίπεδο σε σχέση με την προκατεργασία μόνο με οργανικό διαλύτη, η οποία την βελτιώνει κατά 84%. Όσον αφορά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, η μεγαλύτερη προσροφητική

ικανότητα παρατηρήθηκε για υλικό προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη και καταλύτη οξύ, όπου η παράμετρος *Langmuir* q_m ισούται με 318,31 mg g⁻¹.

Με βάση τα πειράματα κινητικής προσρόφησης, η προκατεργασία με οργανικό διαλύτη και καταλύτη οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) στις βέλτιστες συνθήκες όπου είναι για θερμοκρασία 180°C και για χρόνου προκατεργασίας τα 50 λεπτά προσροφούσε ταχύτερα κατά 397% σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό.

Επιπροσθέτως, το μοντέλο *Modified Dose- Response* μας δείχνει ότι το προκατεργασμένο υλικό με οργανικό διαλύτη και καταλύτη οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄) στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα κατά 75 φορές σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό.

Κατά συνέπεια τα νέα υλικά που μελετήσαμε μπορούν αν γίνουν ευρέως διαθέσιμα ως εναλλακτικά του εμπορικού ενεργό άνθρακα για την απομάκρυνση τόσο χρωστικών (π.χ. Methylene Blue) όσο και βαρέων μετάλλων (π.χ. εξασθενούς χρωμίου) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Τέλος μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα όσον αφορά την αποτελεσματικότερη εκρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από το τροποποιημένο προσροφητικό υλικό ώστε να καταστεί δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του υλικού.

7.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναφορικά με την σύνθεση προσροφητικού υλικού από τροποποιημένη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα ως υποκατάστατο του ενεργού άνθρακα μπορούν να αποτελέσουν την βάση για μελλοντική έρευνα.

Ενδιαφέρον θα είχε η προκατεργασία του υλικού και με άλλους οργανικούς διαλύτες όπως βουτανόλη, μεθανόλη, αιθανόλη έτσι ώστε να γίνει μια σύγκριση που θα μας δείξει ποιός οργανικός διαλύτης είναι ο πλέον κατάλληλος για την απομάκρυνση χρωστικών, βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της προαναφερθείσας τροποποιημένης βιομάζας σε μεγάλη κλίμακα (scale up).

Θα μπορούσε να μελετηθεί η ταυτόχρονη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου παρουσία ρύπων που συναντώνται απο κοινού σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. κυανιούχα απόβλητα) στα πλαίσια ενός πιο ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Αυτές οι μελέτες θα είχαν ως αποτέλεσμα την γνώση της ολοκληρωμένης συμπεριφοράς της τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ώστε να έχουμε την δυνατότητα απομάκρυνσης επικίνδυνων και τοξικών ρύπων. Στόχος τους θα ήταν η παραγωγή τροποποιημένων υλικών ικανών να επιτυγχάνουν την ασφαλή, αποτελεσματική και πιο οικονομική απομάκρυνση των βιομηχανικών ρύπων από το περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AL-Othman Z.A., Ali R., Naushad Mu., Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Chem. Eng. J.*, 184, (2012), 238-247.

Μαρκαντωνάτος Γ. Π., *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*, Αθήνα, 1990.

Μιχαήλ Λεοτσινίδης, *Επίπεδα Συγκεντρώσεων Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου*, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1989.

Agarwal G.S., Bhuptawat H.K., Chaudhari S., Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds, *Bioresour. Technol.*, 97, (2006), 949-956.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement, July 1989.

Alaya M., Hourieh M., Youssef A., El-Sejarah F., Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation, *Adsorp. Sci. Technol.*, 18, (1999), 27-42.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). www.acgih.org

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). www.acgih.org.

Anderson R.A., Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26, (1), (1997), 535-541.

Anger G., Halstenberg J., Hochgeschwender K., Scherhag C., Korallus U., Knopf H., Schmidt P., Ohlinger M., Chromium Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).

Annadurai G., Juang R., Lee D., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 92, (2002), 263-274.

Arulkumar, M., Thirumalai, K., Sathishkumar, P., Palvannan, T., Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 185-186, (2012), 178-186.

Attia A.A., Girgis B.S., Fathy N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from

peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76, (2008), 282–289.

Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, 66, (2003), 189–195.

Bagane M., Guiza S., Removal of a dye from textile effluents by adsorption, *Ann. Chim., Sci. Mater*, 25, (2000), 615–626.

Bansal M., Singh D., Garg V.K., A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons, *J. Hazard. Mater.*, 171, (2009), 83-92.

Baral A., Engelken R.D., Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, *Environ. Sci. Policy* 5, (2), (2002), 121-133.

Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Elsevier*, 48, (2009), 38-47.

Batzias F.A., Sidiras D.K., Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J. Hazard. Mater.*, 149, (1), (2007), 8–17.

Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., Weber, C., Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, *Chem. Eng. J.*, 148, (2009), 459–472.

Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A., Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.*, 99, (2008), 8441–8444.

Bohart, G., Adams E.N., Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920), 523–544.

Bottelo J.I., Gilarranz M.A., Rodriguez F., Oliet M., Preliminary study on products distribution in alcohol pupling of *Eucalyptus globulus*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, (1999), 141-148.

- Bozic´ D., Stankovic´ V., Gorgievski M., Bogdanovic´G., Kovacevic´R., Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials*, 171, (2009), 684–692.
- Brito F., Ascanio J., Mateoa S., Hernández C., Araujo L., Gili P., Martín-Zarab P., Domínguez S., Mederos A., Equilibria of chromate(VI) species in acid medium and initial studies of these species, *Polyhedron*, 16, (1997), 3835–3846.
- Bulut Y., Tez Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007), 160-166.
- Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F.M., Frankenberger W.T., Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate, *Applied soil ecology*, 29, (2005), 193-202.
- Cheryl Pellerin, Susan M. Booker, Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight, *Environmental Health Perspectives*, 108, (9), (2000), 402-407.
- Cheung K.H., Gu J.D., Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, (2007), 8-15.
- Chum H.L., Douglas L.J., Feinberg D.A., Schroeder H.A., Evaluation of Pretreatments of Biomass for Enzymatic Hydrolysis of Cellulose., NREL Report No. TR-231-2183, (1985).
- Chum H.L., Johnson D.K., Black S Grohmann K., Sarkanen K.V., Wallace K., Schroeder H.A., Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: I. Enzyme hydrolysis of cellulosic residues, *Biotechnol. Bioeng.*, 31, (1988), 643-649.
- Chung J., Nerenberg R., Rittmann B.E., Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Water Research*, 40, (2006), 1634-1642.
- Clark R.M., Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function, *J. Am. Wat. Works Assoc.* 79, (1987), 33-37.

Costa M., Potential Hazards of Hexavalent Chromate in our Drinking Water. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 188, (1), (2003), 1-5.

Costa Max. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 188, (2003), 1–5.

Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., Wang, X., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, *Chem. Eng. J.*, 172, (2011), 326– 334.

Dizadji N, Abootalebi Anaraki N, Nouri N., Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8, (2011), 631-638.

Dogan M., Alkan M., Onager Y., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water Air Soil Pollut.*, 120, (2000), 229–248.

Drever J.I., *The Geochemistry of Natural Waters*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, (2nd ed.) (1988).

EC-98/83-Official Journal of the European Communities, December 12, 1998

electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* 2 (1962) 209–216.

Ferrero F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J. Hazard. Mater.*, 142, (1–2), (2007), 144–152.

Finocchio E., Lodi A., Solisio C., Converti A., Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process, *Chem. Eng. J.*, 156, (2010), 264–269.

Fisal A., Wan Mohd A.W.D, Ahmad M.A., Radzi R., Using cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, 178, (2011), 461-467,

Francisco R., Alpoim M.C., Morais P.V., Diversity of chromium-resistant and-reducing bacteria in a chromium-contaminated sludge, *Journal of Applied Microbiology*, 92, (2002) 837-843.

Freundlich, HMF Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie., 57, (1906), 385-471.

Fulladosa E., Desjardin V., Murat J-C., Goudron R., Villaescusa I., Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution, Chemosphere, 65, (2006), 644-650.

Gadd G.M., Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms, Experientia, 46, (8), (1990), 834-840.

Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Li, T., Xia, W., Characterization or Cr(VI) removal from aqueous solution by a surplus agricultural waste – Rice straw, J. Hazard. Mater., 150, (2008), 446-452.

Garcia-Fresnadillo D., Marazuela M.D., Moreno-Bondi M.C., Orellana G., Luminescent Nafion membranes dyed with ruthenium (II) complexes as sensing materials for dissolved oxygen, Langmuir, 15, (19), (1999), 6451–6459.

Garg V.K., Amita M., Kumar R., Gupta R., Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, Dyes Pigments, 63, (2004), 243–250.

Guha H., Jayachandran K., Maurrasse F., Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella alga* under different growth conditions, Environmental Pollution, 115, (2001), 209-218.

Hameed B.H., Ahmad A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, J. Hazard. Mater., 164, (2009), 870–875.

Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L., Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, J. Hazard. Mater., 141, (2007), 819–825.

Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology, J. Hazard. Mater., 158, (2008), 324–332.

Ho Y.S., Ng J.C.Y, G. McKay G., Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Methods*, 29, (2000), 189-232.

<http://chemed.chem.purdue.edu>

<http://minerals.usgs.gov>

<http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms58.cfm>

<http://webelements.com>

<http://www.allergy.org>

<http://www.atsdr.cdc.gov>

<http://www.chromium-asoc.com>

<http://www.concretepumping.com>

Hu M.Z.-C., Norman J.M., Faison B.D., Reeves M.E., Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies., *Biotechnology and Bioengineering*, 51, (2), (1996), 237-247.

Isa M.H., Ibrahim N., Aziz H.A., Adlan M.N., Sabiani N.H., Zinatizadeh A.A., Kutty S. R. M., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre, *J. Hazard. Mater.*, 152, (2008), 662–668.

Jing X, Cao Y, Zhang X, Wang D, Wu X, Xu H, Biosorption of chromium (VI) from simulated using cationic surfactant modified spent mushroom, *Desalination*, 269, (2011),120-127.

Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigments*, 51, (2001), 25–40.

Kotas J., Stasicka Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, 107, (3), 2000, 263-283.

Kumar K.V. and Sivanesan S., Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 134, (2006), 237–244.

Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, (1898), 1-39.

Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J Am. Chem. Soc., 38, (1916), 2221-2295.

Lenore S., Clescerl, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (20th ed.). Washington, DC: American Public Health Association, (1999).

Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P.E., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J., Berber-Mendoza M.S., Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, Elsevier, 330, (2008), 35-41.

Liu T., Li Y., Du Q., Sun J., Jiao Y., Yang G., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., Adsorption of methylene blue from aqueous solution by grapheme, Colloids and Surf. B: Biointerfaces, 90, (2012), 197– 203.

Malekbala M., Hosseini S., Yazdi S.K., Masoudi S., The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des., 90, (2012), 704–712.

Masters G.M. Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall, USA, (1998), 313

McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, Water Air Soil Pollut., 114, (1999), 423–438.

Metcalf E., Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse. 3rd edition, McGraw-Hill Int. Ed. Singapore, (1991), 31 pages.

Mohd R., Othman S., Rokiah H., Anees A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater., 177, (2010), 70-80.

Muller M., Bouquelia S., Goy RA., Yoris A., Berlin J., Meche P., Rocher V., Mertens S., Dudal Y., International cross-validation of BOD5 surrogate Environ. Sci. Pollut. Res.Int., 21, (23), (2014), 13642-13645.

Mustafa T. Yagub , Tushar Kanti Sen , Sharmeen Afroze , H.M. Ang Dye and its

removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, (2014), 172–184.

Myers C.R., Carstens B.P., Antholine W.E., Myers J.M., Chromium (VI) reductase activity is associated with the cytoplasmic membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1, *Journal of Applied Microbiology*, 88, (2000), 98-106.

Myers R.J., One-Hundred Years of Ph, *Journal of Chemical Education*, 87, (2010), 30-32.

Nasuha N., Hameed B.H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chem. Eng. J.*, 166, (2011), 783– 786.

Opiso E., Sato T., Yoneda T., Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophone-like materials, *Elsevier*, 170, (2009), 79-86.

Pal A., Dutta S., Paul A.K., Reduction of hexavalent chromium by cell-free extract of *Bacillus sphaericus* AND 303 isolated from serpentine soil. *Current Microbiology*, 51, (2005), 327-330.

Papp John F., Lipin Bruce R., Chromite, *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.), (2006).

Parab H, M. Sudersanan, N. Sheony, T. Pathare, and B.Vaze, Use of agro-industrial wastes for removal of basic dyes from aqueous solutions. *Clean—Soil, Air, Water* , 37, (2009), 963-969.

Park D., Yun Y.S., Park J.M., Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia*, *Chemosphere*, 60, (2005), 1356-1364.

Penn M.R., Pauer J., Mihelcic J.R., Biochemical Oxygen Demand, *Environmental and Ecological Chemistry*, *Encyclopedia of Life Support Systems*, EOLSS Publishers Co, Oxford, UK, (2003).

Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, (2th ed.), Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers, (1974).

Proposed Chemical for DART IC Consideration Chromium (hexavalent). Office of Environmental Health Hazard Assessment. September, 2007.

Raspolli-Galletti A.M., Antonetti C., Biomass pre-treatment: separation of cellulose, hemicellulose and lignin. Existing Technologies and perspectives. A European Project supported within the Seventh Framework Programme for Research and Technology Development. Eurobioref, (2011), 1-69.

S.Y. Elovich, O.G. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non

Sawyer C.N., McCarty P. L., Parkin G. F., Chemistry for Environmental Engineering and Science (5th ed.). New York: McGraw-Hill, (2003).

Shukla A., Zhang Y., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard. Mater., 95, (2002),137–152.

Sidiras D., Batzias F., Schroeder E., Ranjan R., Tsapatsis M., Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems, Chem. Eng. J., 171, (2011), 883–896.

Sidiras D., Politi D., Batzias F., Boukos N., Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) sawdust as adsorbent, Int. J. Environ. Sci. Technol., 10, (2013), 1337-1348.

Sidiras D.K., Koukios E.G., Acid hydrolysis of ball milled straw, Biomass, 19, (4) (1989), 289–306.

Sidiras D.K., Simulation of dilute acid hydrolysis of lignocellulosic materials: wheat straw, Cell Chem. Technol., 32, (5–6), (1998), 405–425.

Singh K.K., Hasan S.H., Talat M., Singh V.K., Gangwar S.K, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran, Chem. Eng. J., 151, (2009), 113-121.

Sips R., Structure of a catalyst surface. J Chem Phys 16, (1948), 490-495.

Srinath T., Verma T., Ramteke P.W., Garg S.K., Chromium(VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, Chemosphere, 48, (2002), 427-435.

Srivastava S., Thakur I.S., Evaluation of biosorption potency of *Acinetobacter* sp. for removal of chromium from tannery effluent. *Biodegradation, Technol.* 97, (2006), 1167-1173.

The World Health Organization (WHO), (<http://www.who.int/en>)

The World Health Organization (WHO), (<http://www.who.int/en>).

Tiravanti G., Petruzzelli D., Passino R., Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery, *Water Sci. Technol.*, 36 (1997), 197–207.

Tziotzios G., Dermou E., Politi D., Vagenas D.V., Simultaneous phenol removal and biological reduction of hexavalent chromium in a packed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, (2008), 829-835.

U.S Environmental Protection Agency (EPA), (<http://www.epa.gov/>)

United State Department of Health and Human Services (DHHS), (<http://www.hhs.gov/>).

Viera M., Curutchet G., Donati E., A combined bacterial process for the reduction and immobilization of chromium, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, (2003), 31-34.

Wang L.K., Dahm D.B., Baier R.E., Treatment of tannery effluents by surface adsorption, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 25, (1975), 475–490.

Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, *J. Environ. Manag.*, 90, (2009), 721-729.

Wang Y., Shen H., Modelling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures, *Water Research*, 31 (4), (1997), 727-732.

Weber W.J, Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit.Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, (1963), 31–60.

Xu X., Gao B.Y., Tang X., Yue Q.Y., Zhong Q.Q., Li Q., Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr(VI) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 189, (2011), 420–426.

Yang J., Yu M., Cheon W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution

by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, (2015), 414-422.

Zhang, H., Tang, Y., Cai, D., Liu, X., Wang, X., Huang, Q., Yu, Z., Hexavalent chromium removal from aqueous solution by agla bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 181, (2010), 801–808.

Zhao X., Cheng K., Lui D., Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, (2009), 815-827.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αυτόκλειστο

Ο εξοπλισμός που χρειάστηκε για την δημιουργία των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών ήταν:

- Πριονίδι πεύκου-ερυθρελάτης απροκατέργαστο
- 2 λίτρα απιονισμένο νερό
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπιράλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Μετρητής pH
- Εργαστηριακός φούρνος ξήρανσης
- Εργαστηριακός αφυγραντήρας
- Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας 2 δεκαδικών ψηφίων
- Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων

Η πειραματικής διαδικασίας χρήσης του αυτοκλείστου περιγράφεται αναλυτικά με τα ακόλουθα βήματα:

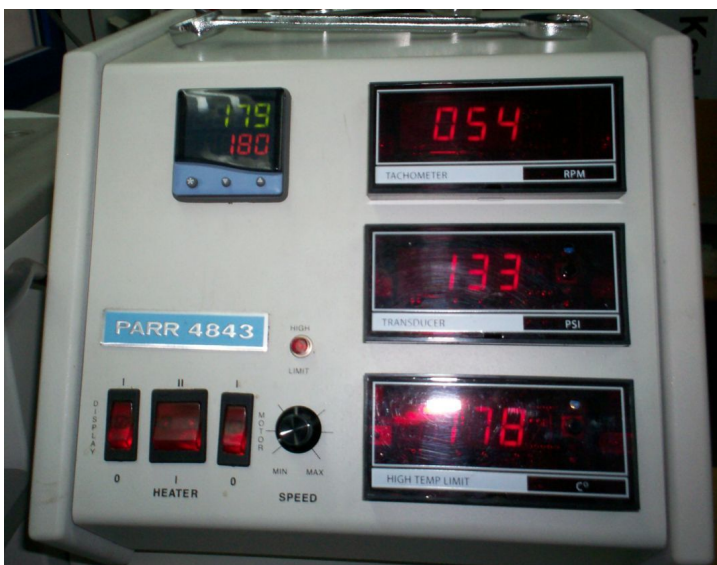
1. Ελάττωση Μεγέθους

Αρχικά γίνεται η ελάττωση – επιλογή του μεγέθους του λιγνοκυτταρινούχου υλικού που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πριονίδι πεύκου ή ελαιοπυρήνα έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ομοιομορφία. Το επιθυμητό μέγεθος δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 0,5 – 1,0 cm³ για την αποτελεσματικότερη υδρόλυση του.

2. Λειτουργία Αυτοκλείστου

Το μοντέλο του εργαστηριακού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε είναι το PARR 4553, χωρητικότητας 3,75 λίτρων. Η διαδικασία λειτουργίας του περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- i. Για να ανοίξουμε την ηλεκτρική παροχή πατάμε το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
- ii. Για να ανάψουν οι φωτεινές ενδείξεις στον *CONTROLLER PARR 4843* πατάμε το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.



Σχήμα Π.1. Πίνακας ελέγχου του εργαστηριακού αντιδραστήρα PARR

- iii. Πατάμε το κουμπί **HIGH LIMIT RESET** πίσω στη μέση στον *CONTROLLER*, για να σβήσει το λαμπάκι **HIGH LIMIT** που έχει ανάψει και να εμφανιστούν οι σωστές ενδείξεις στις οθόνες στην πρόσοψη του *CONTROLLER*.
- iv. Ανοίγουμε αρκετά την παροχή του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά) και ελέγχουμε οπτικά την ροή στον πλαστικό σωλήνα στον νεροχύτη αριστερά.

- v. Ανοίγουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το πράσινο επίπεδο κουμπί ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'ON', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να ανάψει. Η πίεση του αέρα πρέπει να ανέβει από το 0 στις 8,8 atm Η βάνα στον κίτρινο σωλήνα πεπιεσμένου αέρα που συνδέεται εν τον σωλήνα του αυτοκλειστού πρέπει να παραμένει ανοιχτή (κάθετη θέση).
- vi. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστού (δεν πρέπει να είναι βιδωμένο ή ασφαλισμένο με τα 'κλιπς').
- vii. Τοποθετούμε στο δοχείο 2 L διαλύματος π.χ. 0,045 N H₂SO₄ (25 mL διαλύματος 3,6 N H₂SO₄ και το υπόλοιπο νερό) και 200 g πριονίδι (π.χ. πεύκου) ή 400 g ελαιοπυρήνα κοκ. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 2 λίτρα απιονισμένου νερού και 200g πριονιδιού πεύκου ή ελαιοπυρήνα.
- viii. Αναδεύουμε με γυάλινο ραβδί μέχρι ομοιογενοποίησης του αιωρήματος.
- ix. Με το εργαστηριακό πεχάμετρο παίρνουμε την ένδειξη του pH.
- x. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστού (πρέπει αν το ευθυγραμμίσουμε καθέτως πλήρως ώστε να εφαρμόσει ακριβώς στο σταθερό καπάκι του αντιδραστήρα).
- xi. Τοποθετούμε το 'κολάρο' και ασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω).
- xii. Βιδώνουμε χαλαρά τις 10 βίδες και τις σφίγγουμε αντιδιαμετρικά ανά δυο με το ειδικό δυναμόκλειδο (το δυναμόκλειδο το αφήνουμε πάντα στην ένδειξη 25 που είναι ήδη ρυθμισμένο).
- xiii. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλειστού και την τοποθετούμε τέρμα δεξιά.
- xiv. Ανεβάζουμε τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση έτσι ώστε να αγκαλιάσει όλο το δοχείο. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του και (με τα δυο χέρια) τον κινούμε εντελώς κάθετα (αν δεν είναι εντελώς κάθετη η κίνηση δεν κινείται πάνω / κάτω). Δεν ασκούμε μεγάλη δύναμη αλλά φροντίζουμε να τον κινούμε εντελώς κάθετα. Όταν φτάσει στην ανώτατη θέση αφήνουμε τον μοχλό ασφαλείας.



Σχήμα Π.2. Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.

Διακρίνεται ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο

- xv. Ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
- xvi. Ενεργοποιούμε την μηχανική ανάδευση πατώντας τον διακόπτη **MOTOR** από το 0 στο I, και γυρίζοντας το περιστρεφόμενο κουμπί **MIN – MAX SPEED** ώστε στην οθόνη **TACHOMETER RPM** πάνω δεξιά στον *CONTROLLER PARR 4843* να εμφανιστεί η επιθυμητή ταχύτητα ανάδευσης (π.χ. 150 rpm).
- xvii. Ανοίγουμε τον H/Y τον συνδεδεμένο μέσω data logger με το αυτόκλειστο και κάνουμε διπλό κλικ στο εικονίδιο Datalog (με την εικόνα της Parr).

- xviii. Επιλέγουμε Logging on > select file και δίνουμε όνομα αρχείου π.χ. 011107.csv. Πατάμε Enter και μετά Logging on.
- xix. Πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη θέση II για έναρξη γρήγορης θέρμανσης (θα έπρεπε να ήταν στην μεσαία θέση δηλαδή κλειστή η θερμαντική αντίσταση).
- xx. Παρακολουθούμε την θερμοκρασία αντίδρασης στον *CONTROLLER* (στην οθόνη πάνω αριστερά και στην οθόνη **HIGH TEMPERATURE LIMIT C^o**) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
- xxi. Παρακολουθούμε την πίεση του αντιδραστήρα στον *CONTROLLER* (στην οθόνη **TRANSDUCER PSI**) στο μεγάλο κυκλικό αναλογικό μανόμετρο στο αυτόκλειστο (δείχνει ένδειξη από 0 – 137 bar ή 0 - 2000 psi) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
- xxii. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή αρχίζουμε να μετράμε τον χρόνο αντίδρασης (ο χρόνος μέχρι το σημείο αυτό είναι ο χρόνος προθέρμανσης).
- xxiii. Όταν φθάσουμε τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης, για να ενεργοποιήσουμε την ψύξη, ρυθμίζουμε την θερμοκρασία αντίδρασης στους 25 °C στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
- xxiv. Ταυτόχρονα πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη μεσαία θέση ώστε να κλείσει η θερμαντική αντίσταση.
- xxv. Κατεβάζουμε τελείως κάτω τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση και τον σπρώχνουμε τέρμα αριστερά. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του.
- xxvi. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 25 °C περίπου κλείνω (i) το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0', (ii) τον διακόπτη **MOTOR** από το I στο 0, (iii) το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0'.
- xxvii. Τερματίζουμε το λογισμικό (που έχει αποθηκεύσει όλες τις ενδείξεις) και κλείνουμε τον H/Y.

- xxviii. Κλείνουμε την βάνα του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά).
- xxix. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου πρέπει να στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε ακριβώς κάτω από αυτό.
- xxx. Ελέγχουμε προσεκτικά με το χέρι αν κρύωσε το κολάρο (το δοχείο μπορεί να έχει κρυώσει πλήρως αλλά το κολάρο μπορεί να καίει επικίνδυνα).
- xxxι. Ξεβιδώνουμε τις 10 βίδες.
- xxxιι. Απασφαλίζουμε τα δυο ‘κλιπς’ (εμπρός και πίσω) και βγάζουμε το ‘κολάρο’ από το δοχείο.
- xxxιιι. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πλήρως πνευματικά την βάση με το δοχείο του αυτοκλείστου και την σπρώχνουμε τέρμα δεξιά.
- xxxiv. Με την γυάλινη ράβδο ανακατεύουμε το αιώρημα έως ότου επιτευχθεί ομοιογενοποίηση του
- xxxv. Με το εργαστηριακό πεχάμετρο μετράμε την ένδειξη του pH
- xxxvi. Αδειάζουμε χειροκίνητα το δοχείο στην πλαστική λεκάνη (με τα δυο χέρια γιατί είναι πολύ βαρύ) και στέλνουμε το περιεχόμενο για διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλήσσει του στερεού υπολείμματος με άφθονο νερό.
- xxxvii. Πλένουμε προσεκτικά με νερό το δοχείο και όλα τα εξαρτήματα που ήταν εμβαπτισμένα στα αντιδραστήρια στο εσωτερικό του δοχείου (σπείρα ψύξης, θήκη θερμοζευγών ,πτερύγια αναδευτήρα).
- xxxviii. Κλείνουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το κόκκινο επίπεδο κουμπί που είναι κάτω από το πράσινο ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει ‘OFF’, και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να σβήσει.

3. Διήθηση – Έκπλυση

Μετά το πέρας της αντίδρασης το αιώρημα όπως προαναφέρθηκε τοποθετείται σε μια λεκάνη. Εφόσον έχει μετρηθεί το pH θα πρέπει αρχικά να γίνει διαχωρισμός της υγρής από την στερεή φάση. Η υγρή φάση εμπεριέχει ουσίες όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη ξυλάνες καθώς και διάφορα χουμικά. Η διαδικασία γίνεται με διήθηση υπό κενό του αιωρήματος σε ηθμό Buchner. Η υγρή φάση του αιωρήματος καταλήγει σε μια

φιάλη, ενώ στον ηθμό παρακρατείται η στερεή φάση – το επεξεργασμένο υλικό της αντίδρασης.



Σχήμα Π.3: Διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση του τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού σε δοχείο υπό πίεση μέσω ενός ηθμού Buchner

Στη συνέχεια θα πρέπει το υλικό να εκπλυθεί έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες ανεπιθύμητες ουσίες – οξέα που έχουν εναπομείνει μεταξύ των μορίων του. Με την βοήθεια ενός ογκομετρικού κυλίνδρου εκπλένουμε το υλικό με 1 λίτρο νερό βρύσης. Καθώς το νερό περνά μέσα από το υλικό και στη συνέχεια μέσω του ηθμού υπό πίεση (κενό αέρος) παρακρατά επιπλέον ουσίες και καταλήγει στην φιάλη. Το γεγονός αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό από χρωματισμό του νερού, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται από μια απλή μέτρηση pH. Από το 1 λίτρο της αρχικής ποσότητας του νερού βρύσης που χρησιμοποιήσαμε για την έκπλυση του υλικού, ένα μέρος παρακρατείται μεταξύ των μορίων του αυξάνοντας έτσι το βάρος και τη σχετική υγρασία του, ενώ το υπόλοιπο περνά μέσα από τον ηθμό στην εργαστηριακή φιάλη. Γίνεται μέτρηση του όγκου του διαλύματος (χρωματισμένου νερού) καθώς επίσης και του pH αυτού. Η διαδικασία

επαναλαμβάνεται εκ νέου έως ότου το pH πλησιάσει εκείνο του νερού ενώ παράλληλα παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός του.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων το pH του νερού της βρύσης κυμαινόταν μεταξύ 7,78 και 7,82. Στα συγκεκριμένα πειράματα αυτοϋδρόλυσης το αρχικό pH του διαλύματος πριν την αντίδραση είναι χαμηλό, κάτω από 7. Αυτό συμβαίνει διότι το υλικό (πριονίδι πεύκου ή ελαιοπυρήνα) με το που έρθει σε επαφή με το νερό απελευθερώνει διάφορα οξέα με αποτέλεσμα το διάλυμα να εμφανίζει μια ελαφρά οξύτητα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το φαινόμενο εντείνεται, περισσότερα οξέα λόγω των έντονων συνθηκών απελευθερώνονται στο διάλυμα έτσι ώστε το pH να εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη μείωση μετά το πέρας της αντίδρασης. Εφόσον το pH του διαλύματος φθάσει κοντά στο επιθυμητό κι έπειτα από αρκετές επαναλήψεις της διαδικασίας της έκπλυσης το υλικό που παραμένει στο πάνω μέρος του ηθμού στραγγίζεται καλά έτσι ώστε να χάσει ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας και στη συνέχεια πακετάρεται προσεκτικά μέσα σε φύλλα ηθμού Buchner.

4. Ξήρανση

Το υλικό τοποθετείται σε ξηρό μέρος για 10 με 15 ημέρες έτσι ώστε το ποσοστό υγρασίας του να πέσει στα επίπεδα του αέρα. Μετά το πέρας των 10 – 15 ημερών το υλικό ζυγίζεται για να υπολογιστεί το καθαρό του βάρος και στη συνέχεια αποθηκεύεται. Στη συνέχεια, σε μια εργαστηριακή κάψα τοποθετούμε περίπου 1gr από το υλικό και το θερμαίνουμε στους 120 °C για 2 ώρες. Έπειτα για 15min το αφήνουμε να κρυώσει μέσα στον αφυγραντήρα και το ζυγίζουμε έτσι ώστε με τη διαφορά βάρους να υπολογίσουμε τη σχετική υγρασία που έχει το υλικό μας.



Σχήμα Π.4: Εργαστηριακός Φούρνος όπου πραγματοποιείται η ξήρανση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού



Σχήμα Π.5: Εργαστηριακός αφυγραντήρας με Silica Gel

Ποσοτική σακχαροποίηση

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται είναι ο ακόλουθος :

- 0.5gπ πριονίδι
- υδατόλουτρο
- ελαιόλουτρο
- γυάλινος αντιδραστήρας 500ml
- κάθετος ψυκτήρας
- ποτήρι ζέσεως 50ml
- κωνική φιάλη κενού 500ml
- ογκομετρική φιάλη των 200ml
- γυάλινοι ισθμοί
- πυκνό H_2SO_4 72% v/v

Πειραματική διαδικασία

1. Το δείγμα κοινοποιείται στο σφαιρόμυλο ώσπου να περνά από κόσκινο 0.5mm.
2. Ανάβουμε τον θερμοστάση του υδατόλουτρου στους 30 °C
3. Σε ποτήρι ζέσεως 50ml ζυγίζουμε 0.5g από το υλικό μας και προσθέτουμε 5ml H_2SO_4 72% και ανακατεύουμε με ένα γυάλινο ραβδί
4. Τοποθετούμε το παραπάνω ποτήρι ζέσεως στο υδατόλουτρο για 45min και συστηματικά αναδεύουμε το δείγμα.
5. Την συνέχεια προσθέτουμε στον γυάλινο αντιδραστήρα το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως και 140ml απιονισμένο νερό ώστε να έχουμε 0.8N H_2SO_4 συγκέντρωση οξέος στο δείγμα .
6. Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον συνδέουμε με τον κάθετο ψυκτήρας, ύστερα τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο για 4.5 ώρες στους 100°C
7. Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
8. Κάνουμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης

9. Τη στερεή φάση την ξεπλένουμε με απιονισμένο νερό αρκετές φορές και ύστερα την τοποθετούμε στο φούρνο ξήρανσης
10. Την υγρή φάση την αραιώνουμε σε 250ml απιονισμένο νερό και την τοποθετούμε στο ψυγείο.

Κινητική Προσρόφησης

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια για της διεξαγωγή των πειραμάτων κινητικής προσρόφησης είναι τα ακόλουθα :

- 1000 ml διαλύματος Cr^{+6}
- Ποτήρι ζέσεως 2000 ml
- 4 g πριονίδι πεύκου
- Αναδευτήρας
- 20 δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ογκομετρική φιάλη
- Σιφόνιο 10 ml
- Φίλτρα nylon 0,64 mm
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible according
- Η μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540\text{nm}$
- ΡΗμετρο (MultiLab model 540).
- Φακελάκια Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow
- 4 κυββέτες των 10 ml

Η αναλυτική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Ζυγίζουμε 4,2g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και κάνουμε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια κάνουμε αραιώση 1:200, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 25ml στα 5L
2. Τοποθετείται το διάλυμα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στο ποτήρι ζέσεως και ρυθμίζεται ο αναδευτήρας στα 600 rpm.
3. Ρίχνουμε 5 ml H_2SO_4 ώστε να έχουμε $\text{pH}=2$.

4. Παίρνουμε μέτρηση με pHμετρο (MultiLab model 540).
5. Στο διάλυμα ρίχνουμε 4 g πριονίδι.
6. Ανά 10 min (και για t=0) λαμβάνεται ένα δείγμα 10 ml από το διάλυμα με σιφώνι, το οποίο φιλτράρεται σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
7. Παίρνουμε μέτρηση με pHμετρο (MultiLab model 540).
8. Στην συνέχεια ρίχνουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, 10 ml δείγματος και την γεμίζουμε με απιονισμένο νερό. Ανακινούμε με το χέρι.
9. Παίρνουμε 10 ml αραιού διαλύματος πλέον από την ογκομετρική φιάλη και τα ρίχνουμε στην κυββέτα των 10ml
10. Ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυββέτα των 10ml.
11. Περιμένουμε 8 λεπτά.
12. Γίνεται μέτρηση της συγκέντρωσης στο φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible. Η μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$ και καταγράφονται οι μετρήσεις.
13. Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα.

Ισόθερμες Προσρόφησης

Ο εξολισμός και τα αντιδραστήρια για της διεξαγωγή των πειραμάτων ισόθερμων προσρόφησης είναι τα ακόλουθα :

- 4 g/L πριονίδι στις 6 πρώτες φιάλες και 1-8 g/L στις 6 τελευταίες
- 1^η Φιάλη: 0 ml H₂O και 500 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 2^η Φιάλη: 100 ml H₂O και 400 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 3^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 4^η Φιάλη: 250 ml H₂O και 250 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 5^η Φιάλη: 300 ml H₂O και 200 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 6^η Φιάλη: 400 ml H₂O και 100 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 7^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶

- 8^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 9^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 10^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 11^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 12^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- Ποτήρι ζέσεως 500 ml
- 12 δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ογκομετρική φιάλη
- Σιφόνιο 10 ml
- Φίλτρα nylon 0,64 mm
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible. Η μέθοδος 8023, (*1,5-Diphenylcarbohydrazide*) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$
- ΡΗμετρο (MultiLab model 540).
- Φακελάκια Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow
- 4 κυββέτες των 10 ml

Πειραματική Διαδικασία Ισοθέρμων

1. Ζυγίζουμε 4,2g $K_2Cr_2O_7$ και κάνουμε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια κάνουμε αραιώση 1:20, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 250 ml στα 5L.
2. Τοποθετούμε στις 12 φιάλες την προκαθορισμένη ποσότητα H₂O και διαλύματος Cr⁺⁶ (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά).
3. Προσθέτουμε 2,5ml H_2SO_4 (3,6N) σε κάθε φιάλη, ώστε να έχουμε $pH=2$
4. Παίρνουμε μέτρηση με *pHμετρο* (MultiLab model 540).
5. Για καθένα από τα διαλύματα λαμβάνεται ποσότητα υγρού 10 mL (κάνοντας αραιώση 10:1000) εντός 3 κυββετών.
6. Ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυββέτα των 10ml.

7. Ακολούθως τοποθετούνται στο «καρουσέλ» για μέτρηση της συγκέντρωσης με τη μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$
8. Την κάθε μέτρηση ακολουθεί αποθήκευση των τιμών.
9. Προστίθεται 1-8 g προσροφητικού υλικού (εκάστοτε προκατεργασίας) σε κάθε διάλυμα (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά) , γίνεται ανάδευση με ραβδί και τα διαλύματα αποθηκεύονται για χρονικό διάστημα μίας εβδομάδας.
10. Με το πέρας του διαστήματος λαμβάνεται από κάθε διάλυμα δείγμα το οποίο φιλτράρεται και τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα.
11. Παίρνουμε μέτρηση με *pHμετρο* (MultiLab model 540).
12. Για καθένα από τα δείγματα λαμβάνεται ποσότητα υγρού 10 mL(γίνεται αραίωση 10:1000 ή 10:100).
13. Εντός 3 κυββετών (ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυββέτα των 10ml) που ακολούθως τοποθετούνται στο «καρουσέλ» για μέτρηση της συγκέντρωσης με τη μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$

ΓΛΩΣΣΑΡΙ

Activated carbon	Ενεργός άνθρακας
Adsorption	Προσρόφηση
Adsorption isotherms	Ισόθερμες προσρόφησης
Adsorption kinetics	Κινητική προσρόφησης
Arabinan	Αραμπινόζη
Ash	Τεφρά
Autoclave	Αυτοκλειστο
Autohydrolysis	Αυτουδρόλυση
Biochemical Oxygen Demand – BOD	Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Biological Method	Βιολογικές Διεργασίες
Biosorption	Βιοπροσρόφηση
Carbonization	Απανθράκωση
Cellulose	Κυτταρίνη
Chemical Adsorption	Χημική Προσρόφηση
Chemical Oxygen Demand - COD	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Column adsorption	Στήλες Προσρόφησης
Diethylenoglucol	Διαιθυλενογλυκόλη
Diffuse Reflectance	Διάχυτη Ανάκλαση

Electrochemical Process	Ηλεκτροχημική μέθοδος
Exchange Adsorption	Προσρόφηση Ανταλλαγής
Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR	Φασματοσκοπία Υπερύθρων με Μετασχηματισμό Fourier
Glucose	Γλυκόζη
Hemicelluloses	Ημικυτταρίνες
Ion exchange	Ιοντοανταλλαγή
Lignin	Λιγνίνη
Lignocellulosic materials	Λιγνοκυτταρινούχα υλικά
Manan	Μανόζη
Methylene blue	Κυανό του μεθυλενίου
Norway spruce pine	Πριονίδι ερυθρελάτης
Organosolv	Οργανικό Διαλύτη
Physical Adsorption	Φυσική Προσρόφηση
Pretreatment	Προκατεργασία
Quantitative saccharification	Ποσοτική σακχαροποίηση
Scanning Electron Microscopy - SEM	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
Scots pine	Πριονίδι πεύκου
Solid residue yield - SRY	Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο
Standard error of estimation -SEE	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης

Surface area	Ειδική Επιφάνεια
Theoretical Oxygen Demand – ThOD	Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Total Organic Carbon – TOC	Ολικός Οργανικός Άνθρακας
Total Oxygen Demand – TOD	Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
Untreated	απροκατέργαστο
X-ray Diffraction-XRD	Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)
Xylan	Ξυλόζη

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1	Βασικά χαρακτηριστικά του χρωμίου	8
Πίνακας 1.2	Χημικές ενώσεις χρωμίου	9
Πίνακας 1.3	Κύριες μορφές χρωμίου με διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία	17
Πίνακας 1.4	Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου	19
Πίνακας 1.5	Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου	20
Πίνακας 3.1	Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue	36
Πίνακας 3.2	Ενεργός άνθρακας για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου	37
Πίνακας 3.3	Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση της χρωστικής Methylene Blue	38
Πίνακας 3.4	Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου	39
Πίνακας 3.5	Διαφόρων ειδών πριονίδια για την απομάκρυνση χρωστικών και βαρέων μετάλλων	40
Πίνακας 3.6	Σχετικό κόστος διάφορων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	41
Πίνακας 4.1	Μερικές συνήθειες εξισώσεις ισόθερμων καμπυλών	52
Πίνακας 5.1	Χαρακτηριστικά των πρώτων υλών επί ξηρού βάρους	60
Πίνακας 6.1	Σύσταση του απροκατέργαστου και αυτοϋδρολυμένου πριονιδιού	73

πεύκου (160-240°C, 0-50 λεπτά)

Πίνακας 6.2	Ανάλυση φάσματος FTIR για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου (240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά)	79
Πίνακας 6.3	Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 λεπτά)	86
Πίνακας 6.4	Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 50 λεπτά)	86
Πίνακας 6.5	Ανάλυση φάσματος FTIR για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 160°C, 0 λεπτά και 180°C, 50 λεπτά)	91
Πίνακας 6.6	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N ₂ για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	94
Πίνακας 6.7	Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄) πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 0 λεπτά	98
Πίνακας 6.8	Σύσταση του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄) πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο	98

	αντίδρασης 50 λεπτά	
Πίνακας 6.9	Ανάλυση φάσματος FTIR για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0.045N H ₂ SO ₄ 160 και 220°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 0 λεπτά)	103
Πίνακας 6.10	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N ₂ για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο με οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0.045N H ₂ SO ₄ , ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 λεπτά)	106
Πίνακας 6.11	Σταθερές των ισόθερων <i>Freundlich</i> , <i>Langmuir</i> και <i>Sips</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου στους 240°C για 40 λεπτά για την απομάκρυνση Methylene Blue	110
Πίνακας 6.12	Σταθερές K_F και n της ισόθερμης <i>Freundlich</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)	111
Πίνακας 6.13	Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης <i>Langmuir</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)	112
Πίνακας 6.14	Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης <i>Sips</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0-50 λεπτά)	114
Πίνακας 6.15	Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=15-700 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, pH=2)	115

Πίνακας 6.16	Σταθερές K_F και n της ισόθερμης <i>Freundlich</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	117
Πίνακας 6.17	Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης <i>Langmuir</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	118
Πίνακας 6.18	Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης <i>Sips</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	120
Πίνακας 6.19	Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερμων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=1,4-700 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, pH=2)	121
Πίνακας 6.20	Σταθερές K_F και n της ισόθερμης <i>Freundlich</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	123
Πίνακας 6.21	Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης <i>Langmuir</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	124

Πίνακας 6.22	Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης <i>Sips</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	126
Πίνακας 6.23	Σταθερές K_F και n της ισόθερμης <i>Freundlich</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	127
Πίνακας 6.24	Σταθερές q_m και K_L της ισόθερμης <i>Langmuir</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	129
Πίνακας 6.25	Σταθερές q_m , K_L και n της ισόθερμης <i>Sips</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	131
Πίνακας 6.26	Εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων για τα συνηθέστερα μοντέλα ισόθερμων για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=1,4-700 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$, Συνθήκες προκατεργασίας: 180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 50 λεπτά)	132
Πίνακας 6.27	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης:	137

	23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)	
Πίνακας 6.28	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)	139
Πίνακας 6.29	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του <i>Intra-particle diffusion model</i> για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)	141
Πίνακας 6.30	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23 °C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)	142
Πίνακας 6.31	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23 °C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)	147
Πίνακας 6.32	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του <i>Intra-particle diffusion model</i> για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας:160-240°C, 0-50 λεπτά, Συνθήκες προσρόφησης: 23 °C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)	148

Πίνακας 6.33	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου (Συνθήκες προκατεργασίας: 160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	153
Πίνακας 6.34	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	155
Πίνακας 6.35	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του <i>Intra-particle diffusion model</i> για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	157
Πίνακας 6.36	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	159
Πίνακας 6.37	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	161
Πίνακας 6.38	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του <i>Intra-particle diffusion model</i> για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50%	163

	δισαυθενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	
Πίνακας 6.39	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων <i>Bohart-Adams</i> και <i>Clark</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση MB (Συνθήκες αυτουδρόλυσης: 240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 λεπτά)	171
Πίνακας 6.40	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου <i>Bohart-Adams</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0 και 50 λεπτά)	174
Πίνακας 6.41	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου <i>Modified Dose-Response</i> του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-240°C, 0 και 50 λεπτά)	175
Πίνακας 6.42	Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων <i>Bohart-Adams</i> και <i>Modified Dose-Response</i> του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (50% δισαυθενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 160-220°C, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 50 λεπτά)	176

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1	Χρωμικά απόβλητα επιμεταλλώσεων	1
Σχήμα 1.2	Φάσμα χρωμάτων χρωμίου	11
Σχήμα 1.3	Εξάρτηση του E_0 του Cr (VI) από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή)	13
Σχήμα 1.4	Διάγραμμα κατανομής των ειδών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ σε Cr(VI) και σε εύρος pH 1 έως 14. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων	15
Σχήμα 1.5	Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο	16
Σχήμα 3.1	Οι τέσσερις κύριοι τύποι ισόθερμων	32
Σχήμα 6.1	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου (160°C , 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42 λεπτά)	69
Σχήμα 6.2	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου (200°C , 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 62 λεπτά)	70
Σχήμα 6.3	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου (240°C , 0-50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 80 λεπτά)	71
Σχήμα 6.4	Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την αυτοδρόλυση πριονιδιού πεύκου ($160-240^\circ\text{C}$, 0-50 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42, 62 και 80 λεπτά)	72
Σχήμα 6.5	Περιεκτικότητα σε λιγνίνη πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτοδρόλυσης ($160-240^\circ\text{C}$, 0-50 λεπτά)	74

Σχήμα 6.6	Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης (160-240°C 0-50 λεπτά)	74
Σχήμα 6.7	Περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνες πριονιδιού πεύκου συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης (160-240°C, 0-50 λεπτά)	75
Σχήμα 6.8	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπιού SEM για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (a,c,e) και αυτουδρολυμένο (b,d,f). Μεγεθύνσεις 750, 7.500 και 50.000. Συνθήκες αυτουδρόλυσης: 240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά	77
Σχήμα 6.9	FTIR φάσμα για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο. (240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτά)	78
Σχήμα 6.10	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο (240°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 λεπτά)	80
Σχήμα 6.11	Μέθοδος BET για πριονίδι πεύκου αυτουδρολυμένο. (160-240°C, 0-50 λεπτά)	81
Σχήμα 6.12	Σχήμα 6.12: Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη του πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42,52,64 και 72 λεπτά)	83
Σχήμα 6.13	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη του πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 50 λεπτά, χρόνοι προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)	84
Σχήμα 6.14	Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει της	85

	θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) του πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	
Σχήμα 6.15	Περιεκτικότητα σε λιγνίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	87
Σχήμα 6.16	Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	87
Σχήμα 6.17	Περιεκτικότητα σε ξυλάνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	88
Σχήμα 6.18	Περιεκτικότητα σε μανόζη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	88
Σχήμα 6.19	FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 λεπτά)	89
Σχήμα 6.20	FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 50 λεπτά)	90
Σχήμα 6.21	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για προκατεργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-	92

	220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 λεπτά)	
Σχήμα 6.22	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 50 λεπτά)	93
Σχήμα 6.23	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)	95
Σχήμα 6.24	Μεταβολή (α) της θερμοκρασίας και (β) της πίεσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά την προκατεργασία με οργανικό διαλύτη καταλυόμενη από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 50 λεπτά, χρόνος προθέρμανσης 42, 52, 64 και 72 λεπτά)	96
Σχήμα 6.25	Απόδοση σε στερεό κατάλοιπο (SRY) συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη και οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄) του πριονιδιού ερυθρελάτης για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	97
Σχήμα 6.26	Περιεκτικότητα σε λιγνίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	99
Σχήμα 6.27	Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N	99

	H ₂ SO ₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	
Σχήμα 6.28	Περιεκτικότητα σε μανόζη του πριονιδιού ερυθρελάτης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκατεργασίας με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ (50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄) για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0 και 50 λεπτά	100
Σχήμα 6.29	Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπιού SEM για πριονίδι ερυθρελάτης απροκατέργαστο (a,c,e) και προκατεργασμένο (b, e, g). Μεγεθύνσεις 750, 7.500 και 30.000. Συνθήκες προκατεργασίας:, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 180°C ισοθερμοκρασιακός χρόνου αντίδρασης 50 λεπτά	101
Σχήμα 6.30	FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 λεπτά)	102
Σχήμα 6.31	FTIR φάσμα για προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 50 λεπτά)	102
Σχήμα 6.32	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 λεπτά)	105
Σχήμα 6.33	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδιού ερυθρελάτης (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 50 λεπτά)	105

Σχήμα 6.34	Γραφική απεικόνιση της σταθεράς K_F συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης για προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-240°C, 0-50 λεπτά)	108
Σχήμα 6.35	Γραφική απεικόνιση του q_m , συναρτήσει του χρόνου αυτουδρόλυσης για προκατεργασμένο πριονίδι πεύκου για την απομάκρυνση Methylene Blue (160-240°C, 0-50 λεπτά)	109
Σχήμα 6.36	Ισόθερμες <i>Langmuir</i> για την προσρόφηση Cr(VI) σε απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προκατεργασίας αυτουδρόλυση: 240°C, 50 λεπτά)	113
Σχήμα 6.37	Γραφική απεικόνιση του q_m της ισόθερμης <i>Langmuir</i> συναρτήσει της θερμοκρασίας για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0 και 50 λεπτά)	119
Σχήμα 6.38	Ισόθερμες <i>Sips</i> για την προσρόφηση Cr(VI) σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης (220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O για 50 min)	119
Σχήμα 6.39	Ισόθερμες <i>Langmuir</i> για την προσρόφηση Methylene Blue σε απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προκατεργασίας: 180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ για 50 λεπτά)	125
Σχήμα 6.40	Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F συναρτήσει της θερμοκρασίας για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονίδι ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	128

Σχήμα 6.41	Γραφική απεικόνιση του q_m της ισόθερμης <i>Langmuir</i> , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την απομάκρυνση Cr(VI) (160-220°C 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ , 0 και 50 λεπτά)	130
Σχήμα 6.42	Ισόθερμες <i>Sips</i> για την προσρόφηση Cr(VI) απροκατέργαστου και προκατεργασμένου με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ πριονιδίου ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 180°C, 50% διαιθυλενογλυκόλη - 50% H ₂ O, 0,045N H ₂ SO ₄ για 50 λεπτά)	130
Σχήμα 6.43	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=1,6-7,7$ mg L ⁻¹ Cr(VI), $m/V=1$ g L ⁻¹ , $pH=2$)	133
Σχήμα 6.44	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού m/V στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 23 °C, $C_0=5$ mg L ⁻¹ Cr(VI), $m/V= 1-8$ g L ⁻¹ , $pH=2$)	134
Σχήμα 6.45	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 23 °C, $C_0=5$ mg L ⁻¹ Cr(VI), $m/V= 4$ g L ⁻¹ , $pH=1,2-3,4$)	134
Σχήμα 6.46	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης <i>Lagergren</i> από απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=156-3,1$ mg L ⁻¹ Cr(VI), $m/V=1$ g L ⁻¹ , $pH=8$)	135
Σχήμα 6.47	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του MB για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης	138

Lagergren από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 240°C για 50 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)

- Σχήμα 6.48 Γραφική απεικόνιση του ποσού MB που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 240°C για 50 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$) 140
- Σχήμα 6.49: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 0 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 143
- Σχήμα 6.50 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 10 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 143
- Σχήμα 6.51 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 20 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 144
- Σχήμα 6.52 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 30 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 144

- Σχήμα 6.53 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 40 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 145
- Σχήμα 6.54 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 50 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 145
- Σχήμα 6.55 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 0 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 149
- Σχήμα 6.56 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 10 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 149
- Σχήμα 6.57 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 20 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 150
- Σχήμα 6.58 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 30 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle* 150

diffusion model (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

- Σχήμα 6.59 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 40 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 151
- Σχήμα 6.60 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο πριονίδι πεύκου στους 160-240°C για 50 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 151
- Σχήμα 6.61 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 0 λεπτά (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 154
- Σχήμα 6.62 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 50 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 154
- Σχήμα 6.63 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 0 λεπτά.. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, 156

$pH=2$)

- Σχήμα 6.64 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη πριονιδιού ερυθρελάτης στους 220°C για 50 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 156
- Σχήμα 6.65 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 160
- Σχήμα 6.66 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης *Lagergren* από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 160
- Σχήμα 6.67 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονιδιού ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V= 1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$) 162
- Σχήμα 6.68 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr(VI) για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό 162

διαλύτη καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά
πριονιδίου ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)

- Σχήμα 6.69 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από 164
απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη
καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 0 λεπτά πριονίδι
ερυθρελάτης συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle
diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$
Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)
- Σχήμα 6.70 Γραφική απεικόνιση του ποσού Cr(VI) που προσροφήθηκε από 164
απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με οργανικό διαλύτη
καταλυόμενο από οξύ στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονίδι
ερυθρελάτης συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το *Intra-particle
diffusion model* (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=7,7 \text{ mg L}^{-1}$
Cr(VI), $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=2$)
- Σχήμα 6.71 Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του V 167
(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο
πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$,
 $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=22 \text{ g}$, $C_i=14 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=8$)
- Σχήμα 6.72 Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του 167
V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Clark* για απροκατέργαστο πριονίδι
πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL}$
 min^{-1} , $m=22 \text{ g}$, $C_i=14 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=8$)
- Σχήμα 6.73 Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του V (mL) 168
σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο
πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$,
 $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=24 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=2$)

- Σχήμα 6.74 Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=24$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$) 169
- Σχήμα 6.75: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$) 170
- Σχήμα 6.76 Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose Response* για απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=70$ mg L⁻¹, $pH=2$) 170
- Σχήμα 6.77 Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=22$ g, $C_i=14$ mg L⁻¹, $pH=8$) 172
- Σχήμα 6.78 Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=46$ mL min⁻¹, $m=22$ g, $C_i=192$ mg L⁻¹, $pH=8$) 173
- Σχήμα 6.79 Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 160, 200 και 240°C για 50 λεπτά πριονίδι πεύκου πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: 177

$x=15 \text{ cm}, E=4.9 \text{ cm}^2, Q=20 \text{ mL min}^{-1}, m=20 \text{ g}, C_i=75 \text{ mg L}^{-1}, pH=2$)

Σχήμα 6.80 Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονίδι πεύκου πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}, E=4.9 \text{ cm}^2, Q=20 \text{ mL min}^{-1}, m=20 \text{ g}, C_i=75 \text{ mg L}^{-1}, pH=2$)

178

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of the research in this PhD Thesis has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALES. Investing in knowledge society through the European Social Fund. - Project: THALIS – University Of Piraeus – Development Of New Material From Waste Biomass For Hydrocarbons Adsorption In Aquatic Environments.



Co-financed by Greece and the European Union