



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Αξιολόγηση βιοεξανθρακωμάτων
(biochar) αποβλήτων καφέ ως μέσο
απομάκρυνσης Zn^{2+} από υδατικά
διαλύματα»**

Μαντωνανάκη Αντωνία

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γιδαράκος Ευάγγελος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής

Βενιέρη Δανάη, Επίκουρος Καθηγήτρια

XANIA 2013

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους, που ο καθένας με τον δικό του τρόπο βοήθησε στην εκπόνηση της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα, που μου χάρισε πολύτιμες γνώσεις σε αυτόν τον τομέα.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτωρ του Πολυτεχνείου Κρήτης Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία, η οποία με την πολύτιμη εμπειρία, γνώσεις και καθοδήγησή της, βοήθησε σημαντικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ την Παππά Πολυξένη για τη σημαντική της βοήθεια, υποδείξεις σε μέρη των πειραμάτων καθώς και την εμπύχυσή της.

Επιπλέον, ευχαριστώ την Δρ. Δέσποινα Πεντάρη και την κα. Ελισάβετ Κουκουράκη, για τη σημαντική βοήθειά τους στη διεξαγωγή των αναλύσεων ατομικής απορρόφησης με φλόγα, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Οφείλω, ακόμα, να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου «Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» για τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου καθώς και όλους τους προπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου για την άποψη συνύπαρξη και συνεργασία.

Ευχαριστίες, επίσης, εκφράζονται προς τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, και συγκεκριμένα τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και την Επίκουρο Καθηγήτρια κα. Δανάη Βενιέρη.

Ολοκληρώνοντας, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και την αδερφή μου Χριστίνα για την αμέριστη στήριξη και αγάπη που μου δίνουν όλα αυτά τα χρόνια, και στους οποίους αφιερώνω αυτή την εργασία.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκαν πειράματα αξιολόγησης της ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων (biochar), που παρήχθησαν από πυρόλυση αποβλήτου χρησιμοποιημένου καφέ, για την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου (Zn^{2+}) από υδατικά διαλύματα. Η πυρόλυση του αποβλήτου καφέ πραγματοποιήθηκε σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 300, 400, 500, 600 και στους 700° C.

Αρχικά, για όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν έγιναν πειράματα χαρακτηρισμού τους. Αξιολογήθηκαν ως προς το pH τους, τη στοιχειακή τους ανάλυση, τη θερμογόνο δύναμη και το σημείο μηδενικού φορτίου τους. Ο χαρακτηρισμός τους ως προς το pH έγινε με απιονισμένο νερό (DW) και με διάλυμα KCl, ενώ στη στοιχειακή τους ανάλυση προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των υλικών σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S). Για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου τους υιοθετήθηκε η μέθοδος "pH drift method" και με την θερμογόνο δύναμη μετρήθηκε η ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας του κάθε υλικού.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης για όλα τα υλικά, μέσω των οποίων μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων βασικών παραμέτρων στην προσρόφηση. Η επίδραση του pH, η οποία μελετήθηκε πρώτη σε ένα εύρος pH από 2 έως 10, έδειξε ότι για τέτοιου είδους προσρόφηση, ιδανικό pH είναι ίσο με 5. Έπειτα με την επίδραση του χρόνου διαπιστώθηκε ότι ιδανικό χρόνο ανάδευσης αποτελούν οι τέσσερις ώρες, αφού προηγουμένως μελετήθηκαν διάφορα χρονικά διαστήματα από 15 min έως και 24 h. Η επίδραση δόσης προσροφητή, που πραγματοποιήθηκε για τιμές από 2.5 έως 100 g/L, έδειξε ότι καλύτερη προσρόφηση επιτυγχάνεται στα 25 g/L κάθε υλικού. Τελευταία βασική παράμετρος που μελετήθηκε είναι η αρχική συγκέντρωση για τιμές από 0.1-5 mM.

Η κινητική και η ισορροπία της προσρόφησης $Zn(II)$ μελετήθηκαν ακόμα για όλα τα υλικά. Για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους τέσσερα μοντέλα, το ψευδο-πρώτης και το ψευδο-δεύτερης καθώς και το διασωματιδιακής διάχυσης και το μοντέλο Elovich. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση $Zn(II)$ υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (pH=5, αρχική συγκέντρωση $C_0=0.5$ mM, δόση προσροφητή=5 g/L). Όσον αφορά στη μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν η γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir. Διαπιστώθηκε ότι κάθε υλικό ικανοποιείται από διαφορετική ισόθερμη, με το CB300 να περιγράφεται καλύτερα με τη γραμμική ισόθερμη, τα CB400 και CB700 με την ισόθερμη Freundlich και το CB500 με την ισόθερμη Langmuir. Τέλος, τα πειράματα της αξιολόγησης διαφόρων ειδών βιοεξανθρακώματος για την προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου $Zn(II)$ έδειξαν ότι καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζουν αυτά που βρίσκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (CB600 και CB700).

Abstract

The aim of this thesis was evaluation of Zn(II) adsorption from aqueous solutions, onto five types of coffee biochar (CB). These materials were converted into biochar, through Pyrolysis at 300, 400, 500, 600 and 700° C, respectively.

All materials were characterised with respect to pH, elemental composition, calorific value and point of zero charge (pH_{pzc}). In addition, coffee waste was characterised with the same experiments.

Adsorption experiments were carried out for every material, through which the effect of four parameters on the adsorption process was studied. The influence of initial pH, agitation time, adsorbent dose and initial metal concentration was investigated. Adsorption kinetics and isotherms were also studied, through these experiments.

Result showed that adsorption of Zn(II) increased with increased concentration of the adsorbents and reached maximum uptake at 25 g/L and at pH 5. Furthermore, the adsorption showed rapid uptake on the materials in the initial 4 hours. The adsorption kinetic studies were performed using four kinetic models, pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion model and Elovich equation. A pseudo-second order model was found to be in good agreement with the experimental data. In order to study the adsorption equilibrium, three isotherms were used, the linear, the Freundlich and the Langmuir isotherms.

Finally, among the biochars produced at five different temperature, best Zn(II) adsorption results are shown by 600 and 700° C pyrolysis. The two biochars showed similar result in all batch experiments.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	4
Abstract	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	6
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	10
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	12
2.1Biochar	12
2.2 Μέταλλα.....	19
2.2.1 Γενικά στοιχεία	19
2.2.2 Ψευδάργυρος.....	20
2.2.3 Μέθοδοι απομάκρυνσης	23
2.3 Προσρόφηση.....	25
2.3.1 Βασικές αρχές	25
2.3.2 Ισορροπία Προσρόφησης.....	28
2.3.3 Κινητική Προσρόφησης.....	33
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	35
3.1 Καφές.....	35
3.2 Παρασκευή Biochar	35
3.3 Χαρακτηρισμός Υλικών	38
3.4 Πειράματα διαλείποντος έργου.....	40
3.4.1.Γενική μεθοδολογία	40
3.4.2 Επίδραση pH.....	41
3.4.3 Επίδραση χρόνου ανάδευσης.....	41

3.4.4 Επίδραση δόσης προσροφητή.....	41
3.4.5 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης.....	41
4.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	43
5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	47
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών	47
5.2 Πειράματα διαλείποντος έργου.....	49
5.2.1 Πειράματα επίδρασης pH	49
5.2.2 Πειράματα επίδρασης χρόνου ανάδευσης	52
5.2.3 Πείραμα επίδρασης δόσης προσροφητή	54
5.2.4 Πείραμα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης	57
5.2.5 Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης	60
5.2.6 Μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης	65
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69
6.1 Συμπεράσματα	69
6.2 Προτάσεις	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72
A. Ελληνική Βιβλιογραφία	72
B. Ξένη βιβλιογραφία	73
Γ. Διαδίκτυο	77
7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	78
A. Δεδομένα Χαρακτηρισμού Υλικών	78
B. Δεδομένα Πειραμάτων Διερεύνησης	79
Γ. Δεδομένα Μελέτης Κινητικής Προσρόφησης.....	81
Δ. Δεδομένα Μελέτης Ισορροπίας Προσρόφησης	83
E. Φωτογραφίες Πειραμάτων	85

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1:Κωδικοποιημένες ονομασίες Biochar	36
Πίνακας 2:Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης	42
Πίνακας 3:Χαρακτηρισμός των υλικών.....	48
Πίνακας 4:Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Zn(II)	64
Πίνακας 5:Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Zn(II).....	68
Πίνακας 6:Μετρήσεις μετατροπής καφέ σε biochar.....	78
Πίνακας 7: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος προσδιορισμού μηδενικού σημείου	78
Πίνακας 8: Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- Επίδρασης pH	79
Πίνακας 9:Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- επίδρασης χρόνου επαφής	80
Πίνακας 10:Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- επίδραση δόσης προσροφητή	80
Πίνακας 11:Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης	81
Πίνακας 12: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης...	81
Πίνακας 13: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης	82
Πίνακας 14: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης.....	82
Πίνακας 15: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου Elovich.....	83

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Ρόφηση (q_e) σε υδατικό διάλυμα με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει του pH.....	49
Διάγραμμα 2: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του pH.....	50
Διάγραμμα 3: Αρχικό pH υδατικού διαλύματος με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει τελικού pH	50
Διάγραμμα 4:Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης	52
Διάγραμμα 5:Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης	52
Διάγραμμα 6: Τελικό pH υδατικού διαλύματος με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.....	53
Διάγραμμα 7: Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της δόσης προσροφητή	54
Διάγραμμα 8: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της δόσης προσροφητή	55
Διάγραμμα 9:Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει της δόσης προσροφητή	55
Διάγραμμα 10: Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	57
Διάγραμμα 11: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	58
Διάγραμμα 12: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης	58
Διάγραμμα 13:Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης για όλα τα υλικά.....	60
Διάγραμμα 14:Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης για όλα τα υλικά	61
Διάγραμμα 15:Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης για όλα τα υλικά	62
Διάγραμμα 16:Μοντέλο εξίσωσης Elovich για όλα τα υλικά	63
Διάγραμμα 17: Γραμμικές ισόθερμες για όλα τα CB	65
Διάγραμμα 18:Ισόθερμες Freundlich για όλα τα CB.....	66
Διάγραμμα 19:Ισόθερμες Langmuir για όλα τα υλικά	67
Διάγραμμα 20:Γραφική απεικόνιση προσδιορισμού μηδενικού σημείου	79

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1:Βιοέλαιο, εξανθράκωμα και μόνιμα αέρια.....	13
Εικόνα 2:Δομή βιοεξανθρακώματος.....	16
Εικόνα 3: Κατανομή δυο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d	30
Εικόνα 4: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$	31
Εικόνα 5:Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής biochar	37
Εικόνα 6:Σχηματική περιγραφή πειραμάτων διαλείποντος έργου	40
Εικόνα 7:Αρχικό υλικό-Απόβλητο από χρησιμοποιημένο καφέ	85
Εικόνα 8:Προϊόν Πυρόλυσης-biochar	85
Εικόνα 9:Ομογενοποίηση biochar σε γουδί.....	86
Εικόνα 10:Προετοιμασία για την έκπλυση biochar	86
Εικόνα 11:Έκπλυση biochar –Διήθηση με αντλία κενού	87
Εικόνα 12:Βρασμός διαλύματος $CaCl_2$	87
Εικόνα 13:Γυάλινα φιαλίδια στην τράπεζα ανάδευσης (από πείραμα εύρεσης σημείου μηδενικού φορτίου).....	88
Εικόνα 14:Μέτρηση τελικού pH (από πείραμα εύρεσης σημείου μηδενικού φορτίου)	88
Εικόνα 15:Φυγοκεντρικά φιαλίδια στην τράπεζα ανάδευσης	89
Εικόνα 16:Κλίβανος.....	89
Εικόνα 17: Ζυγός ακριβείας AND HR-200	90
Εικόνα 18: Στοιχειακός αναλυτής Euro Vector EA 300.....	90
Εικόνα 19: Αναλυτής PERKIN-ELMER AAnalyst 100.	91

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση των υδάτων από μέταλλα, γεγονός που κάνει την επιστημονική κοινότητα να ψάχνει τρόπους αντιμετώπισής της. Κύριες πηγές τέτοιου είδους ρύπανσης αποτελούν οι βιομηχανικές και οι γεωργικές δραστηριότητες, οι οποίες απορρίπτουν τα απόβλητά τους σε υδάτινους αποδέκτες. Τα μέταλλα, σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Το μέταλλο με τη λιγότερη αλλά όχι ασήμαντη επίδραση στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς είναι ο ψευδάργυρος (Zn). Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται πολύ συχνά στη φύση, καθώς πολλά τρόφιμα εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις του όπως και το πόσιμο νερό. Αν οι συγκεντρώσεις του όμως υπερβούν το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 5 mg/L προκαλούν προβλήματα υγείας στους ανθρώπους καθώς και δημιουργούν μεγάλη οξύτητα στα εδάφη και στα ύδατα.

Για την απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι με πιο αποτελεσματική την προσρόφηση. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της και του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει είναι η δυνατότητα της απομάκρυνσης των μετάλλων μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια σωματιδίων των υλικών. Η χρήση της όμως συχνά περιορίζεται εξαιτίας τεχνικών και οικονομικών λόγων, όπως το αυξημένο κόστος διάφορων προσροφητών (π.χ. ενεργός άνθρακας). Αποτέλεσμα αυτού είναι η αναζήτηση νέων φθηνότερων και αποδοτικότερων προσροφητικών υλικών.

Το βιοεξανθράζωμα (biochar) αποτελεί ένα φθινό και αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό, ειδικότερα αν προέρχεται από απόβλητα καθημερινής οικιακής χρήσης, όπως τα απόβλητα του καφέ που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία. Το biochar είναι το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας της πυρόλυσης. Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις και να παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να αξιολογηθεί η ικανότητα του biochar για το κατά πόσο μπορεί να απομακρύνει τα ιόντα ψευδαργύρου που υπάρχουν στα υδατικά διαλύματα. Το biochar αυτό προέρχεται από απόβλητα καφέ και έχει πυρολυθεί σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 300, 400, 500, 600 και 700° C. Ο καφές ως πιο διαδεδομένο ρόφημα στον πλανήτη, έχει μεγάλη κατανάλωση και κατ' επέκταση αυξημένα απόβλητα που οδηγούνται συνήθως στο έδαφος. Γι αυτό το λόγο μπορεί να δοκιμαστεί ως προσροφητικό υλικό και ανάλογα τα αποτελέσματα της αξιολόγησής τους να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση μετάλλων.

Για την αξιολόγηση της ικανότητας των biochar πραγματοποιήθηκαν πειράματα χαρακτηρισμού του, όπως π.χ. το pH και η θερμογόνος δύναμη, ενώ η ικανότητα προσρόφησής τους μελετήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου.

2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1Biochar

Εισαγωγή

Το biochar είναι το προϊόν που παράγεται από την πυρόλυση βιομάζας με ελάχιστη παροχή οξυγόνου (Houben et al., 2013). Περιέχει πτητικές ενώσεις, τέφρα και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζει σε υψηλό βαθμό αρωματικές ενώσεις, που το καθιστούν σταθερό στο περιβάλλον. Οι μεγάλες επιφάνειές του και οι ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων, καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από πρώτες ύλες και τις θερμοκρασίες πυρόλυσης, οι οποίες επιτρέπουν την αυξημένη προσρόφηση των οργανικών και ανόργανων ρύπων στην επιφάνεια του. (Besley et al., 2011; Bruun, 2011)

Ιστορική αναδρομή

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για το biochar προέρχεται από έρευνες που είχαν γίνει στο παρελθόν στα εδάφη που βρίσκονται κοντά στους πρόσφατους και ιστορικούς οικισμούς της περιοχής του Αμαζονίου (Smith, 1980). Τα εδάφη αυτά είχαν τροποποιηθεί από γηγενείς ανθρώπους ήδη 10.000 χρόνια πριν (Verheijen, et al., 2010), και στη σημερινή εποχή θεωρούνται εξαιρετικά γόνιμα εδάφη και είναι γνωστά με την ονομασία «Terra Preta». Το χαρακτηριστικό αυτό των εδαφών που τα κάνει να διαφέρει από εδάφη άλλων περιοχών, π.χ στην Ευρώπη, είναι ότι έχουν υψηλό κλάσμα ξυλάνθρακα (μέχρι 50 t C ha^{-1}) (Glaser et al., 2002).

Θεωρείται ότι ο άνθρακας σκοπίμως εφαρμόζεται ως βελτιωτικό εδάφους για τα "φτωχά" εδάφη (απουσία άνθρακα) από τον ντόπιο πληθυσμό, και προτιμάται καλύτερα από τα απανθρακωμένα υπολείμματα που μπορεί να προκαλέσουν πυρκαγιές. Πολλοί παραλληλισμοί έχουν γίνει μεταξύ του άνθρακα που υπάρχει στα εδάφη Terra Preta και του biochar, ως βελτιωτικά εδάφους και μέσα για τη δέσμευση του C. Για παράδειγμα, τα εδάφη Terra Preta χρησιμοποιούνται για να καταγράψουν τη σταθερότητας της ύλης των απανθρακωμένων οργανικών στο χώμα, για τα οποία έχουν γίνει μελέτες έως και 7000 χρόνια πριν (Lehmann, et al., 2009).

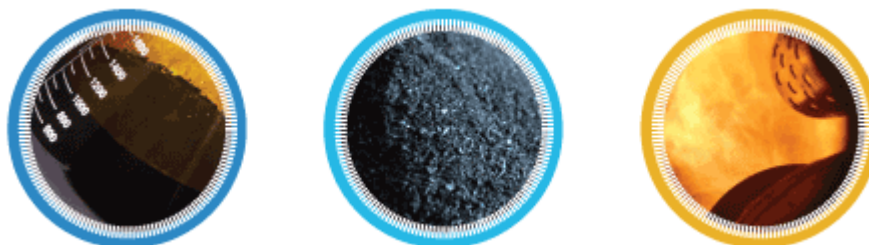
Παρόλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των Terra Preta εδαφών και του biochar. Σήμερα το biochar εφαρμόζεται συχνά σε μεγάλες ποσότητες σε εδάφη που λαμβάνουν υψηλές ποσότητες οργανικών και συνθετικών λιπασμάτων. Επιπλέον, το biochar ως πρώτη ύλη, σε συνθήκες πυρόλυσης, και η ποιότητά του είναι πιθανόν να διαφέρει από τον άνθρακα που εφαρμόζοταν στην αρχαιότητα. Τότε τα εδάφη Terra Preta λάμβαναν μικρές ποσότητες άνθρακα (και άλλα οργανικά υλικά) επανειλημμένα πάνω από μια μακρά χρονική περίοδο, και ως εκ τούτου, το χώμα αυτό έχει προσαρμοστεί στην είσοδο μικροβίων. Το βιοεξανθράκωμα στα εδάφη Terra Preta έχει τροποποιηθεί από βιοτικές και αβιοτικές διαδικασίες οξείδωσης εδώ και αιώνες. (Bruun, 2011)

Αυξανόμενο ενδιαφέρον για το biochar

Αν και η πρακτική εφαρμογή του biochar για την ενίσχυση της γονιμότητας του εδάφους θεωρείται ότι είναι αρκετών χιλιάδων ετών, η έρευνα για τη δέσμευση του άνθρακα είναι σχετικά νέα και αναδύεται όλο και περισσότερο με την αυξανόμενη επιστημονική και πολιτική συνειδητοποίηση της κλιματικής αλλαγής. Η ιδέα της χρήσης biochar για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και της ενίσχυσης του εδάφους έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον στον πολιτικό και επιστημονικό τομέα. Η έρευνα και η προσοχή του κοινού υπήρξε ιδιαίτερα μεγάλη στην Αυστραλία, αλλά και στο Ηνωμένο Βασίλειο και τις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου αρκετά ερευνητικά κέντρα μελέτης biochar έχουν ανοίξει πρόσφατα.

Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα παράγεται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης («πυρο» δηλαδή φωτιά και «λύση» εννοείται το σπάσιμο στα συστατικά του μέρη). Κατά την πυρόλυση η οργανική ύλη θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες στην ατμόσφαιρα (μέχρι περίπου 600-700° C) χωρίς οξυγόνο και μετατρέπεται σε τρεις διαφορετικές συνιστώσες: το βιοέλαιο, το βιοεξανθράκωμα και το αέριο, ανάλογα με την εφαρμογή που θα πραγματοποιηθεί. Οι αποδόσεις του βιοελαίου μπορούν να μεγιστοποιηθούν με διαδικασίες γρήγορης πυρόλυσης, ενώ στην αργή πυρόλυση μεγιστοποιείται η απόδοση του βιοεξανθρακώματος. (Masek and Brownsort, 2010; Verheijen et al, 2010).



Εικόνα 1: Βιοέλαιο, εξανθράκωμα και μόνιμα αέρια (Μπραϊμάκης, 2013)

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια πολύ παλιά τεχνολογία, η οποία εξακολουθεί να σχετίζεται με την ενέργεια για την παραγωγή και τη μετατροπή της βιομάζας (Antal and Grønli, 2003; Demirbas and Arin, 2002). Ο κύριος σκοπός της είναι να χρησιμοποιήσει το στερεό προϊόν της πυρόλυσης για καύσιμα, στο μαγείρεμα ή ως ενεργό άνθρακα. Οι απαιτήσεις του biochar στοχεύουν στην υψηλή σταθερότητα και στην επίδρασή του στις ιδιότητες του εδάφους, π.χ. υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC). (Mašek and Brownsort, 2010)

Η πυρόλυση είναι μία θερμική διεργασία μετατροπής στην οποία το οργανικό υλικό μετατρέπεται σε στερεά πλούσια σε άνθρακα και πτητικές ουσίες. Το στερεό προϊόν,

που ονομάζεται βιοεξανθράζωμα (biochar), έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, η οποία διατηρείται παρά τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες της πυρόλυσης, λόγω του οξυγόνου που είναι διαθέσιμο για περαιτέρω αντίδραση. Οι πτητικές ουσίες που ελευθερώνονται από τη βιομάζα κατά την πυρόλυση μπορεί εν μέρει να συμπυκνωθούν για να δώσουν μια μορφή υγρού κλάσματος, που συνήθως ονομάζεται βιοέλαιο (Mohan et al., 2006). Αυτό αποτελείται από νερό και ένα φάσμα οργανικών ενώσεων, όπως CH_3OH (μεθανόλη), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ακετόνη), και $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (φαινόλες) (Yaman, 2004). Το υπόλοιπο μείγμα αερίων, που ονομάζεται syngas (από το αέριο σύνθεσης), αποτελείται κυρίως από ένα μίγμα H_2 και CO αλλά περιέχει ακόμα και CH_4 , CO_2 , H_2O , και αρκετά χαμηλού μοριακού βάρους πτητικές οργανικές ενώσεις (Laird et al., 2009; Yanik et al., 2007). Το υγρό προϊόν, βιοέλαιο, έχει το πλεονέκτημα σε σχέση με τη βιομάζα ότι χρησιμοποιείται για ενέργεια που μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί, να μεταφερθεί, και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας, και χημικών ουσιών. Ωστόσο, ως καύσιμο έχει κάποια ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά, όπως χαμηλή θερμοαντική αξία, τάση προς διαχωρισμό των φάσεων, και ένα οργανικό συστατικό οξύ, το οποίο μπορεί να διαβρώσει με ταχείς ρυθμούς μέχρι και ένα κανονικό diesel κινητήρα (Bridgwater, 1999; Mohan, et al., 2006).

Τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα πυρόλυσης, όπως η μέγιστη θερμοκρασία της διεργασίας, ο ρυθμός θέρμανσης, και η ποιότητα των πρώτων υλών (π.χ. το μέγεθος των σωματιδίων του περιεχομένου και νερό) επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό και την ποιότητα των προϊόντων πυρόλυσης. Σε γενικές γραμμές, ισχύει ότι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη απόδοση biochar (αλλά υψηλότερη απόδοση του αερίου), με λιγότερο πρωτότυπες δομές και χημική σύσταση.

Ανάλογα το είδος της πυρόλυσης, αργή ή γρήγορη, παράγεται biochar με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, κάποιες από τις οποίες μπορούν να προκαλέσουν ποικίλες επιπτώσεις στο έδαφος (Brewer, et al., 2009). Για παράδειγμα, μια γρήγορη πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες ή με μεγάλα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε ελλιπή πυρολυμένη βιομάζα.

Τα biochar μπορούν να προέλθουν από διάφορα υλικά παρουσιάζοντας διαφορετικές ιδιότητες στην επιφάνεια, το πορώδες και την ποσότητα των λειτουργικών ομάδων οι οποίες είναι σημαντικές για την επίδρασή του. Έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και στην αύξηση της βιομάζας των καλλιεργειών. Χρησιμοποιούνται ακόμα για την αποκατάσταση του εδάφους τόσο με μέταλλα όσο και με οργανικούς ρύπους (Tang et al., 2013).

Φυσικοχημικές ιδιότητες biochar

Το biochar έχει μια εξαιρετικά ετερογενή σύνθεση, η οποία περιέχει τόσο σταθερά όσο και ασταθή συστατικά όπως άνθρακα, πτητικές ενώσεις, ανόργανα άλατα (τέφρα) (Antal and Gronli, 2003). Χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, που περιλαμβάνει αρωματικές ενώσεις έξι ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους σε δακτυλίους. Η ετερογενής σύνθεση του biochar είναι αυτή που το κάνει σταθερό στο περιβάλλον.

Η δομή του είναι ουσιαστικά άμορφη, αλλά μπορεί να περιέχει κρυσταλλικές δομές τοπικά (Downie et al, 2009). Η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα των biochar ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την πρώτη ύλη σε ένα φάσμα τιμών από 400 έως 900 g kg⁻¹ (Antal and Gronli, 2003; Chan and Xu, 2009; Gaskin, et al., 2010). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες C λαμβάνονται από το σκληρό ξύλο που καίγεται σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, ενώ οι χαμηλές από την κοπριά. Σε σχέση με την ξυλώδη βιομάζα, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά λιπάσματα περιέχουν περισσότερα ανόργανα άλατα, τα οποία καταλήγουν στο biochar μειώνοντας την αναλογία του άνθρακα. Για παράδειγμα, σε μια μελέτη των Gaskin et al (2010) παρατηρήθηκε ότι τα biochar που παράγονται από φύλλα πεύκου έχουν περιεκτικότητα άνθρακα 817 g kg⁻¹, όταν πυρολύονται στους 500° C, ενώ τα απόβλητα πτηνοτροφείων έχουν 399 g kg⁻¹.

Το biochar μπορεί να περιέχει πολυάριθμες λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλιο, ακετόνη, εστέρα-(C = O), αλδεΐδη-(C = O) H, αμινο-NH₂, νίτρο-NO₂, και καρβοξύλο-(C = O) OH ομάδες (Amonette and Joseph, 2009). Έτσι, η εξαιρετικά ετερογενής επιφάνεια του μπορεί να παρουσιάζει υδρόφιλα και υδρόφοβα καθώς και όξινες και βασικές ιδιότητες, και συμβάλλει στην ικανότητά του να αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων (Atkinson, et al., 2010). Πρόσφατα παραγόμενα biochar έχουν συνήθως υδρόφοβο χαρακτήρα λόγω κυρίως των μη επιφανειακών πολικών χαρακτηριστικών τους (Lehmann, et al., 2009).

Πορώδες- επιφάνεια βιοεξανθρακώματος (biochar)

Το πορώδες του biochar εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει εξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες και επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων αφήνει κενά που δημιουργούν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ρωγμών (Bruun, 2010).

Σημαντικό ρόλο, ακόμα, στην επιφάνεια και το πορώδες του έχει και η πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του.

Η κατανομή πόρων biochar είναι σημαντική και περιλαμβάνει:

➤ Μικροπορώδη (<2nm)

Εμφανίζονται συνήθως κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης φυτικών υλικών και σχηματίζονται κυρίως κατά την πυρόλυση, λόγω της απώλειας των μορίων του νερού κατά την αφυδροξυλίωση της βιομάζας.

➤ Μεσοπορώδη (2-50nm)

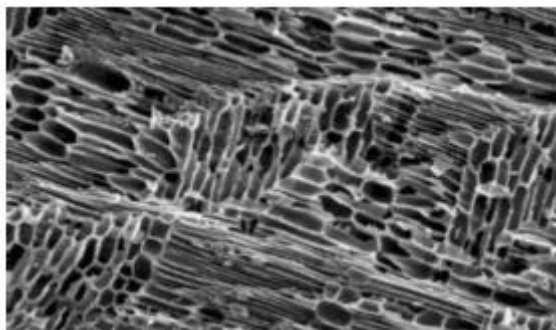
➤ Μακροπορώδη (>50nm)

Biochar από ξυλώδη βιομάζα τείνουν να παρουσιάζουν μεγαλύτερες περιοχές επιφάνειας και να περιέχουν υψηλότερες αναλογίες σε μεσοπόρους και μακροπόρους. (Bruun,2010)

Το μέγεθος των πόρων του επηρεάζει σημαντικά τις εδαφικές παραμέτρους του (κατακράτηση νερού και θρεπτικών). Επίσης, συνδέονται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού. Η κυρίαρχη μέθοδος για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος είναι η αέρια απορρόφηση καθώς επίσης χρησιμοποιείται και η απορρόφηση N₂ (Μπουράς, 2012).

Δομή βιοεξανθρακώματος

Η δομή του είναι γενικά άμορφη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης (<400° C), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>700° C) δημιουργείται κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευμένες αρωματικές ενώσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες οι συζευμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες (The Brilliance of Bioenergy In business and in practice, Ralph E H Sims).



Εικόνα 2: Δομή βιοεξανθρακώματος (Dukku, et al. 2011)

Μέγεθος σωματιδίων βιοεξανθρακώματος

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η βιομάζα συρρικνώνεται, σχηματίζει ρωγμές και διαχωρίζεται σε μικρότερα σωματίδια. Ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης και το είδος της βιομάζας, επηρεάζεται ανάλογα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος. Όταν εφαρμόζεται ακαριαία πυρόλυση το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ στη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο και μεγαλύτερο βιοεξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περίπτωση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί εφαρμογή στο έδαφος, καθώς επηρεάζει την επίδρασή του στο έδαφος (Bruun 2010).

Γενικά, θεωρείται ότι όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται, η διαφορά θερμοκρασίας του «πυρήνα» του σωματιδίου και της επιφάνειας μεγαλώνει, με την επιφάνεια προφανώς να έχει υψηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό πιθανώς να εξηγεί την αύξηση της απόδοσης της πυρόλυσης σε εξανθράκωμα, όταν αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων και τη μείωση της απόδοσης σε υγρά και αέρια. (Μπουράς, 2012).

Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

➤ Προσροφητικό υλικό

Παρόλο που οι ενεργοί άνθρακες είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, το biochar είναι δυνατόν να έχει κατάλληλη δομή έτσι ώστε να είναι κατάλληλο για προσρόφιση ουσιών. Επίσης, ορισμένα στάδια της διεργασίας της πυρόλυσης μπορούν να τροποποιηθούν προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με προσροφητικές ικανότητες (Μπουράς, 2012).

Η προσρόφιση βαρέων μετάλλων από στερεούς προσροφητές είναι μια διεργασία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική. Είναι μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλο τρόπο (Πελλέρα, 2010).

➤ Εφαρμογή στο έδαφος

Η εφαρμογή του στο έδαφος γίνεται με βάση τις ιδιότητές του, δηλαδή με βάση τη γεωργική αξία από την ενισχυμένη κατακράτηση θρεπτικών στα εδάφη και την ικανότητα συγκράτησης νερού, από τη μόνιμη δέσμευση του άνθρακα και τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την εφαρμογή των biochar που καθορίζουν και την αποτελεσματικότητά του. Αυτές περιλαμβάνουν την ανάμειξη με λιπάσματα και σπόρους, την ομοιόμορφη ανάμειξη του εδάφους και το σκάλισμα στο έδαφος (Duku et al., 2011).

Η εφαρμογή του, ακόμα, επηρεάζει τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους. Ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται από το είδος του εδάφους και από άλλους παράγοντες όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά τα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι:

❖ Το πορώδες

Η ενσωμάτωση του biochar στο έδαφος μπορεί να μεταβάλει τις φυσικές του ιδιότητες, όπως η υφή, η δομή, το πορώδες και την πυκνότητα με αντίκτυπο στον αερισμό του εδάφους, την ικανότητα συγκράτησης νερού, την ανάπτυξη των φυτών και τη λειτουργικότητα του εδάφους. Το μέγεθος των πόρων του επηρεάζει το πορώδες του εδάφους. Επίσης, η μετακίνηση και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του με εκείνων του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα είτε να αυξηθεί ή να μειωθεί η διαπερατότητά του. Αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εδάφους, αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες. Συνήθως όμως το αποτέλεσμα είναι να μειώνεται το μέγεθος των πόρων του εδάφους.

❖ Ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος

Καθώς το biochar αυξάνει το πορώδες του εδάφους, το νερό κατακρατείται από το έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

❖ Την πυκνότητα του εδάφους

Το biochar έχει πυκνότητα πολύ μικρότερη από των ανόργανων εδαφών, και ως εκ τούτου η εφαρμογή του στο έδαφος μπορεί να μειώσει τη συνολική πυκνότητα του εδάφους. Αυξήσεις της πυκνότητας παρατηρούνται όταν το βιοεξανθράκωμα που εφαρμόζεται έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και αποσυντίθεται σχετικά γρήγορα σε σωματίδια που γεμίζουν υπάρχοντες χώρους πόρων στο έδαφος (Verheijen et al.,2010).

❖ Την κινητικότητα μετάλλων στο έδαφος

Η αύξηση του pH λόγω της εφαρμογής του biochar στο έδαφος, επηρεάζει έντονα την κινητικότητα των μετάλλων. Όταν το pH του εδάφους διατηρείται σε επίπεδα μεγαλύτερα του 6.5, η διαλυτοποίηση και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή (Μάστακα, 2007).

2.2 Μέταλλα

2.2.1 Γενικά στοιχεία

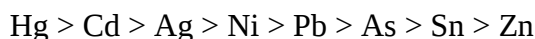
Ο όρος μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος κ.α. Μικρές ποσότητες μετάλλων απαιτούνται για την παρασκευή των ενζύμων και ανάπτυξη των οργανισμών. Προσθήκη, ακόμα, μετάλλων στα νερά προκαλεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις το θάνατο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις αλλαγές στη μορφολογία, φυσιολογία ή ακόμα και στη συμπεριφορά.

Ορισμένα από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος, είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Όταν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα.

Τα μέταλλα και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Για το λόγο αυτό η παρουσία τους στα υγρά απόβλητα και στις λάσπες δημιουργεί προβλήματα στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και παρακολούθηση (Οικονομόπουλος, 2005).

Σε μεγάλο ποσοστό η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικές πηγές ρύπανσης από μέταλλα λόγω της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ (Αναστασιάδου, 2011).

Η Εθνική Ακαδημία των ΗΠΑ με βάση την τοξικότητα στα ψάρια, τις συνεργαστικές επιδράσεις μεταξύ ορισμένων μετάλλων, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσωρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο που καταναλώνει ψάρια, κατέταξε τα σημαντικότερα μέταλλα με την εξής σειρά:



Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη ζωντανών οργανισμών αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καθοριστικά σε αυτούς. Τέτοιοι παράγοντες είναι η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον.

2.2.2 Ψευδάργυρος

Προέλευση

Ο ψευδάργυρος είναι ένα λαμπερό μπλε-λευκό μέταλλο, το οποίο είναι το πρώτο στοιχείο της δωδέκατης ομάδας του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 30 και μοριακό βάρος 65.37 g/mol. Σε ορισμένα σημεία του είναι χημικώς παρόμοιο με το μαγνήσιο καθώς τα ιόντα τους έχουν παρόμοιο μέγεθος και κατάσταση οξείδωσης +2. Θεωρείται, ακόμα, το εικοστό τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης και έχει πέντε σταθερά ισότοπα. Είναι εύθραυστο και κρυσταλλικό σε συνήθεις θερμοκρασίες, αλλά γίνεται όλκιμο και ελατό όταν θερμαίνεται μεταξύ 110 και 150° C. Πρόκειται για αρκετά δραστικό μέταλλο που όταν συνδυαστεί με το οξυγόνο και άλλα μη μέταλλα, θα αντιδράσει με αραιωμένα οξέα για να απελευθερώσει υδρογόνο.

Η παρουσία του ψευδαργύρου στο νερό είναι αδιαμφισβήτητη. Η μέση συγκέντρωση ψευδαργύρου στο θαλασινό νερό είναι 0.605 ppb, ενώ στα ποτάμια 5 έως και 10 ppb. Έχει βρεθεί ότι τα φύκια περιέχουν 20-700 ppm, τα ψάρια της θάλασσας και τα κοχύλια 3-25 ppm, τα στρείδια 100-900 ppm και οι αστακοί 7-50 ppm.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας δήλωσε νομικό όριο των 5 mg Zn²⁺ / L.

Ο ψευδάργυρος δεν παραγόταν σε μεγάλη κλίμακα μέχρι τον 12^ο αιώνα στην Ινδία, ενώ το μέταλλο ήταν άγνωστο στην Ευρώπη μέχρι το τέλος του 16^{ου} αιώνα. Μέχρι σήμερα, τα παλαιότερα στοιχεία καθαρού ψευδαργύρου προέρχονται από τους Zawar, Rajasthan κατά τον 9ο μ.Χ. αιώνα, όταν η διαδικασία απόσταξης χρησιμοποιείται για την παρασκευή καθαρού ψευδαργύρου (<http://www.lenntech.com/>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>).

Εφαρμογές, χρήσεις

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται κυρίως για γαλβανισμό σιδηρικών, με το μεγαλύτερο μέρος του (πάνω από 50%) να πηγαίνει σε γαλβανισμό ατσαλιού. Άλλη χρήση του είναι η παρασκευή ορισμένων κραμάτων, η τοποθέτησή του στις αρνητικές πλάκες των μπαταριών και στις στέγες για υδρορροές στον κατασκευαστικό τομέα.

Ο ψευδάργυρος είναι το κύριο μέταλλο που χρησιμοποιείται στην κατασκευή της αμερικάνικης πέννας και στη χύτευση προϊόντων στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία σε ακουαρέλες ή βαφές. Επιπλέον, ο ψευδάργυρος ως χρωστική ουσία χρησιμοποιείται σε πλαστικά, καλλυντικά, φωτοτυπικό χαρτί, ταπετσαρία και μελάνια εκτύπωσης. Δρα ακόμα ως καταλύτης στην παραγωγή καουτσούκ και ως διασκορπιστής θερμότητας στο τελικό προϊόν. Τέλος, μεταλλικός ψευδάργυρος περιέχεται στα περισσότερα δισκία, καθώς θεωρείται ότι έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες, οι οποίες προστατεύουν κατά της πρόωρης γήρανσης του δέρματος και των μυών του σώματος (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>).

Εμφάνιση στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα μέταλλα που εμφανίζεται πολύ συχνά στη φύση. Πολλά τρόφιμα περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου όπως και το πόσιμο νερό, το οποίο εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις όταν αποθηκεύεται σε μεταλλικές δεξαμενές. Οι βιομηχανικές πηγές και οι τοξικές χωματερές μπορεί να αυξήσουν τις ποσότητες ψευδαργύρου στο πόσιμο νερό με αποτέλεσμα να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στους ανθρώπους.

Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται μεν στη φύση, τον αέρα, το νερό και το έδαφος, αλλά οι συγκεντρώσεις του αυξάνονται με αφύσικο τρόπο, λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που αυξάνουν τα ποσοστά του ψευδαργύρου είναι οι βιομηχανικές, όπως η καύση του άνθρακα, των αποβλήτων και η επεξεργασία του χάλυβα. Εδάφη που έχουν ρυπανθεί σε μεγάλο βαθμό από ψευδάργυρο είναι συνήθως κοντά σε περιοχές που εξορύσσονται μεταλλεύματα ψευδαργύρου ή εκεί όπου η ιλύς από τις μονάδες καθαρισμού λυμάτων χρησιμοποιείται ως λίπασμα.

Ο ψευδάργυρος είναι το 23^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης. Το κύριο μετάλλευμα του είναι ο ψευδάργυρος blende, γνωστός και ως σφαλερίτης, και ακολουθούν τα wuzsite, σμιθσονίτης και ημιμορφίτης. Οι κύριες περιοχές εξόρυξης ψευδαργύρου είναι ο Καναδάς, η Ρωσία, η Αυστραλία, οι ΗΠΑ και το Περού. Η παγκόσμια παραγωγή υπερβαίνει τα 7 εκατομμύρια τόνους ετησίως και τα εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα υπερβαίνουν τα 100 εκατομμύρια τόνους. Τέλος, πάνω από το 30% των αναγκών του κόσμου για τον ψευδάργυρο καλύπτεται από την ανακύκλωση (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>).

Επιδράσεις στην υγεία

Ο ψευδάργυρος είναι ένα ιχνοστοιχείο που είναι απαραίτητο για την υγεία του ανθρώπου. Όταν οι άνθρωποι απορροφούν πολύ μικρή ποσότητα ψευδαργύρου υπάρχουν δυσάρεστες επιπτώσεις στην υγεία τους, όπως απώλεια της όρεξης, μειωμένη αίσθηση της γεύσης και της όσφρησης, αργή επούλωση των πληγών, έλκη του δέρματος ακόμη και γενετικές ανωμαλίες.

Παρόλο που ο ανθρώπινος οργανισμός χρειάζεται κάποιες ποσότητες ψευδαργύρου, οι πολύ μεγάλες ποσότητες μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως κράμπες στο στομάχι, ερεθισμούς του δέρματος, εμετό, ναυτία και αναιμία. Επιπλέον, τα πολύ υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου μπορούν να βλάψουν το πάγκρεας, να διαταράξουν τον μεταβολισμό των πρωτεϊνών και να προκαλέσουν αρτηριοσκλήρυνση. Η εκτεταμένη έκθεση σε χλωριούχο ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές διαταραχές.

Σε περιβάλλοντα εργασίας που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσουν συμπτώματα γνωστά ως «πυρετός μετάλλου», τα οποία περνάνε μετά από δύο μέρες και προκαλούν υπερβολική ευαισθησία.

Άλλος κίνδυνος που μπορεί να προκαλέσει ο ψευδάργυρος είναι για τα έμβρυα και τα νεογνήνητα. Αυτός συνήθως εμφανίζεται όταν οι μητέρες τους έχουν απορροφήσει μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και τα παιδιά μπορούν να εκτεθούν σε αυτό μέσω του αίματος ή του γάλατος των μητέρων τους (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>).

Επιδράσεις στο περιβάλλον

Η παραγωγή ψευδαργύρου στον κόσμο όλο αυξάνεται συνεχώς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όλο και περισσότερος ψευδάργυρος να καταλήγει στο περιβάλλον.

Το νερό είναι ρυπασμένο με ψευδάργυρο, λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων στα λύματα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, αφού τα υγρά απόβλητα τους δεν είναι εντελώς απαλλαγμένα από μέταλλα. Αυτό έχει ως συνέπεια τα ποτάμια να έχουν μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου στις όχθες τους. Ο ψευδάργυρος μπορεί επίσης να αυξήσει την οξύτητα των υδάτων.

Μερικά ψάρια μπορούν να συσσωρεύσουν ψευδαργύρο στο σώμα τους, όταν ζουν σε υδατικούς πόρους με μεγάλες ποσότητες αυτού του μετάλλου. Όταν αυτός εισέρχεται στα σώματα των ψαριών είναι σε θέση να αυξήσει τη ζήτηση στις ποσότητες τροφής τους.

Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου μπορεί να βρεθούν στο έδαφος. Όταν τα εδάφη της γεωργικής γης είναι ρυπασμένα με τον ψευδάργυρο, τα ζώα απορροφούν τις συγκεντρώσεις του βλάπτοντας την υγεία τους και κατ'επέκταση τον άνθρωπο. Μέσω των εδαφών μπορούν ακόμα να ρυπανθούν τα υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, τα φυτά που προσλαμβάνουν συχνά ποσότητες ψευδαργύρου δεν μπορούν να αναπτυχθούν σωστά, λόγω της συσσώρευσης του ψευδαργύρου στα εδάφη. Γι' αυτό δεν υπάρχει μεγάλη ποικιλία φυτών κοντά σε εργοστάσια. Σοβαρή είναι και η απειλή για τα καλλιεργήσιμα εδάφη, αν και χαμηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου θεωρούνται καλές ως λίπασμα. Τέλος, ο ψευδάργυρος μπορεί να διακόψει τη δραστηριότητα στο έδαφος, καθώς επηρεάζει αρνητικά τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και τους γαιοσκώληκες και έτσι η κατανομή της οργανικής ύλης μπορεί σοβαρά να επιβραδυνθεί εξαιτίας αυτού (<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>).

2.2.3 Μέθοδοι απομάκρυνσης

Για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων, όπως ιόντα ψευδαργύρου από υδατικά μέσα, ως επί το πλείστον χρησιμοποιείται χημική κατακρήμνιση, η οποία χρησιμοποιεί αλκαλικό διάλυμα για να αυξηθεί το pH του διαλύματος και να σχηματιστεί ένα ίζημα το οποίο θα απομακρυνθεί με διήθηση. Άλλες μέθοδοι απομάκρυνσης είναι η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροδιαπίδυση, η βιορόφηση, η προσρόφηση, η ανταλλαγή ιόντων, η συσσωμάτωση και η εκχύλιση με διαλύτη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων είναι πιο αποτελεσματική η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων και η προσρόφηση στερεών. Ωστόσο, το υψηλό κόστος κεφαλαίου και η αναγέννηση των ρητινών ανταλλαγής ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της έρευνας του χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών.

Διάφορα χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι κάποια είδη ρυζιού, διάφορα είδη biochar και τέφρα (Gupta et al., 2010).

Συνοπτικά παρουσιάζονται οι μέθοδοι απομάκρυνσής τους:

❖ Κατακρήμνιση

Κατακρίμνιση είναι η πιο κοινή μέθοδος για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα της τάξης των ppm. Δεδομένου ότι ορισμένα μεταλλικά άλατα είναι αδιάλυτα στο νερό, όταν καταβιθυστούν προστίθεται σε αυτά όση ποσότητα ανιόντος χρειάζονται. Αυτή η διαδικασία είναι αρκετά οικονομική, αλλά η αποτελεσματικότητα της απόδοσής της επηρεάζεται από το χαμηλό pH και την παρουσία άλλων αλάτων (ιόντων). Η κατακρήμνιση με ασβέστη, δισουλφίδιο ή ανταλλαγής ιόντων είναι αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων σε χαμηλή συγκέντρωση.

❖ Ανταλλαγή ιόντων

Αυτή είναι μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται με επιτυχία στη βιομηχανία για την απομάκρυνση των μετάλλων από λύματα. Αν και είναι σχετικά ακριβά σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους, έχει την ικανότητα να μειώσει επίπεδα ppb ενώ το χειρίζεται ένα σχετικά μεγάλο όγκο. Ένας εναλλάκτης ιόντων είναι ένα στερεό το οποίο βοηθάει στην ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων από το περιβάλλον. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να χειριστεί συμπυκνωμένο διάλυμα και ότι η ανταλλαγή ιόντων είναι μη επιλεκτική και ιδιαίτερα ευαίσθητη σε pH του διαλύματος.

❖ Ηλεκτρο-εναπόθεση (electro-winning)

Χρησιμοποιείται ευρέως στις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές βιομηχανικές εργασίες και στην αποστράγγιση των οξέων στα ορυχεία. Χρησιμοποιείται ακόμα στο μετασχηματισμό μετάλλου και ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών βιομηχανιών για την

αφαίρεση και την ανάκτηση των μετάλλων. Μέταλλα όπως Ag, Au, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sn και Zn που υπάρχουν στα λύματα μπορούν να ανακτηθούν με ηλεκτρο-εναπόθεση.

❖ Ηλεκτροσυσσωμάτωση (Electro-coagulation)

Είναι μια προσέγγιση ηλεκτροχημική, η οποία χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρικό ρεύμα για την απομάκρυνση μετάλλων από το διάλυμα. Αυτό το σύστημα είναι επίσης αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, των διαλυμένων μετάλλων και των χρωστικών ουσιών. Η παρουσία των ρύπων στα υγρά απόβλητα διατηρείται σε διάλυμα με ηλεκτρικά φορτία. Όταν αυτά τα ιόντα και τα άλλα φορτισμένα σωματίδια εξουδετερώνονται με ιόντα αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων που παρέχονται από το σύστημα, γίνεται αποσταθεροποίησή τους και το ίζημα μετατρέπεται σε σταθερή μορφή.

❖ Συγκόλληση (Cementation)

Είναι μια άλλη μέθοδο κατακρήμνισης, στην οποία υπάρχει ένας μηχανισμός όπου ένα μέταλλο που έχει υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης περνά στο διάλυμα, π.χ. οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου σε δισθενές σίδηρο, για να αντικαταστήσει ένα μέταλλο που έχει ένα χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης. Ο χαλκός είναι το μέταλλο που διαχωρίζεται πιο συχνά με συγκόλληση, μαζί με τα ευγενή μέταλλα, όπως Ag, Au και Pb καθώς και As, Cd, Ga, Pb, Sb και Sn.

❖ Αντίστροφη Όσμωση

Η αντίστροφη όσμωση περιλαμβάνει τη χρήση των ημιπερατών μεμβρανών για την ανάκτηση των μεταλλικών ιόντων από το αραιό διάλυμα (Ahluwalia and Goyal, 2007).

2.3 Προσρόφηση

2.3.1 Βασικές αρχές

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών που βρίσκονται σε ένα διάλυμα πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Είναι δηλαδή μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση (Metcalf & Eddy 2003).

Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Συνηθέστεροι προσροφητές είναι διάφορα οξείδια μετάλλων (πχ οξείδια αργιλίου και σιδήρου), ρητίνες, το έδαφος και ο ενεργός άνθρακας. Ο τελευταίος αποτελεί το πλέον διαδεδομένο προσροφητικό υλικό, οργανικών κυρίως ενώσεων, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει και κυμαίνεται από 600 έως 1000 m²/g. (Γιδαράκος, 2006; Ξεκουκουλωτάκης, 2011)

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κυρίως λόγω του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια εδαφικών σωματιδίων. Επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και των υδάτινων όγκων.

Η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

1. Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού

Αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσω των μονάδων επαφής του ενεργού άνθρακα.

2. Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας

Είναι η μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

3. Μεταφορά μέσα στους πόρους

Αφορά στη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων με συνδυασμό τη μοριακή διάχυση μέσα στο υγρό των πόρων και/ ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου

4. Προσρόφηση (ή ρόφηση)

Αφορά στη προσκόλληση/ κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους. Η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν:

- ❖ Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- ❖ Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- ❖ Αλληλεπιδράσεις διπόλου- διπόλου
- ❖ Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- ❖ Δυνάμεις London ή van der Waals
- ❖ Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- ❖ Δεσμούς υδρογόνου

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων με το βραδύτερο να ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση. Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του υλικού έχει καλυφθεί πλήρως (Metcalf & Eddy, 2003).

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

1. Προσρόφηση ανταλλαγής

Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού

2. Φυσική προσρόφηση

Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

3. Χημική προσρόφηση

Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με τη συγκεκριμένη ουσία.

Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας (Γιαννακουδάκης, 2000).

2.3.2 Ισορροπία Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας περιλαμβάνουν την διαλυτότητα, μοριακή δομή, μοριακό βάρος, πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες ενεργού άνθρακα σε ένα σταθερό όγκο υγρού όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφούμενη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα (Metcalf & Eddy, 2003).

Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου: q_e = συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία, mg προσροφούμενης ουσίας/ g προσροφητικού μέσου

C_o = αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, mg/L

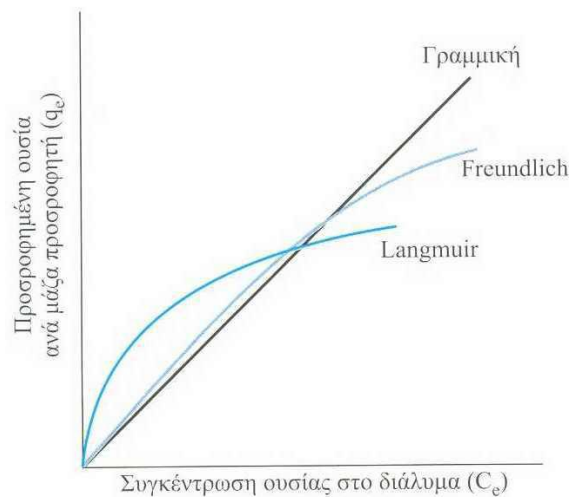
C_e = τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης, mg/L

V = όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα, L

m = μάζα του προσροφητικού μέσου, g

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, με πιο σημαντικές τις:

- ❖ Γραμμική ισόθερμη
- ❖ Ισόθερμη Freundlich
- ❖ Ισόθερμη Langmuir



Εικόνα 2: Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισοθερμίας, ισοθερμίας Freundlich, ισοθερμίας Langmuir (Τιδαράκος, 2006)

Γραμμική Ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισοθερμίας είναι η εξής:

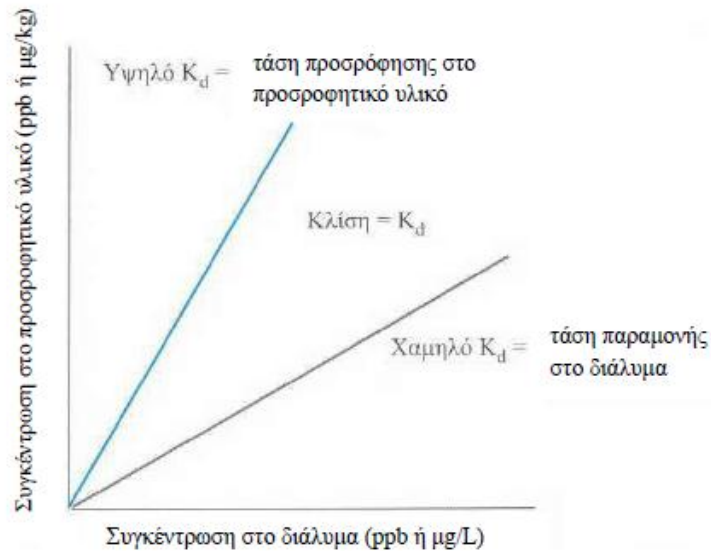
$$q_e = K_d \cdot C_e$$

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L³/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισοθερμίας προσρόφησης. Επομένως, μια γραμμική ισοθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισοθερμίας προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , δείχνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα.



Εικόνα 3: Κατανομή δυο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d (Γιδαράκος, 2006)

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής του οργανικού άνθρακα K_{oc} . Ο συντελεστής αυτός ορίζεται ως η κλίση της καμπύλης $K_d=f(f_{oc})$ από την ακόλουθη σχέση:

$$K_{oc} = \left(\frac{\partial K_d}{\partial f_{oc}} \right)$$

Στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα γραμμική προσρόφηση ισχύει:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

όπου: K_{oc} = ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα [L^3/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]

f_{oc} = η περιεκτικότητα προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα [%κ.β]

(Γιδαράκος, 2006)

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος (Γιδαράκος, 2006). Χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων και προέκυψε εμπειρικά το 1912 (Metcalf & Eddy, 2003). Η μορφή της είναι η ακόλουθη:

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

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

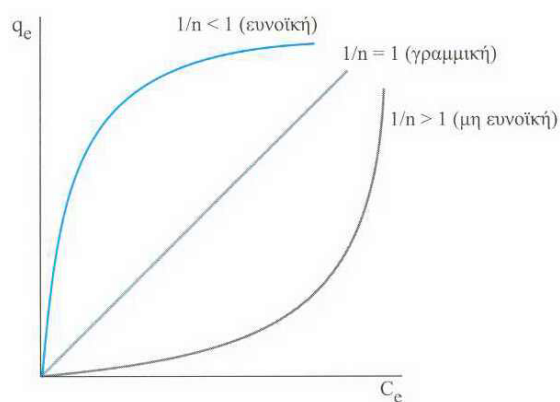
C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί) [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης) [αδιάστατο μέγεθος]

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

- ❖ αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- ❖ αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- ❖ αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- ❖ αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Εικόνα 4: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Γιδαράκος, 2006)

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

1. υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια
2. η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική (Metcalf & Eddy, 2003).

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η ακόλουθη:

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

όπου: q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [M/M]

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [L³/M]

2.3.3 Κινητική Προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης έχει ως στόχο την κατανόηση της δυναμικότητας της προσρόφησης και την εύρεση της τάξης της σταθεράς. Κάποια από τα κινητικά μοντέλα που μπορούν να εφαρμοστούν για τη μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, είναι τα ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης, διασωματιδιακής διάχυσης και η εξίσωση Elovich (Rahchmani et al., 2011).

❖ Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Τα δεδομένα της κινητικής προσρόφησης που περιγράφονται από τον Lagergen και το ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο, το οποίο αποτελεί την αρχαιότερη γνωστή εξίσωση που περιγράφει το ποσοστό προσρόφησης, βασίζονται στην ικανότητα προσρόφησης. Η διαφορική του εξίσωση είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Όπου:

K_1 = η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης (hours^{-1})

q_e = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

❖ Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είναι της ‘‘ψευδοδεύτερης τάξης’’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Όπου:

K_2 = η σταθερά ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης ($\text{g mg}^{-1} \text{ hours}^{-1}$)

q_e = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

❖ Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης

Είναι το τρίτο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Al-Ghouti et al, 2005; Qodan et al, 2007):

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

όπου: q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

x_i = μια σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg g^{-1})

K_p = η σταθερά ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης ($\text{mg g}^{-1} \text{ hours}^{1/2}$)

Η τιμή του K_p μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη του q_t ως προς $t^{1/2}$

❖ Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην κινητική προσρόφησης και περιγράφει χημική προσρόφηση (χημική αντίδραση) μηχανισμού στη φύση. Παρουσιάστηκε αρχικά το 1939 και αποδείχθηκε κατάλληλη για συστήματα με ετερογενείς επιφάνειες προσρόφησης. Στο παρελθόν, αυτή η εξίσωση είχε εφαρμοστεί στην προσρόφηση του Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} και Zn^{2+} και γενικότερα πολλά συστήματα προσρόφησης με μέταλλα (Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Se^{4+} , As^{5+} , K^+ , Pb^{2+} , κ.τ.λ.) έχουν περιγραφεί από αυτή την εξίσωση (Wu et al., 2009).

Αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα μοντέλα για την περιγραφή ενεργοποιημένης χημειορόφησης. Μετά την ρύθμιση και την προσπάθεια απλοποίησής της, η εξίσωση Elovich μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t$$

όπου: a, b = σταθερές για το μοντέλο αυτό που λαμβάνονται από την κλίση της γραφικής παράστασης q_t με $\ln t$ (Hameed et al., 2008).

3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Καφές

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε δείγμα καφέ και πιο συγκεκριμένα απόβλητα χρησιμοποιημένου καφέ που προήλθαν από οικιακές μηχανές και μηχανές εσπρέσο καφετεριών της περιοχής των Κουνουπιδιανών και κυλικείων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το δείγμα αυτό συλλέχτηκε σε ειδικά δοχεία και μεταφέρθηκε στο χώρο του εργαστηρίου για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αφού πρώτα υπέστη ξήρανση στους 105° C.

3.2 Παρασκευή Biochar

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως κύριο υλικό το biochar (coffee biochar), πέντε διαφορετικών ειδών ανάλογα με τη θερμοκρασία πυρόλυσης του καθενός. Για την παραγωγή τους έγινε αρχικά πυρόλυση και στη συνέχεια έκπλυση του προϊόντος της πυρόλυσης.

Κατά το πρώτο στάδιο η πυρόλυση του καφέ έγινε σε συνθήκες περιορισμένης περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 300, 400, 500, 600 και 700° C. Αρχικά τοποθετήθηκε ικανή ποσότητα από τον καφέ σε ειδικό χωνευτήριο από πορσελάνη μέχρι την πλήρωσή του, συμπίεστηκε ώστε να περιοριστεί η ύπαρξη αέρα μέσα στο χωνευτήριο και καλύφθηκε με ειδικό πορσελάνινο καπάκι. Έπειτα το ειδικό χωνευτήριο με την ποσότητα καφέ και το καπάκι από πάνω τοποθετήθηκε στον κλίβανο για τρεις ώρες. Κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας ρυθμίζεται η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κλιβάνου και τις επόμενες δύο ώρες σταθεροποιείται. Ο αριθμός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε σε αυτό το στάδιο ήταν διαφορετικός για κάθε θερμοκρασία ανάλογα με το ποσοστό μετατροπής του καφέ σε biochar.

Μετά το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση των biochar μέσω της διάλυσης τυχόντων συσσωματωμάτων σε γουδί, ώστε να διευκολυνθεί το επόμενο στάδιο της έκπλυσης. Τα παραγόμενα υλικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο και αποθηκεύτηκαν σε αφυγραντήρα μέχρι να ακολουθήσει το επόμενο στάδιο.

Κατά το δεύτερο στάδιο, αυτό της έκπλυσης των προϊόντων της πυρόλυσης, κάθε υλικό τοποθετήθηκε σε διαφορετικές κωνικές φιάλες μαζί με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1/15 (g/mL). Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν οι κωνικές φιάλες στην τράπεζα ανάδευσης για 1 h και μετά το πέρας της ανάδευσης το περιεχόμενο των φιαλών υπέστη διήθηση. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού και το στερεό υπόλειμμα (biochar) που παρέμεινε στο φίλτρο

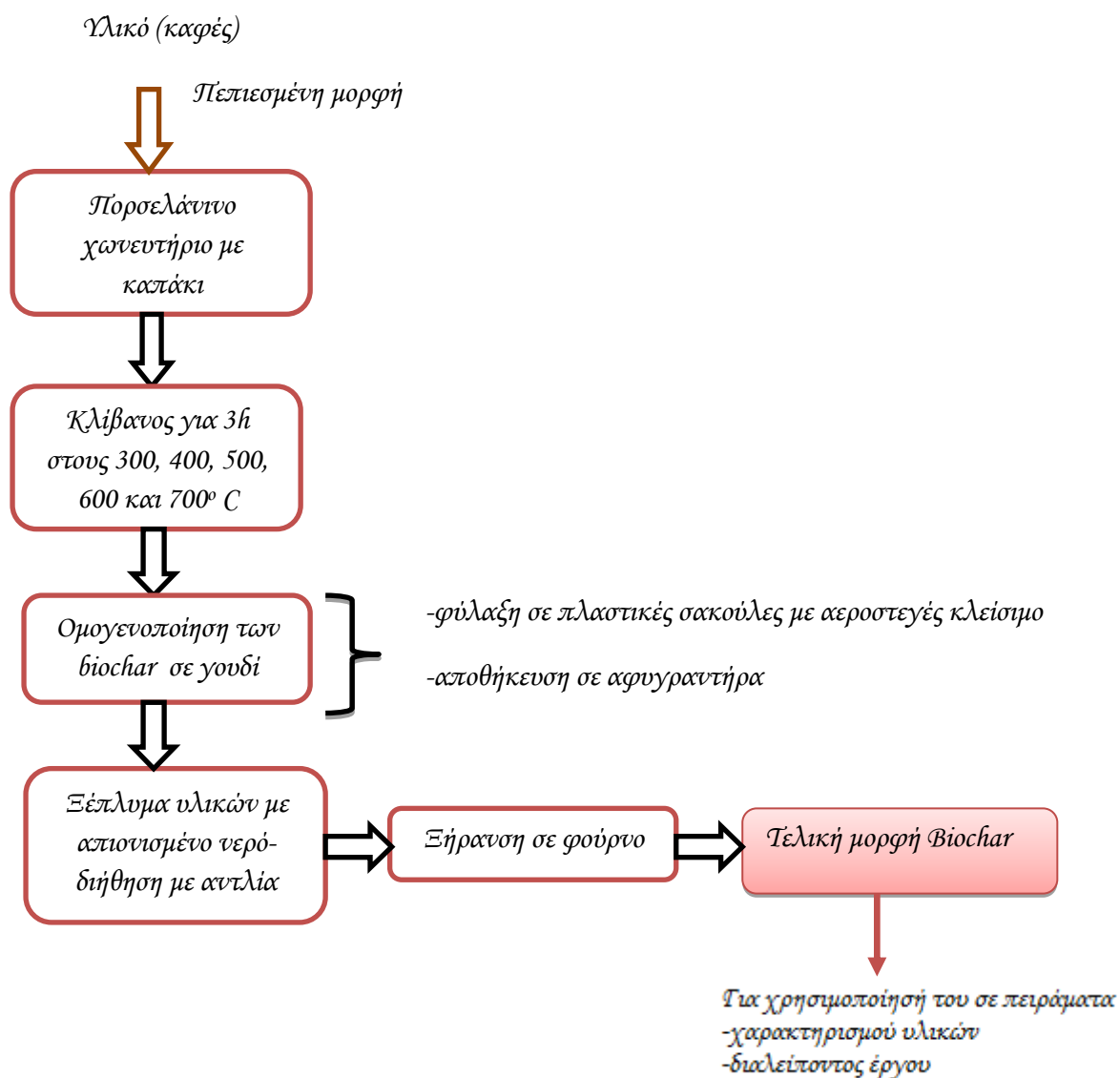
ξεπλύθηκε τρεις φορές με ικανή ποσότητα απιονισμένου νερού. Έπειτα το στερεό υπόλειμμα οδηγήθηκε σε φούρνο ξήρανσης και παρέμεινε εκεί έως ότου να μην υπάρχει κάποιο ίχνος υγρασίας στο biochar. Μετά την ξήρανση τα υλικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες με αεροστεγές κλείσιμο και φυλάχθηκαν μέχρι να χρησιμοποιηθούν σε επόμενα πειράματα. Σκοπός αυτού του σταδίου ήταν η απομάκρυνση της περισσειας τέφρας και ο καθορισμός της τελικής μορφής biochar.

Για συντομία στα διαφορετικά είδη biochar δόθηκαν κωδικοποιημένες ονομασίες, οι οποίες περιγράφονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1:Κωδικοποιημένες ονομασίες Biochar

Biochar	Υλικά μετά την έκπλυση με απιονισμένο νερό (DW)
<i>Πυρόλυση στους 300° C</i>	CB300
<i>Πυρόλυση στους 400° C</i>	CB400
<i>Πυρόλυση στους 500° C</i>	CB500
<i>Πυρόλυση στους 600° C</i>	CB600
<i>Πυρόλυση στους 700° C</i>	CB700

Ακολουθεί σχηματική περιγραφή της παρασκευής biochar:



Εικόνα 5: Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής biochar

3.3 Χαρακτηρισμός Υλικών

Σε αυτό το σημείο αναφέρονται και σχολιάζονται οι κύριες ιδιότητες ως προς τις οποίες χαρακτηρίστηκαν τα υλικά της παρούσας εργασίας, δηλαδή το αρχικό απόβλητο καφέ και τα πέντε είδη biochar. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν το pH, στοιχειακή ανάλυση (CHNS), θερμογόνος δύναμη και προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου. Ακολουθεί εκτενέστερη περιγραφή των ιδιοτήτων:

❖ Προσδιορισμός pH

Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή μέτρησης pH τύπου "pH 25" της εταιρίας Crison. Ο προσδιορισμός του έγινε τόσο σε απιονισμένο νερό όσο και σε διάλυμα KCl 1N σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:10, σύμφωνα με τους Major et al (2010b). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε ειδικά φυγοκεντρικά φιαλίδια, στην ποσότητα του 0.1 g, μαζί με 10 mL απιονισμένου νερού ή διαλύματος KCl ανάλογα τη βάση προσδιορισμού που ζητούνταν. Αυτά τα μπουκαλάκια τοποθετήθηκαν για 1 h σε ταχύτητα 250 rpm (στην τράπεζα ανάδευσης) και έπειτα με τη βοήθεια του οργάνου που προαναφέρθηκε προσδιορίστηκε το pH.

❖ Στοιχειακή ανάλυση

Με αυτή την ανάλυση προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των υλικών σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S), η οποία έγινε με τη βοήθεια της συσκευής EuroVector, Element Analysis CHNS-O. Η ανάλυση βασίζεται στις αρχές της καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Αρχικά τοποθετήθηκαν μέσα σε 6 ειδικές κάψουλες από κασσίτερο 2 mg από κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένου και του καφέ. Οι κάψουλες διπλώνονται κατάλληλα για να σφραγίσουν και εισάγονται στον αυτόματο δειγματολήπτη 40 θέσεων. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης το προς μέτρηση δείγμα πέφτει στη στήλη χαλαζία που έχει θερμοκρασία 1,020° C και καίγεται. Η ανάλυση του κάθε δείγματος διαρκεί 300 sec και ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο. Στη συνέχεια, τα αέρια που προκύπτουν διαχωρίζονται στη χρωματογραφική στήλη και ανιχνεύονται από ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος είναι τοποθετημένος στην έξοδο της χρωματογραφικής στήλης και μετατρέπει τη μέτρηση σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο στέλνεται στο λογισμικό της ανάλυσης.

❖ Θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου AC300 της LECO. Αρχικά, τοποθετείται 1g από κάθε υλικό σε ειδικούς υποδοχείς, μέσα από τους οποίους περνά ένα λεπτό σύρμα, που χρησιμεύει για την ανάφλεξη των δειγμάτων. Έπειτα, η όλη συσκευή (με έναν υποδοχέα κάθε φορά) εισέρχεται σε μια οβίδα υψηλής ανθεκτικότητας σε πίεση 440 psi και σε ατμόσφαιρα καθαρού O₂. Η οβίδα μπαίνει μέσα σε θάλαμο στο αυτόματο θερμιδόμετρο, όπου περικλείεται με νερό δημιουργώντας ισοθερμικό σύστημα. Ένας μικροεπεξεργαστής διαβάζει τη θερμοκρασία του νερού για επτά λεπτά. Τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή μεταβολή του νερού, το μήκος του καμένου σύρματος και την περιεκτικότητα N₂S και την υγρασία του δείγματος. Το θερμιδόμετρο υπολογίζει την ανώτερη θερμογόνο δύναμη επι ξηρού δείγματος και η τιμή δίνεται σε μονάδες cal/gr.

❖ Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου

Για τον προσδιορισμό σημείου μηδενικού φορτίου υιοθετήθηκε μια αρκετά διαδεδομένη και αξιόπιστη μέθοδος η " pH drift method " (Yang et al, 2004). Κατά τη διεξαγωγή της μεθόδου αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα CaCl₂ με συγκέντρωση 0.005 M , το οποίο υπέστη βρασμό μέχρι να απομακρυνθεί το CO₂ και στη συνέχεια ψήχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα το pH ρυθμίστηκε σε τιμές μεταξύ 2 και 10 με την προσθήκη μικροποσοτήτων 0.5 M HCl ή 0.5 M NaOH. Σε γυάλινα μπουκαλάκια με καπάκι τοποθετήθηκε 0.06 g από κάθε biochar και 20 mL του διαλύματος με ρυθμισμένο pH, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης στις 250 rpm για 24 h, ώστε να επέλθει ισορροπία. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετρήθηκε ξανά το pH σε κάθε φυαλίδιο και κατασκευάστηκε διάγραμμα τελικού συναρτήσει αρχικού pH ($pH_{final}-pH_{initial}$). Το σημείο τομής της σχηματιζόμενης καμπύλης με την ευθεία $pH_{final}=pH_{initial}$ αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου pH_{PZC} .

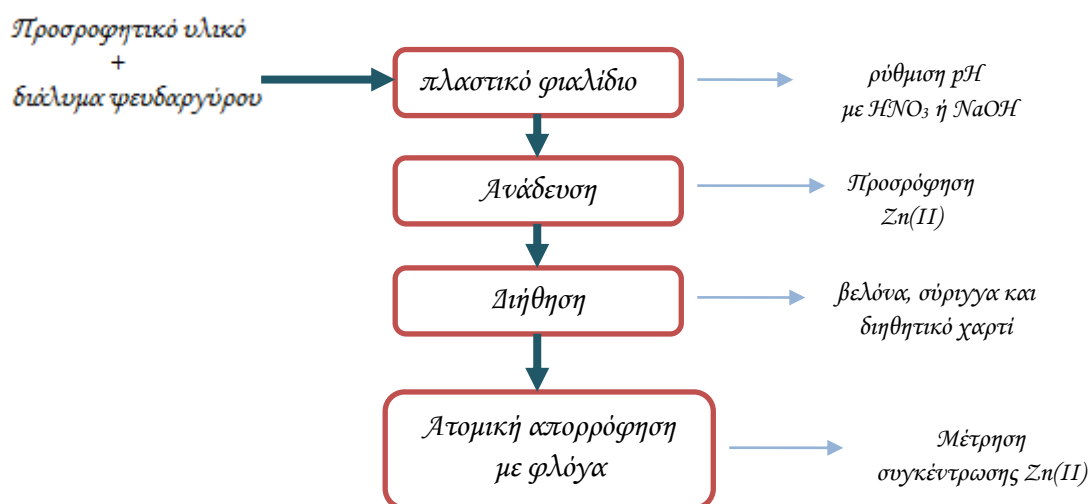
3.4 Πειράματα διαλείποντος έργου

3.4.1.Γενική μεθοδολογία

Για την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου (batch), τα οποία σχετίζονται με την επίδραση διαφορετικού χρόνου ανάδευσης, διαφορετικής δόσης προσροφητή, διαφορετικών pH και διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και στα τέσσερα πειράματα ήταν σε μεγάλο ποσοστό η ίδια, με τη μόνη διαφορά ότι κάθε φορά υπήρχε διαφορετική σταθερή παράμετρος πειράματος. Έτσι αρχικά για όλα τα πειράματα φτιάχτηκε διάλυμα ψευδαργύρου και ρυθμίστηκε το pH του. Στη συνέχεια ζυγίστηκε κάποια συγκεκριμένη ποσότητα από κάθε σειρά biochar μέσα σε ειδικά φιαλίδια και με σιφώνι πάρθηκαν 20 mL διαλύματος Zn^{2+} , τα οποία τοποθετήθηκαν μέσα στα φιαλίδια και με τη σειρά τους αυτά αναδεύτηκαν σε ταχύτητα 250 rpm στην τράπεζα ανάδευσης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας της ανάδευσης απομακρύνθηκαν τα φιαλίδια και ακολούθησε η μέτρηση του pH του καθενός και έπειτα η διήθησή τους. Η διήθησή τους έγινε με σκοπό να απομακρυνθεί το στερεό υλικό και να κρατηθεί μόνο το υγρό, από το οποίο θα διεξαχθούν τα αποτελέσματα του πειράματος. Τα διηθήματα οξυνίστηκαν με πυκνό(65%) οξύ HNO_3 σε $pH < 2$ και φυλάχθηκαν στο ψυγείο.

Η ανάλυση των διηθημάτων και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ψευδαργύρου σε αυτά πραγματοποιήθηκε μέσω ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή PERKIN-ELMER AAnalyst 100. Πριν τον προσδιορισμό σε $Zn(II)$ έγινε καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα διαλύματα, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν 0.1, 0.5, 1 και 5 ppm.



Εικόνα 6: Σχηματική περιγραφή πειραμάτων διαλείποντος έργου

3.4.2 Επίδραση pH

Κατά τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος κρατήθηκαν ως σταθερές παράμετροι η συγκέντρωση του διαλύματος με τον ψευδάργυρο (Zn^{2+}), ο χρόνος ανάδευσης και η δόση του προσροφητή. Οι τιμές του pH που ρυθμίστηκαν και στη συνέχεια μελετήθηκαν οι επιδράσεις τους ήταν 7. pH=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, αντίστοιχα.

3.4.3 Επίδραση χρόνου ανάδευσης

Αυτό το πείραμα έγινε με διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, σταθερή δόση προσροφητή 0.1 g, σταθερή αρχική συγκέντρωση διαλύματος Zn 0.5 mM και σταθερό pH=5, το οποίο προέκυψε ως βέλτιστο από το πείραμα επίδρασης του pH. Σκοπός του είναι η εύρεση του βέλτιστου δυνατού χρόνου ανάδευσης, στο χρονικό διάστημα του οποίου έχει επέλθει ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης και έχει διαπιστωθεί η επίδραση της προσθήκης biochar στη μεταβολή της συγκέντρωσης ψευδαργύρου στο διάλυμα. Οι χρόνοι στους οποίους έγινε το πείραμα κυμάνθηκαν από t=15 -1440 min.

3.4.4 Επίδραση δόσης προσροφητή

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές δόσεις προσροφητή, δηλαδή διαφορετική ποσότητα για κάθε biochar (από 2.5 g/L έως 100 g/L), και κρατήθηκε σταθερός ο χρόνος ανάδευσης (t=4 h), η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος με τον ψευδάργυρο (=0.5 mM) και το pH του διαλύματος (pH=5). Η τιμή του pH καθώς και ο χρόνος ανάδευσης είναι οι βέλτιστες τιμές που προέκυψαν από τα αντίστοιχα πειράματα. Σκοπός αυτού του πειράματος είναι να μελετηθεί η επίδραση της δόσης του προσροφητή στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ιόντων ψευδαργύρου (Zn).

3.4.5 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης

Ως σταθερές συνθήκες σε αυτό το πείραμα κρατήθηκαν ο χρόνος ανάδευσης (t=4 h), το pH του διαλύματος (pH=5) και η δόση του προσροφητή (=25 g/L), τα οποία υπολογίστηκαν ως βέλτιστα σε προηγούμενα πειράματα.

Ακολουθεί πίνακας που εμφανίζει τις συνθήκες των πειραμάτων.

Πίνακας 2: Συνθήκες πειραμάτων προσρόφησης

Σειρά πειραμάτων	Αρχική συγκέντρωση Zn(mM)	pH	Δόση προσροφητή (g/L)	Χρόνος επαφής (min)
<i>Επίδραση pH</i>	0.5	2 ,3 ,4 ,5 ,6 , 7 ,8 ,9 ,10	5	120
<i>Επίδραση χρόνου ανάδευσης</i>	0.5	5	5	15, 30, 60, 120, 240, 360, 1440
<i>Επίδραση δόσης προσροφητή</i>	0.5	5	2.5, 5, 12.5, 25 , 50 , 75, 100	240
<i>Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης</i>	0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 ,5	5	25	240

4.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Σε αυτό το σημείο παρατίθενται οι εξισώσεις και οι υπολογισμοί που χρειάστηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Αρχικά, έχοντας ως δεδομένα την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα καθώς και την τελική, η οποία μετρήθηκε από το μηχάνημα ατομικής απορρόφησης με φλόγα, τη μάζα του εκάστοτε biochar και τον όγκο του διαλύματος, βρέθηκε η τιμή της ροφούμενης ουσίας κάθε δείγματος.

Η εξίσωση υπολογισμού της είναι η εξής:

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

Όπου: q_e = η ροφούμενη ποσότητα μετάλλου (Zn για το πείραμα αυτό) ανά μονάδα

μάζας στην ισορροπία, [mmol/g]

C_o = η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L ή mM]

C_e =η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L ή mM]

V = ο όγκος του διαλύματος (=20 mL), [L]

m =η μάζα του κάθε υλικού (biochar), [g]

Στη συνέχεια με τα ίδια δεδομένα υπολογίστηκε ο δείκτης απομάκρυνσης, ο οποίος ισούται με τη διαφορά και αρχικής με της τελικής συγκέντρωσης, προς την αρχική συγκέντρωση επι εκατό. Η εξίσωση αυτή, δηλαδή, είναι:

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

Όπου: R =απομάκρυνση [%]

C_o = η αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L ή mM]

C_e = η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα, [mmol/L ή mM]

Για την μελέτη ισορροπίας προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης σε γραμμική μορφή. Οι εξισώσεις αυτές είναι:

❖ Γραμμική Ισόθερμη

Περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Για την γραφική της αναπαράσταση, κατασκευάζονται τα διαγράμματα της προσροφούμενης ποσότητας ψευδαργύρου ανά γραμμάριο προσροφητή q_e , συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης Zn στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας C_e . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d .

❖ Ισόθερμη Freundlich

Περιγράφεται από τη σχέση:

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

Για την γραφική αναπαράσταση αυτής της ισόθερμης, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του $\log(q_e)$ συναρτήσει του $\log(C_e)$. Από την κλίση της εκάστοτε ευθείας προκύπτει η παράμετρος $1/n$, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης, ενώ από την τεταγμένη προκύπτει ο συντελεστής κατανομής K , που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας.

❖ Ισόθερμη Langmuir

Περιγράφεται από τη σχέση:

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

Για την γραφική παράσταση αυτής της ισόθερμης, κατασκευάζονται τα διαγράμματα του C_e/q_e συναρτήσει του C_e . Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Zn , Q , ενώ από τις τεταγμένες προκύπτει η παράμετρος b που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης των χρησιμοποιούμενων υλικών.

Για την μελέτη της κινητικής των μηχανισμών προσρόφησης του ψευδαργύρου (Zn), εξετάστηκαν τέσσερα κινητικά μοντέλα: το μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης, το μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης και το μοντέλο Elovich.

❖ Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης:

Περιγράφεται από τη σχέση:

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log(q_{e,cal}) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου: $q_{e,exp}$ = είναι η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Zn σε κατάσταση ισορροπίας, που προκύπτει πειραματικά, ενώ

$q_{e,cal}$ = είναι η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Zn σε κατάσταση ισορροπίας που υπολογίζεται μέσω της ευθείας.

❖ Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Όπου: q_e = η ποσότητα των ιόντων μετάλλου που προσροφούνται ανα μονάδα βάρους του προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή η ικανότητα προσρόφησης,

q_t = η προσρόφηση ανά πάσα στιγμή t και k_2 είναι η σταθερά ρυθμού.

❖ Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Περιγράφεται από τη σχέση:

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

Όπου: q_t = η ικανότητα προσρόφησης οποιαδήποτε χρονική στιγμή t ,

k_{id} = η διασωματιδιακή σταθερά του ρυθμού διάχυσης

C = το πάχος της επιφάνειας

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του C , τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση του οριακού στρώματος στην διαδικασία της προσρόφησης.

❖ Εξίσωση Elovich

Περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Όπου: q_t = η ικανότητα προσρόφησης οποιαδήποτε χρονική στιγμή t

α = συντελεστής αρχικού ρυθμού προσρόφησης

β = συντελεστής εκρόφησης

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κομμάτι της εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στο πειραματικό μέρος, σχολιάζονται και συγκρίνονται με αποτελέσματα ανάλογων πειραμάτων με διαφορετικά υλικά.

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

➤ Καφές

Ένα από τα υλικά μελέτης της εργασίας είναι ο καφές (απόβλητο χρησιμοποιημένου καφέ) που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή coffee biochar (CB). Το εξεταζόμενο δείγμα καφέ χαρακτηρίζεται ως όξινο, αφού το pH κυμαίνεται γύρω στο 4 με 5, και έχει χαμηλό σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}). Η τιμή της θερμογόνου δύναμής του είναι μικρότερη από τα άλλα εξεταζόμενα υλικά και ισούται με 5047 cal/g. Από τη στοιχειακή ανάλυση προέκυψε ότι ο καφές έχει περιεκτικότητα σε C 50.94% και σε H 7.56%. Όσον αφορά τον άνθρακα (C) η τιμή είναι χαμηλότερη από τα άλλα υλικά, ενώ του υδρογόνου (H) υψηλότερη.

➤ Biochar

Μελετήθηκαν πέντε διαφορετικά είδη βιοεξανθρακώματος (biochar), τα οποία παρήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (300 - 700° C) και εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό. Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία πυρόλυσής τους επηρεάζει τις ιδιότητές τους.

Παρά το γεγονός ότι αρκετές παράμετροι συμβάλουν στον χαρακτηρισμό του εκάστοτε biochar κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η θερμοκρασία θεωρείται η πιο σημαντική (Tsai et al.,2011). Κατά τη δημιουργία βιοεξανθρακωμάτων παρατηρήθηκε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπήρχε μικρότερο ποσοστό μετατροπής καφέ σε biochar, μικρότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη και αύξηση σε περιεκτικότητα τέφρας (Πίνακας 6, Παραρτήμα Α). Αυξάνοντας δηλαδή τη θερμοκρασία παρασκευής των biochar αυξάνεται ο βαθμός απανθράκωσης που έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ικανότητα των biochar για προσρόφηση οργανικών ρύπων (Beesley et al.,2011). Έτσι, το CB300 είχε το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής καφέ σε biochar, ενώ το CB700 είχε το μικρότερο ποσοστό μετατροπής. Αυτή η πτώση στην απόδοση μετατροπής οφείλεται κυρίως στην αυξημένη πυρόλυση ορισμένων ενώσεων, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη και στην καύση οργανικών υλικών που είναι ανάλογη με την αυξημένη θερμοκρασία πυρόλυσης (Meng et al.,2013). Τα ποσοστά μετατροπής του καφέ για τα υπόλοιπα biochar κυμαίνονται ενδιάμεσα στα CB300 και CB700, και ανάλογα με τη θερμοκρασία τους αυξάνονται ή μειώνονται.

Κατά την ομογενοποίησή τους με διάλυμα KCl παρατηρήθηκαν χαμηλότερες τιμές pH απ' ό,τι με απιονισμένο νερό (DW). Αυτό ίσχυε για όλα τα biochar και η διαφορά των τιμών pH κυμαίνεται από 9-20%. Παρατηρήθηκε ότι το διάλυμα KCl μαζί με CB300 ή και καφέ (coffee) είναι όξινο, ενώ για CB400 είναι σχεδόν ουδέτερο και για τα υπόλοιπα biochar αλκαλικό.

Αξιοσημείωτο είναι ότι το CB700 χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές pH και pH_{PZC} , όπως ακόμα ότι το pH όλων των biochar είναι αυξημένο σημαντικά σε σύγκριση με το pH του καφέ (ακατέργαστης πρώτης ύλης) (Πίνακας 7 και Διάγραμμα 20, Παραρτήμα Α). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του pH σχετίζεται με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι μεγαλύτερη από 350° C η κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αρχίζουν να γίνονται στάχτη και τα αλκαλικά άλατα αρχίζουν να διαχωρίζονται από τα οργανικά υλικά, αυξάνοντας το pH του biochar (Meng et al, 2013; Cao and Harris, 2010).

Από τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των biochar σε άνθρακα αυξάνεται με την αύξηση θερμοκρασίας παραγωγής τους, ενώ η περιεκτικότητα σε υδρογόνο σε γενικές γραμμές μειώνεται, και σε άζωτο άλλοτε αυξάνεται και άλλοτε μειώνεται αλλά με μικρές διακυμάνσεις. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης χάνεται πρώτη ύλη, δηλαδή καφές στην προκειμένη περίπτωση, και μαζί με αυτή χάνονται ομάδες υδροξυλίου (OH) και σε υψηλότερες θερμοκρασίες χάνονται άτομα άνθρακα (C), οξυγόνου (O) και υδρογόνου (H) από τον πυρήνα του υλικού (Meng et al., 2013). Τα αποτελέσματα αυτά βρέθηκαν να συμπίπτουν με αποτελέσματα άλλων ερευνών (Meng et al. 2013 ; Cao and Harris 2010 ; Buah et al, 2007 ; Mukherjee et al, 2011 ; Chen et al, 2011).

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας χαρακτηρισμού των υλικών:

Πίνακας 3: Χαρακτηρισμός των υλικών

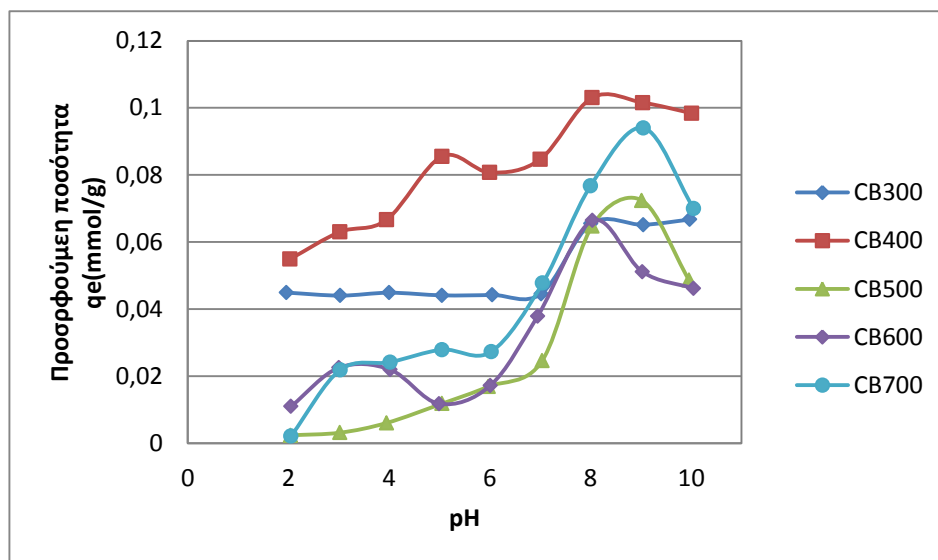
Ιδιότητες	Coffee	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
Απόδοση σε biochar %	-	80	78.4	77	72	56.4
pH						
Απιονισμένο νερό (DW)	4.52	7.22	8.65	9.55	9.58	9.95
KCl	4.13	5.84	7.22	8.7	9.13	9.44
pHPZC	4.75	7	7.5	8.4	8.25	8.6
Θερμογόνος Δύναμη (cal/g)	5046.9	7078.7	7087	6845.8	6922.2	6679.3
Στοιχειακή Ανάλυση						
C%	50.94	74.609	75.865	78.705	82.597	83.377
N%	2.16	3.536	4.11	3.14	2.264	3.127
H%	7.56	5.96	4.028	2.716	1.869	1.121

5.2 Πειράματα διαλείποντος έργου

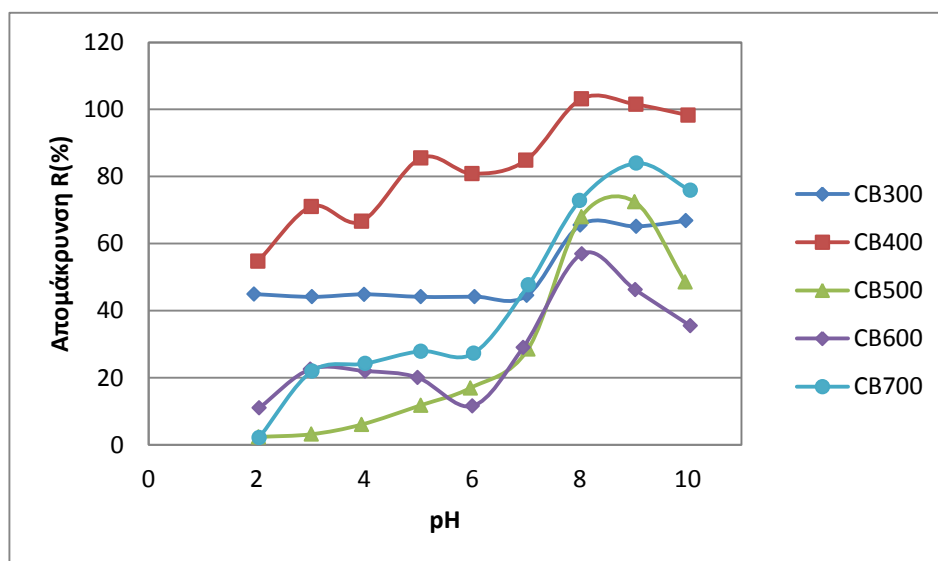
5.2.1 Πειράματα επίδρασης pH

Το pH είναι η σημαντικότερη παράμετρος της διαδικασίας της ρόφησης, επηρεάζοντας όχι μόνο το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού υλικού, αλλά και το βαθμό ιονισμού και ειδογένεσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα (Kolodynska et al.,2012 ;Li et al.,2010).

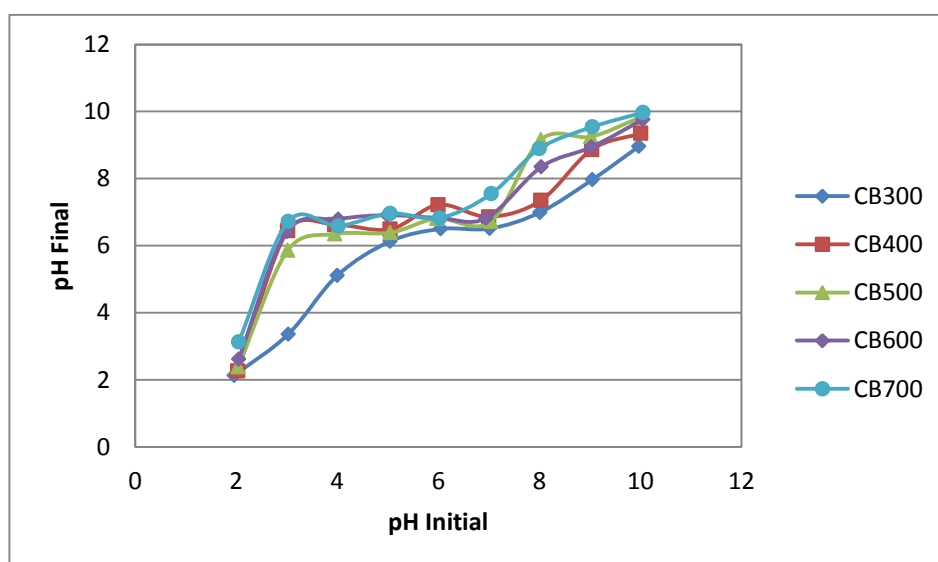
Με τη βοήθεια αυτών των πειραμάτων μελετήθηκε πως επιδρά ένα εύρος τιμών του pH στην προσρόφηση του ψευδαργύρου και διαπιστώθηκε ποιο pH είναι κατάλληλο για τη μέγιστη δυνατή προσρόφηση. Μελετήθηκαν τιμές pH από 2 έως και 10 για κάθε biochar και βάσει των αποτελεσμάτων που βρέθηκαν (Πίνακας 8, Παράρτημα Β), έγιναν γραφικές παραστάσεις qe-pH (Διάγραμμα 1) , R-pH (Διάγραμμα 2) και αρχικό pH- τελικό pH (Διάγραμμα 3) για όλα τα biochar.



Διάγραμμα 1: Ρόφηση (qe) σε υδατικό διάλυμα με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 2: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 3: Αρχικό pH υδατικού διαλύματος με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει τελικού pH

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 1 και Διάγραμμα 2 προκύπτει το γενικό συμπέρασμα ότι τόσο η προσροφούμενη ποσότητα ψευδαργύρου ανα g υλικού (biochar) όσο και η απομάκρυνση επηρεάζονται από την τιμή του pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα με την αύξηση του pH παρατηρείται στις περισσότερες περιπτώσεις αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης. Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζουν σε κάποιες τιμές τα υλικά CB400 και CB600, καθώς στο πρώτο παρατηρείται μια μείωση στο pH=6 ενώ στο δεύτερο στο pH=5 και έπειτα πάλι αύξηση. Το CB500 παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στο ποσοστό απομάκρυνσής του, αρχίζοντας με χαμηλές τιμές σε χαμηλά pH και σε μεγαλύτερα

pH αυξάνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του (>60%). Ακόμα προκύπτει από τα διαγράμματα ότι μετά τη τιμή pH=9 ελαττώνονται η τιμή της προσροφούμενης ποσότητας καθώς και αυτή της απομάκρυνσης. Τέλος, σε όλα τα υλικά παρατηρείται ότι σε pH=10 το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μικρότερο από το προηγούμενο.

Το pH είναι σημαντική παράμετρος της διαδικασίας της ρόφησης, το οποίο επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο αλλά και την ίδια τη ρόφηση. Σε υψηλότερες τιμές pH τα μεταλλικά ιόντα αρχίζουν και υδρολύονται πραγματοποιώντας ταυτόχρονα κατακρήμνιση. Είναι προφανές δηλαδή ότι η προσρόφηση των ιόντων μετάλλου αυξάνεται απότομα με αύξηση του pH σε $\text{pH} < 6$, και στη συνέχεια αυξάνεται βαθμιαία σε ένα υψηλό επίπεδο σε $\text{pH} > 6$. Αυτό εξηγείται με το ότι το pH αυξάνει τον ανταγωνισμό των ιόντων, σπάει το δεσμό των πρωτονίων και απελευθερώνει θέσεις σύνδεσής τους, οι οποίες οδηγούν στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της προσρόφησης. Η μειωμένη προσροφούμενη ποσότητα ψευδαργύρου σε χαμηλές τιμές pH, οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ιόντων H^+ στο διάλυμα, τα οποία έχουν υψηλή κινητικότητα και δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα Zn^{2+} , μειώνοντας έτσι τη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης. (Kolodynska et al,2012; Li et al, 2010).

Επομένως, η σχέση προσροφούμενης ποσότητας Zn(II) και pH, οφείλεται στον σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων υδροξειλίου, κατακρήμνισης χωρίς να αποκλείονται και πειραματικά σφάλματα. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και με τη σχέση μεταξύ αρχικού και τελικού pH.

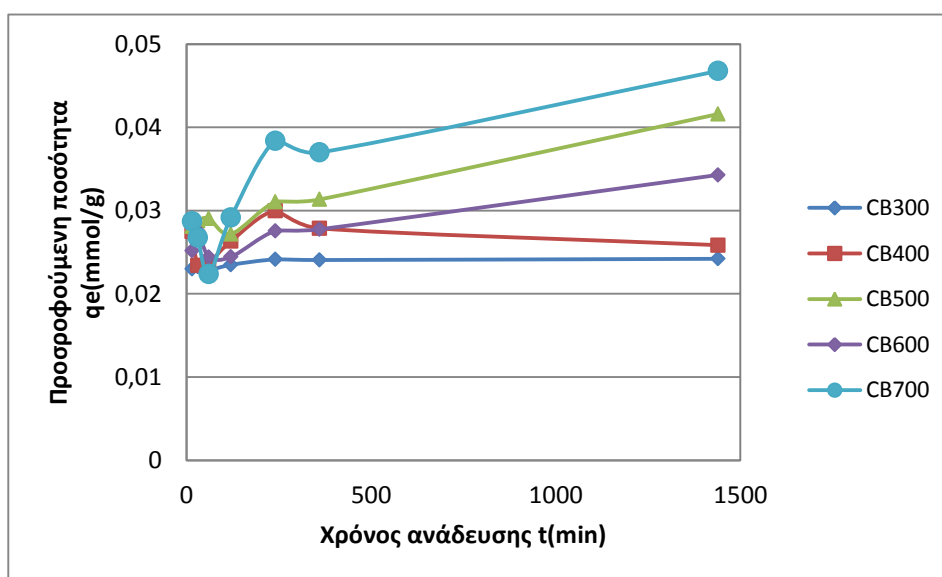
Το *Διάγραμμα 3* παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ αρχικού και τελικού pH όλων των υλικών. Διαπιστώνεται ότι αρχικά τα biochar αυξάνουν το τελικό pH του διαλύματος για μικρές αρχικές τιμές pH, ενώ μεγαλύτερες αρχικές τιμές δίνουν παρόμοιες τελικές. Εξαίρεση αποτελεί το αρχικό pH=2 που για όλα τα biochar δίνει μικρές τελικές τιμές κοντά στο 2. Αυτό δείχνει ότι τόσο η ανταλλαγή ιόντων όσο και των μηχανισμών κατακρήμνισης εμπλέκονται στην προσρόφηση.

Επομένως προκύπτει ότι σε $\text{pH}_{\text{initial}} < 4$ η προσρόφηση του μεταλλικού ιόντος είναι αρκετά χαμηλή, ενώ σε $\text{pH}_{\text{initial}} > 4$ αυξάνεται σημαντικά. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη φύση του biochar. Τα biochar απορροφούν κατά προτίμηση τα H^+ κάτω από αυτό το pH, ενώ πάνω από αυτό αυξάνεται η αρνητική πυκνότητα φορτίου στην επιφάνειά τους και οι συγκεντρώσεις H^+ είναι χαμηλότερες. (Atar et al,2012 ; Kolodynska et al,2012). Επομένως με αυτό το διάγραμμα ενισχύεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της προσρόφησης του Zn(II) μπορεί να αποδοθεί στην ανταλλαγή ιόντων μεταξύ κατιόντων μετάλλου και H^+ .

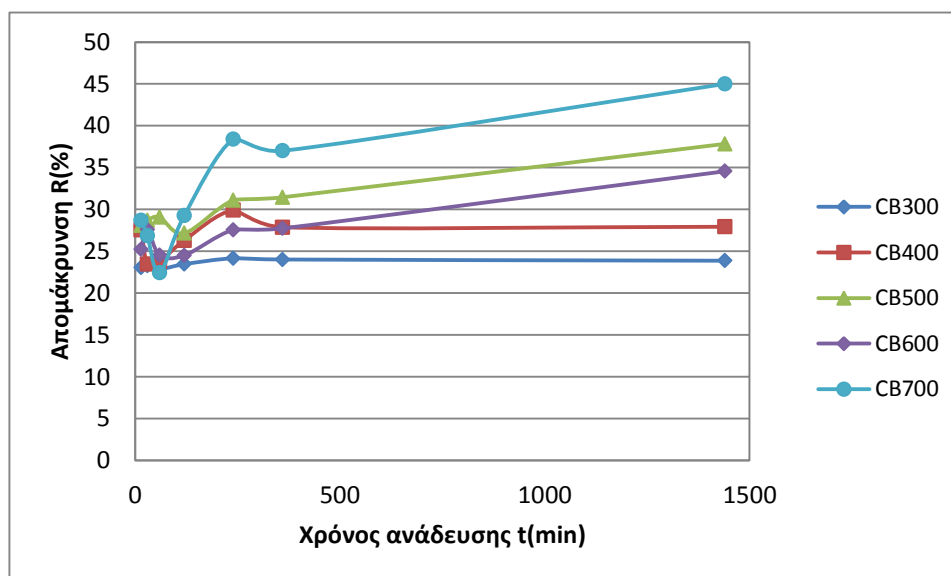
Τέλος, από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι η βέλτιστη τιμή pH για την προσρόφηση ψευδαργύρου είναι ίση με 5, γιατί μετά από αυτή την τιμή αρχίζει η κατακρήμνιση. Λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη τη βιβλιογραφία (Kolodynska et al,2012; Bhattacharya,2006; Mishra et al,2012 ; Chen et al,2011 ; Li et al,2009) χρησιμοποιήθηκε αυτή η τιμή pH για τα υπόλοιπα πειράματα.

5.2.2 Πειράματα επίδρασης χρόνου ανάδευσης

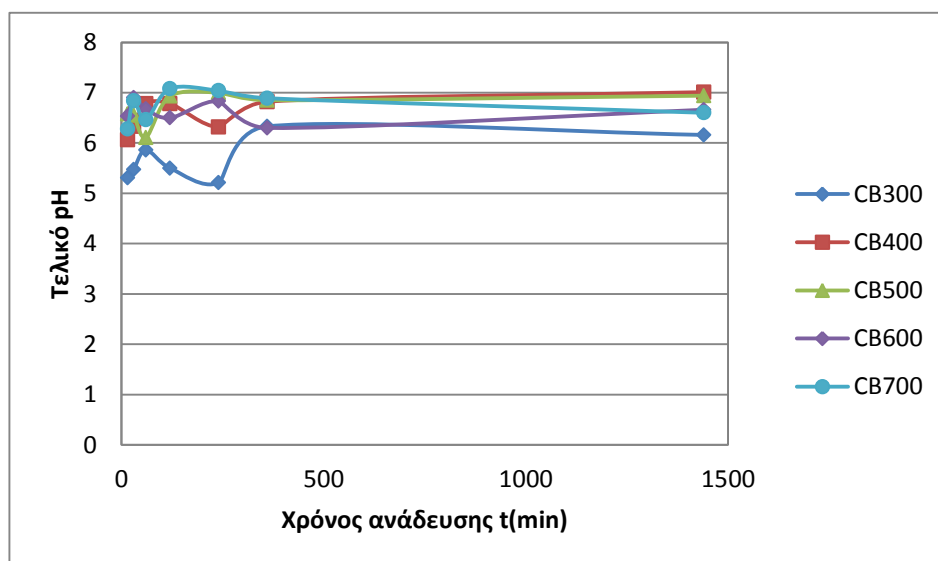
Ένα από τα πειράματα που διεξήχθησαν σε αυτή τη διπλωματική είναι και αυτό της επίδρασης του χρόνου ανάδευσης. Σε αυτό μελετάται κατά πόσο επηρεάζει ο χρόνος την προσρόφηση και την απομάκρυνση του μετάλλου (Πίνακας 9, Παράρτημα Β). Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ρόφησης με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης για όλα τα biochar.



Διάγραμμα 4: Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης



Διάγραμμα 5: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης



Διάγραμμα 6: Τελικό pH υδατικού διαλύματος με ψευδάργυρο (Zn) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 4 καθώς και στο Διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι η διεργασία ρόφησης του ψευδαργύρου Zn ακολουθεί πορεία δύο σταδίων για όλα τα CB. Αρχικά παρατηρείται ότι σε μικρούς χρόνους υφίστανται μικρές αυξομειώσεις στις τιμές της ρόφησης και της απομάκρυνσης, ενώ σε μεγαλύτερους ακολουθούν σταθερή ανοδική πορεία. Οι αυξομειώσεις αυτές οφείλονται στον ρυθμό προσρόφησης του ψευδαργύρου από κάθε biochar.

Πιο συγκεκριμένα από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το CB700 εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές ρόφησης και απομάκρυνσης, ακολουθώντας το CB500 και CB600, ενώ τις μικρότερες τιμές και διακυμάνσεις απομάκρυνσης παρουσιάζει το CB300. Σε όλα τα υλικά προκύπτει ότι από τις 6 h και μετά τα ποσοστά απομάκρυνσης και οι τιμές της προσρόφησης αυξάνονται συνεχώς, που σημαίνει ότι από εκείνη την ώρα και μετά εισέρχονται μικρότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο διάλυμα. Υπάρχει, δηλαδή, αρχικά ταχεία προσρόφηση που αντικαθίσταται στη συνέχεια με πολύ αργή προσέγγιση στην ισορροπία. Επιπλέον, όσο αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης, επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων της επιφάνειας των προσροφητών με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας και του ποσοστού απομάκρυνσης. (Li et al., 2010). Η φύση του προσροφητικού και διαθέσιμων θέσεων ρόφησης του επηρεάζουν τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας.

Ο ρυθμός της διαδικασίας προσρόφησης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας. Προσρόφηση σε ένα προσροφητικό υλικό από την υδατική φάση περιλαμβάνει τρία βήματα: (i) τη μεταφορά της προσροφούμενης ουσίας από την ελεύθερη φάση προς την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού, (ii) τη μεταφορά στο προσροφητικό είτε με διάχυση πόρου ή/και διάχυση επιφάνειας και (iii) την προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού. Το πιο αργό από αυτά τα βήματα καθορίζει το συνολικό ποσοστό της διεργασίας προσρόφησης.

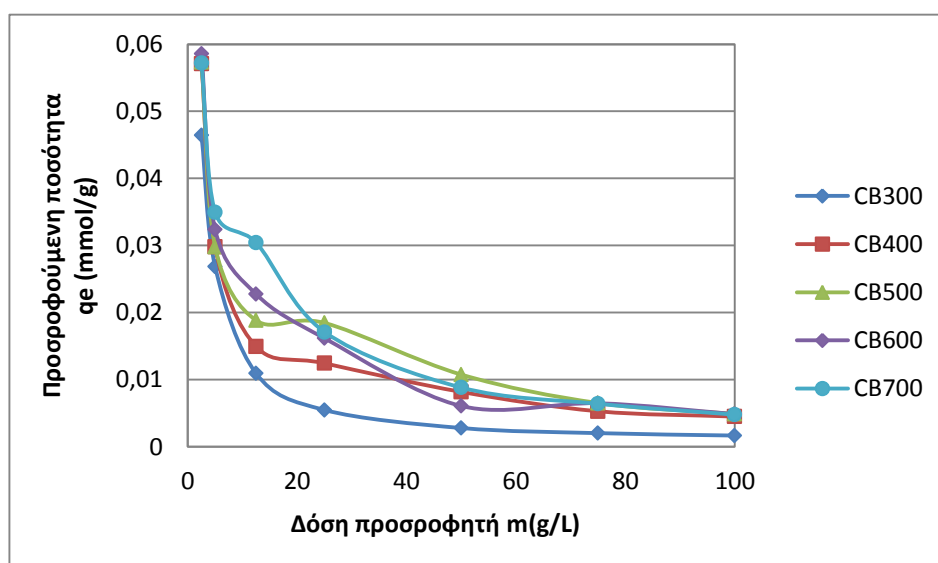
Στο Διάγραμμα 6 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης αυξάνεται και το τελικό pH κάθε υλικού. Διαπιστώνεται, ακόμα ότι από ένα χρονικό διάστημα και μετά δεν υπάρχουν αυξομειώσεις στις τιμές και ως επί το πλείστον το pH αυξάνεται ελάχιστα. Είναι εμφανές ότι το CB700 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές pH καθόλη τη διάρκεια του χρόνου ανάδευσης. Τα υπόλοιπα υλικά κυμαίνονται σε τιμές pH 5 έως περίπου 7. Το ότι το CB700 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές pH, οφείλεται στον τρόπο που παρήχθηκε, δηλαδή ότι σε αυτό έλαβε χώρα πυρόλυση στην υψηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με τα άλλα υλικά και άρα έχει μεγαλύτερη απόδοση, αλλά προφανώς εμφανίζει υψηλότερες τιμές το pH (Brewer, et al.,2009).

Τέλος, από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι η προσρόφηση αρχίζει να σταθεροποιείται στις 4 h = 240 min, γι αυτό επιλέγεται αυτός ο χρόνος ως βέλτιστος για την διεξαγωγή των επόμενων πειραμάτων. Με το αποτέλεσμα αυτό συμφωνούν αποτελέσματα ανάλογων πειραμάτων της βιβλιογραφίας (Gupta et al., 2010 ; Bhattacharya et al, 2006 ; Kalavathy et al ,2009).

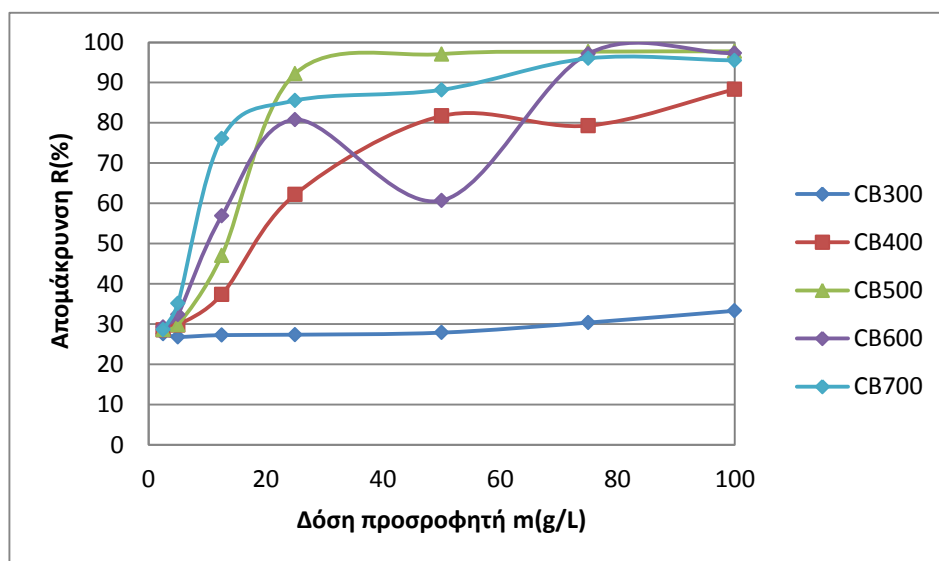
5.2.3 Πείραμα επίδρασης δόσης προσροφητή

Μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης είναι η χρησιμοποιούμενη ποσότητα προσροφητή. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι αρκετά σημαντική, αφού καθορίζει την ικανότητα του προσροφητή για μια δεδομένη αρχική συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας. (Li et al, 2010 ; Li et al, 2010)

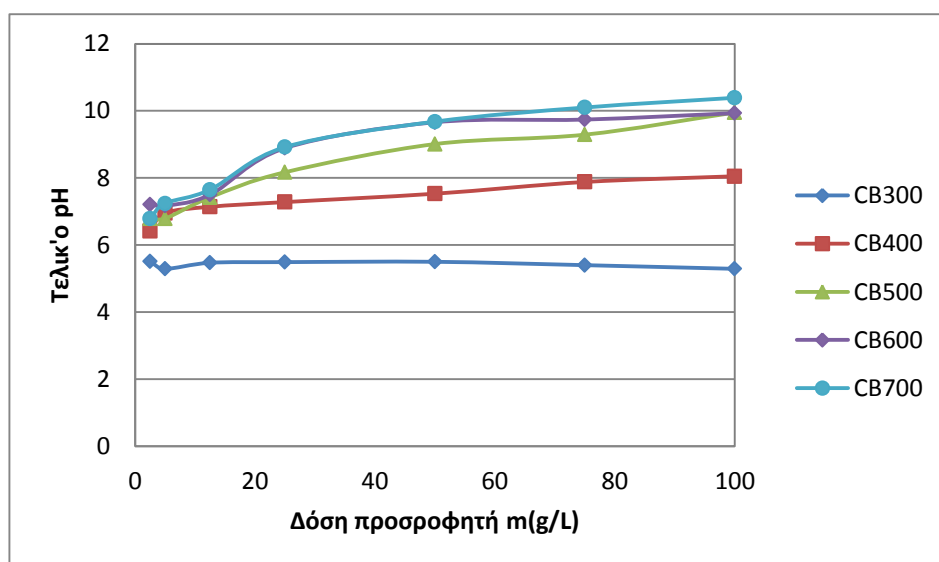
Μελετάται η επίδραση της δόσης του προσροφητικού υλικού (στο εύρος 2.5 -100 g/L) για την αποτελεσματικότητα του (Πίνακας 10, Παράρτημα Β). Τα διαγράμματα στα οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 7: Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της δόσης προσροφητή



Διάγραμμα 8: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της δόσης προσροφητή



Διάγραμμα 9: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει της δόσης προσροφητή

Από το Διάγραμμα 7 προκύπτει η επίδραση της μεταβολής της δόσης προσροφητή για τα ιόντα ψευδαργύρου. Παρατηρείται ότι αρχικά σε μικρότερες δόσεις υπάρχει μεγαλύτερη ρόφηση, ενώ όσο αυξάνεται η μάζα του προσροφητή μειώνεται ταυτόχρονα η τιμή της ρόφησης. Η προσρόφηση, δηλαδή, αυξάνει ταχέως με την αυξανόμενη δόση προσροφητή για τιμές 2.5 – 25 g/L και στη συνέχεια με μικρότερους ρυθμούς, όπου από την τιμή 25 g/L και μετά οι καμπύλες όλων των υλικών σχεδόν σταθεροποιούνται με μικρή μείωση.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα των προσροφητών στο διάλυμα, αρχικά με μεγάλο και στη συνέχεια με μικρότερο ρυθμό, εξαιτίας της ύπαρξης μη κορεσμένων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των υλικών. Όταν, δηλαδή, η δόση προσροφητή είναι μεγαλύτερη, τότε η ποσότητα Zn(II) στο διάλυμα "μοιράζεται" μεταξύ περισσότερων σωματιδίων, με αποτέλεσμα να επέρχεται μερικώς και όχι ολοκληρωτικός κορεσμός του καθενός (Πελλέρα ,2010; Li et al,2010). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των χώρων επιφανείας που προκύπτουν από την υψηλότερη δόση και συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού (Kolodynska et al,2012).

Όλα τα υλικά (CB300 - CB700) ακολουθούν την παραπάνω διαδικασία και τις χαμηλότερες τιμές προσρόφησης παρουσιάζουν το CB300 και έπειτα το CB400.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα η σταθεροποίηση στις τιμές της ρόφησης σε όλα τα υλικά αρχίζει από την τιμή της μάζας 25 g/L, γι αυτό συμπεραίνεται ότι είναι η καλύτερη τιμή δόσης προσροφητή. Με αυτό το αποτέλεσμα συμφωνούν και άλλες μελέτες (Gupta et al,2010 ; Li et al,2010; Kolodynska et al,2012).

Στο *Διάγραμμα 8* παρουσιάζεται η επι τοις εκατό απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τα υδατικά διαλύματα συναρτήσει της δόσης του προσροφητή. Παρατηρείται ότι για μικρές δόσεις υλικού λαμβάνει χώρα απότομη αύξηση, εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων ενεργών θέσεων ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας στο διάλυμα, ενώ για μεγαλύτερες δόσεις υλικού παρουσιάζεται αύξηση μικρότερου ρυθμού εξαιτίας της μείωσης των διαθέσιμων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των υλικών λόγω του κορεσμού τους.

Ειδικότερα, σε όλα τα υλικά παρατηρούνται μεγάλες τιμές απομάκρυνσης με κάποια από αυτά να έχουν αυξομειώσεις στις τιμές της καμπύλης τους, όπως το CB600 που μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσής του στα 50 g/L προσροφητή και έπειτα πάλι αυξάνεται και το CB400 που μειώνεται ελάχιστα το ποσοστό απομάκρυνσής του στα 50 g/L προσροφητή. Γενικότερα, χαμηλότερες τιμές απομάκρυνσης παρουσιάζει το CB300 με ομαλότερη καμπύλη, ενώ το CB500 εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές. Η διακύμανση στην απομάκρυνση του CB600 ανάμεσα σε 25 έως 75 g/L οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο υλικό ή πολύ πιθανόν και σε πειραματικό σφάλμα.

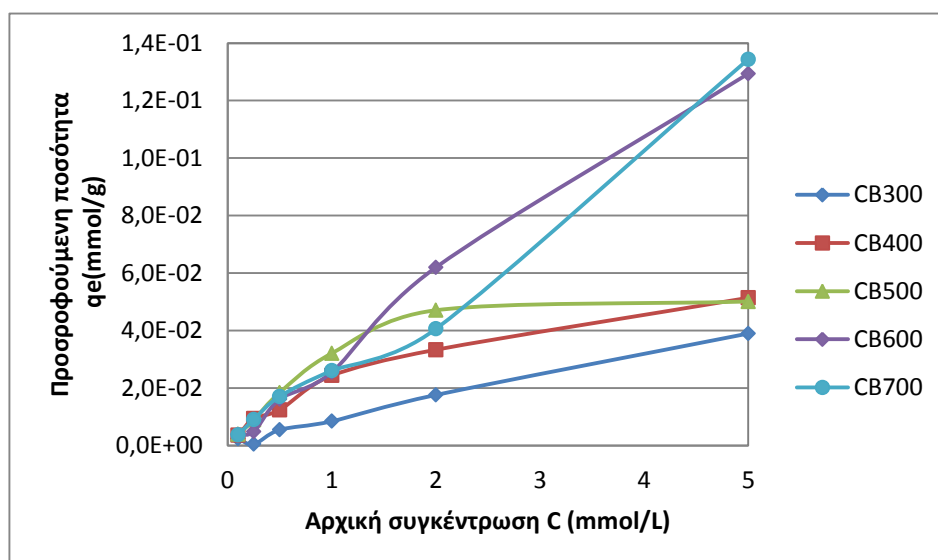
Επομένως, είναι σαφές ότι καθώς η δόση του προσροφητή αυξάνεται, η απόδοση αφαίρεσης των ιόντων ψευδαργύρου αυξάνεται ταυτόχρονα. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς υπάρχουν περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για τα ιόντα προσρόφησης σε υψηλότερη δόση προσροφητικών. Ωστόσο, με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού πάνω από 25 g/L εμφανίζεται μικρή αύξηση στην απομάκρυνση Zn(II). Ως εκ τούτου και από αυτό το διάγραμμα συμπεραίνεται ως καλύτερη δόση προσροφητή τα 25 g/L για να υπάρχει επαρκής προσρόφηση ιόντων Zn(II). Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία (Gupta et al,2010 ; Li et al,2010).

Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η μεταβολή του τελικού pH σε συνάρτηση με τη μάζα του προσροφητή για όλα τα υλικά. Το CB700 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές (υψηλότερη καμπύλη στο γράφημα) σε αντίθεση με το CB300 που εμφανίζει τις μικρότερες τιμές. Αυτό οφείλεται στο ότι οι τιμές των pH του CB700 στο τέλος του πειράματος είναι υψηλότερες όλων των υλικών, παρόλο που εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες (4 ώρες ανάδευση, αρχικό pH διαλύματος=5). Γενικά, το CB700 σαν υλικό έχει την τάση να εμφανίζει υψηλότερες τιμές pH, καθώς η πυρόλυσή του έχει λάβει χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρατηρείται ότι σε όλα τα υλικά με τιμή μάζας προσροφητή 25 g/L, δεν παρουσιάζονται μεγάλες μεταβολές στις τιμές του pH και οι καμπύλες όλων των υλικών ομαλοποιούνται. Γι αυτό συμπεραίνεται και από αυτό το διάγραμμα ότι η μάζα προσροφητή που επιτυγχάνει μεγαλύτερη προσρόφηση είναι τα 25 g/L. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί εξάλλου και με τη βιβλιογραφία (Gupta et al.,2010 ; Li et al.,2010).

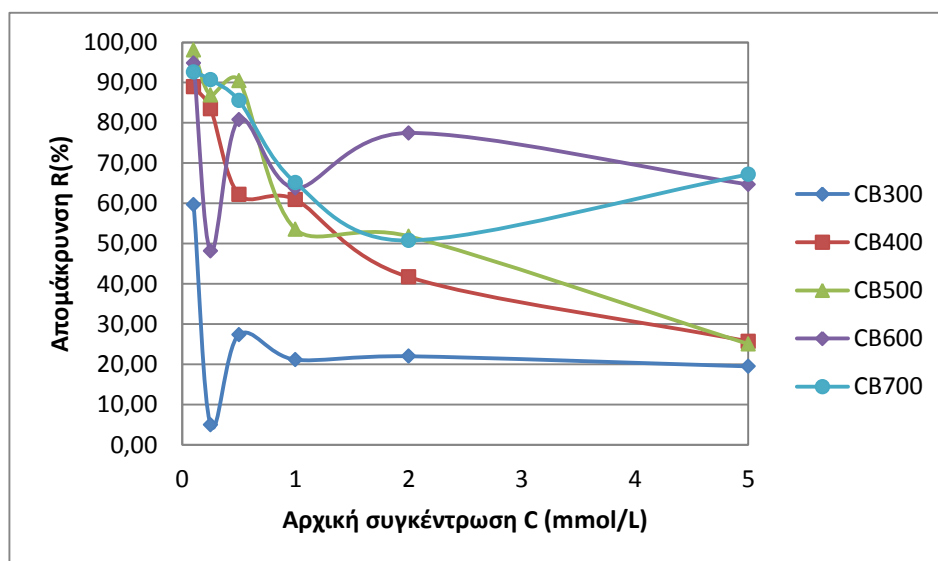
5.2.4 Πείραμα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης

Η αρχική συγκέντρωση ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα είναι σημαντικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται ο μηχανισμός απομάκρυνσης ιόντων του μετάλλου.

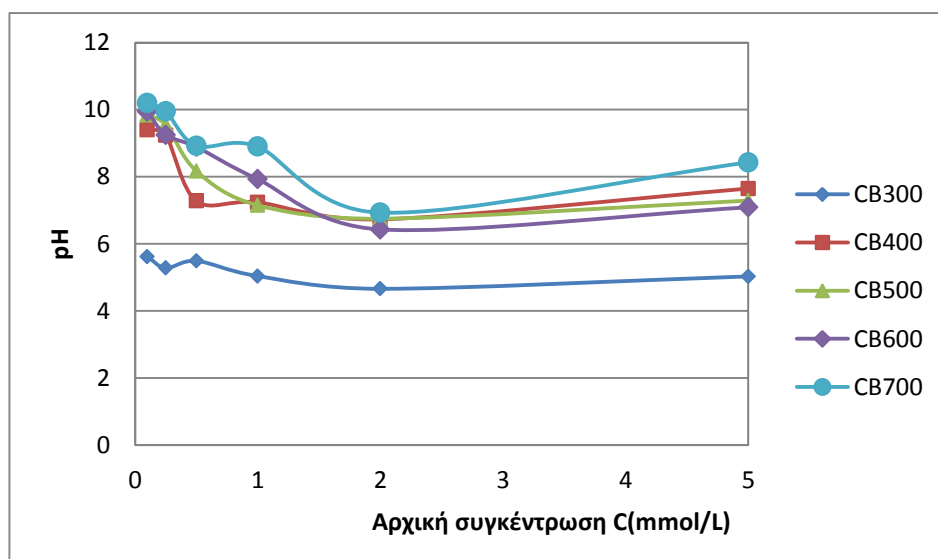
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα που περιγράφουν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Zn(II) στο διάλυμα, στην προσροφούμενη ποσότητα και στο ποσοστό απομάκρυνσής του. Τα διαγράμματα κατασκευάστηκαν με τις τιμές του Πίνακα 11 (Παράρτημα Β).



Διάγραμμα 10: Μεταβολή ρόφησης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 11: Μεταβολή απομάκρυνσης Zn για όλα τα CB συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης



Διάγραμμα 12: Μεταβολή τελικού pH συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

Στο Διάγραμμα 10 παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση, αυξάνεται ταυτόχρονα η προσροφούμενη ποσότητα q_e . Αυτό ισχύει για όλα τα υλικά, αλλά το καθένα από αυτά εμφανίζει διαφορετικές διακυμάνσεις στις τιμές του. Η ταυτόχρονη αυτή αύξηση οφείλεται στη δρώσα δύναμη της προσρόφησης, δηλαδή στη διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης του διαλύματος. Η διακύμανση στην ικανότητα ρόφησης μεταξύ των διαφόρων προσροφητικών υλικών σχετίζεται με το είδος και τα ποσοστά συγκέντρωσης στην επιφάνειά τους, η οποία είναι υπεύθυνη για την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα. Με την αύξηση της συγκέντρωσης μεγαλύτερη επιφάνεια είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση αυξάνοντας έτσι τις δραστικές θέσεις του προσροφητικού υλικού. (Bhattacharya et al,2006)

Διαπιστώνεται ακόμα ότι η προσροφούμενη ποσότητα $Zn(II)$ αυξάνεται με γραμμικό τρόπο σχεδόν για όλα τα υλικά. Διαπιστώνεται ότι το CB300 προσροφά, λιγότερο από τα υπόλοιπα υλικά και αυτό ισχύει σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων. Αντίθετα, το CB600 ακολουθώντας το CB700 εμφανίζει τη μεγαλύτερη κλίση στη γραφική παράσταση, δηλαδή όσο αυξάνεται η τιμή της συγκέντρωσής τους τόσο μεγαλύτερη προσρόφηση εμφανίζουν.

Στο *Διάγραμμα 11* παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης, έχοντας δηλαδή μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλή συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου η επιφάνεια κάλυψης διαλύματος είναι μικρή και ως εκ τούτου απομακρύνονται σχεδόν όλα τα διαθέσιμα ιόντα ψευδαργύρου. Ωστόσο, σε υψηλότερη συγκέντρωση η διαθεσιμότητα των χώρων για την προσρόφηση μειώνει σημαντικά (Kalavathy et al.,2010).

Όλα τα υλικά ξεκινούν με υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης και καταλήγουν σε πολύ μικρότερο. Το CB600 και CB700 είναι αυτά που εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές ποσοστού απομάκρυνσης, ενώ το CB300 τις μικρότερες σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων. Το CB400 απ' ότι προκύπτει στο διάγραμμα είναι αυτό που παρουσιάζει τις λιγότερες διακυμάνσεις στις τιμές του. Σε γενικές γραμμές η απομάκρυνση μειώνεται καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση. Κάποιες αυξομειώσεις που εμφανίζονται στις τιμές των CB300 και CB600 οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα.

Από το *Διάγραμμα 12* φαίνεται ότι οι τιμές του τελικού pH έχουν μικρές διακυμάνσεις και από μια τιμή συγκέντρωσης (2 mmol/L) και μετά έχει τάσεις σταθεροποίησης. Το υλικό που εμφανίζει τις μικρότερες τιμές pH είναι το CB300, ενώ το υλικό με τις μεγαλύτερες τιμές είναι το CB700. Αυτό οφείλεται στον τρόπο παρασκευής του κάθε υλικού, δηλαδή στο ότι στο πρώτο έλαβε χώρα πυρόλυση στην χαμηλότερη θερμοκρασία απ' όλα τα υλικά, ενώ το CB700 πυρολύθηκε σε υψηλή θερμοκρασία και με τον τρόπο αυτό ευνοεί την εμφάνιση μεγαλύτερων pH. Στις μικρές τιμές συγκέντρωσης εμφανίζονται κάποιες μικρές διακυμάνσεις στις τιμές pH και ειδικότερα στις συγκεντρώσεις $C=0.2$ και $C=0.5$ mmol/L. Παρατηρείται ακόμα ότι από $C=2$ mmol/L και μετά υπάρχει σχεδόν σταθεροποίηση και ελάχιστη αύξηση στα 5 mmol/L.

Επομένως, από τα τρία παραπάνω διαγράμματα διαπιστώθηκε ότι η ρόφηση αυξάνεται με αυξανόμενη την αρχική συγκέντρωση των ιόντων και ο ρυθμός προσρόφησης είναι ταχύς στο αρχικό στάδιο και στη συνέχεια επιβραδύνεται βαθμιαία, το οποίο επιβεβαιώνεται και από άλλα πειράματα (Kolodynska et al,2012; Chen et al,2011).

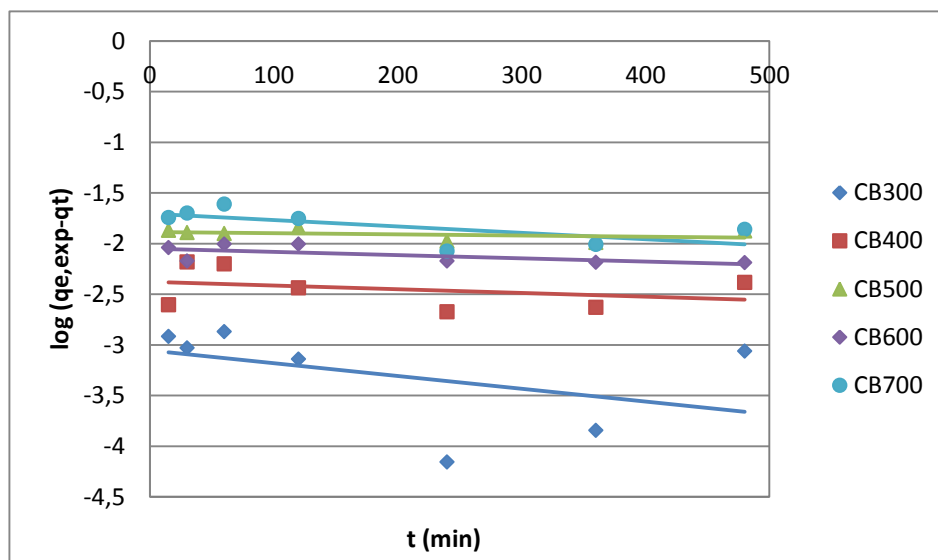
5.2.5 Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης

Προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός της προσρόφησης του Zn(II) χρησιμοποιήθηκαν κινητικά μοντέλα. Οι σταθερές ταχύτητας υπολογίστηκαν με τη χρήση ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης κινητικής τάξης μοντέλων και χρησιμοποιήθηκαν ακόμα το μοντέλο διασωματικής διάχυσης και το μοντέλο Elovich (Sheela et al.,2012).

Ακολουθεί η μελέτη της κινητικής των μηχανισμών προσρόφησης για όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά μελετάται το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και έπειτα ακολουθεί μελέτη και των άλλων τριών, καθώς και της εξίσωσης Elovich. Παρατίθενται διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή κάθε μοντέλου και στη συνέχεια συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των κινητικών μελετών.

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση $\log(q_{e,exp}-q_t)$ όπως παρουσιάζεται παρακάτω με δεδομένα του Πίνακα 12 (Παράρτημα Γ). Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η σταθερά ρυθμού k_1 και από την τεταγμένη της η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή $q_{e,cal}$.



Διάγραμμα 13: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης για όλα τα υλικά

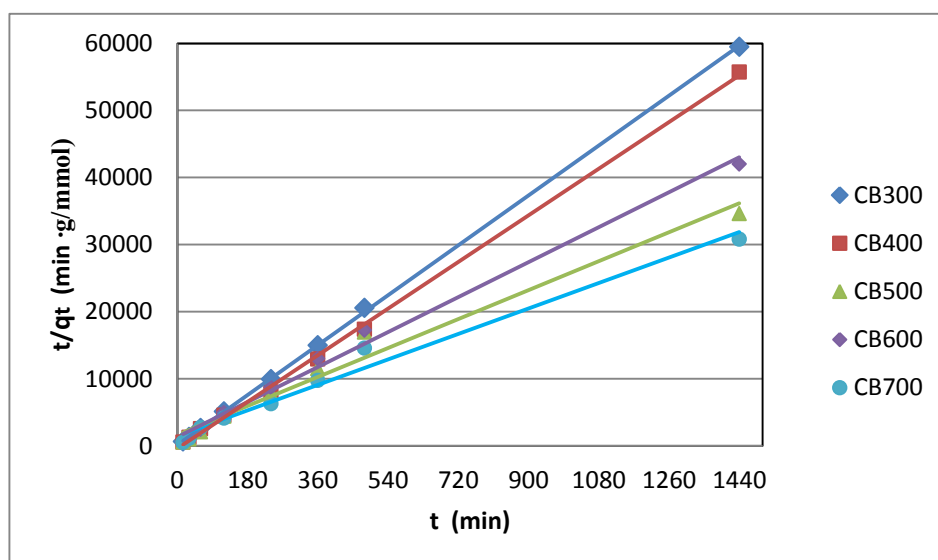
Από αυτό το διάγραμμα και τις τιμές του Πίνακα 4 για το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, διαπιστώνεται ότι οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι αρκετά μικρές και κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 0.44 (δηλαδή $0.1 < R^2 < 0.44$). Το μεγαλύτερο

συντελεστή συσχέτισης έχει το υλικό CB700 με $R_{CB700}^2=0.4452$ και τον μικρότερο το CB400 με $R_{CB400}^2=0.1082$. Παρατηρείται ακόμα ότι οι τιμές της μέγιστης προσροφούμενης ουσίας που βρέθηκαν πειραματικά διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές που βρέθηκαν από τις εξισώσεις των καμπυλών του κάθε υλικού. Επομένως, είναι φανερό ότι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δεν ικανοποιεί καθόλου καλά το εξεταζόμενο σύστημα προσρόφησης Zn(II).

Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση t/q_t συναρτήσει του χρόνου t , με δεδομένα του Πίνακα 13 (Παράρτημα Γ). Από την κλίση της ευθείας κάθε υλικού βρίσκεται η μέγιστη προσροφούμενη ουσία Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας q_e , ενώ από την τεταγμένη της προκύπτει ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης Zn(II), ο $h=k_2 \cdot q_e^2$.

Η γραφική παράσταση αυτού του μοντέλου είναι:



Διάγραμμα 14: Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης για όλα τα υλικά

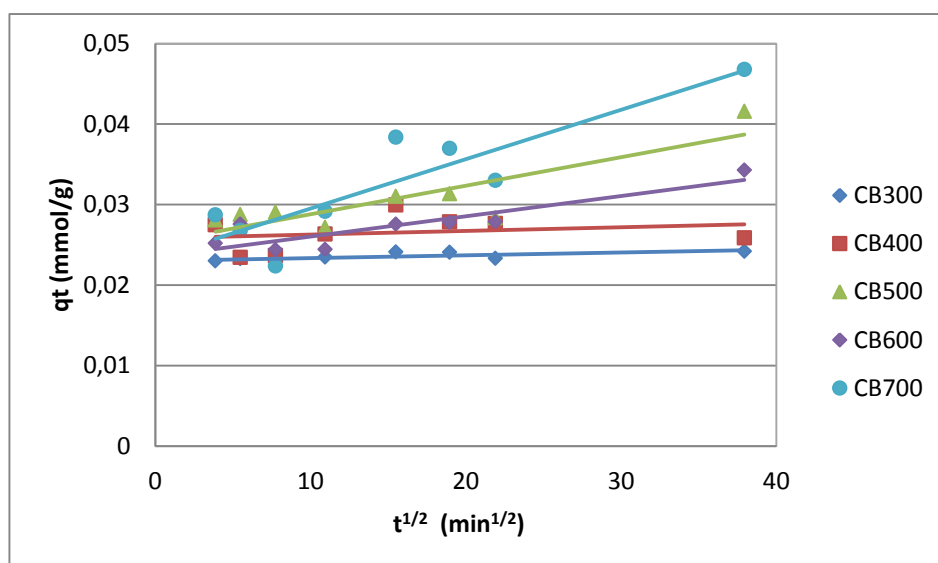
Παρατηρώντας το προηγούμενο διάγραμμα και τις τιμές του Πίνακα 4, από τα αποτελέσματα εφαρμογής αυτού του μοντέλου διαπιστώνεται ότι οι συντελεστές συσχέτισης για όλα τα υλικά έχουν τιμή $R^2 > 0.97$ και οι τιμές της παραμέτρου q_e που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις των ευθειών έχουν πολύ μικρή απόκλιση από τις πειραματικές τους τιμές. Μεγαλύτερη τιμή στον συντελεστή συσχέτισης έχει το υλικό CB300 ($R_{CB300}^2=0.9998$) που σημαίνει ότι για αυτό ικανοποιείται καλύτερα το μοντέλο και μικρότερη τιμή έχει το υλικό CB500, δηλαδή ικανοποιεί λιγότερο από τα άλλα το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόζεται με το βέλτιστο δυνατό τρόπο στο εξεταζόμενο σύστημα προσρόφησης Zn(II).

Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης

Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου κατασκευάζεται το διάγραμμα q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$, με δεδομένα του Πίνακα 14 (Παράρτημα Γ). Από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει η σταθερά ρυθμού σωματιδιακής διάχυσης k_{id} . Κάθε απόκλιση από τη γραμμικότητα στις ευθείες των υλικών δείχνει το ποσοστό που θα πρέπει να ελέγχεται από το οριακό στρώμα διάχυσης (Sheela et al,2012).

Η γραφική παράσταση αυτού του μοντέλου είναι:



Διάγραμμα 15: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης για όλα τα υλικά

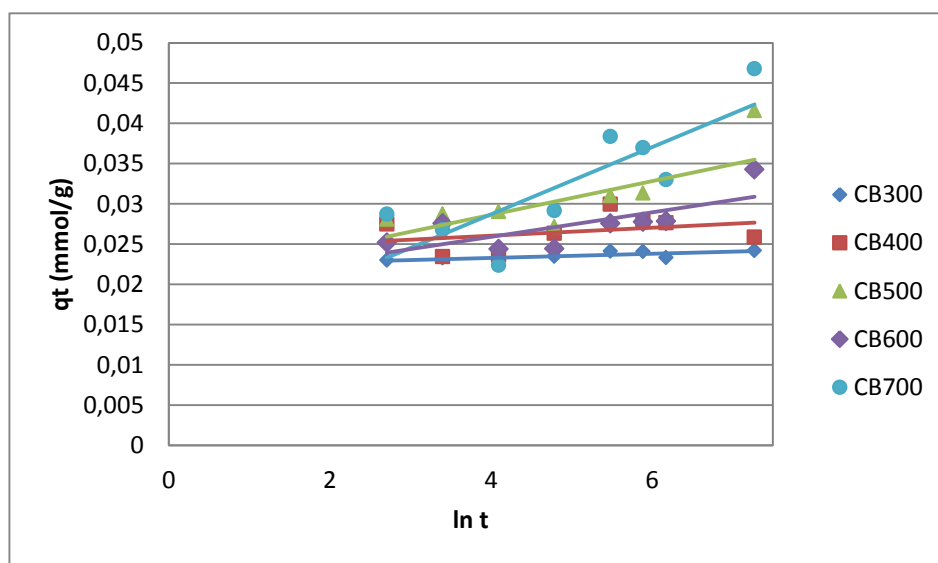
Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα και τις τιμές του Πίνακα 4 για τους συντελεστές συσχέτισης, για τους οποίους σε όλα τα υλικά ισχύει $R^2 < 0.9$, διαπιστώνεται ότι το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης δεν εφαρμόζεται απόλυτα στο εξεταζόμενο σύστημα και στα υλικά μελέτης. Οι γραμμές αναπαράστασης κάθε υλικού αποτελούνται από πολλαπλά γραμμικά τμήματα, δείχνοντας ότι περισσότερα από ένα στάδιο επηρεάζουν τη διαδικασία της ρόφησης. Αυτό έχει αποδειχθεί και σε άλλες μελέτες (Sheela et al.,2012). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης.

Εξίσωση Elovich

Για την εφαρμογή αυτού του μοντέλου κατασκευάζεται το διάγραμμα q_t συναρτήσει του $\ln t$, με δεδομένα του Πίνακα 15 (Παράρτημα Γ). Από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει ο συντελεστής εκρόφησης $\frac{1}{\beta}$ και από τον σταθερό παράγοντα

$\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$ βρίσκεται η τιμή του συντελεστή αρχικού ρυθμού προσρόφησης α .

Η αντίστοιχη γραφική παράσταση είναι:



Διάγραμμα 16: Μοντέλο εξίσωσης Elovich για όλα τα υλικά

Από το Διάγραμμα 16 και τις τιμές του Πίνακα 4, διαπιστώνεται ότι οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης όλων των υλικών είναι αρκετά μικρές ($R^2 < 0.9$) και άρα αυτό το μοντέλο δεν ικανοποιείται αρκετά στο εξεταζόμενο σύστημα και στα υλικά μελέτης. Μεγαλύτερη τιμή συντελεστή συσχέτισης εμφανίζει το υλικό CB700 με $R_{CB700}^2 = 0.6727$ και μικρότερη το υλικό CB400 με $R_{CB400}^2 = 0.1149$. Παρατηρείται, ακόμα, ότι οι γραμμές αναπαράστασης των υλικών CB700, CB600 και CB500 δεν παρουσιάζουν γραμμικότητα, καθώς δεν αποτελούνται από ευθύγραμμα τμήματα. Αυτό ενδυναμώνει το συμπέρασμα ότι η εξίσωση Elovich δεν είναι η κατάλληλη για την περιγραφή της κινητικής του εξεταζόμενου συστήματος.

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης είναι το καλύτερο για αυτό το σύστημα μελέτης. Με αυτό το συμπέρασμα συμφωνούν πολλές πηγές της βιβλιογραφίας. (Tang et al, 2009 ; Ding et al, 2006; Guo et al, 2009; Gupta et al, 2010; Salam et al, 2012)

Πίνακας 4:Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Zn(II)

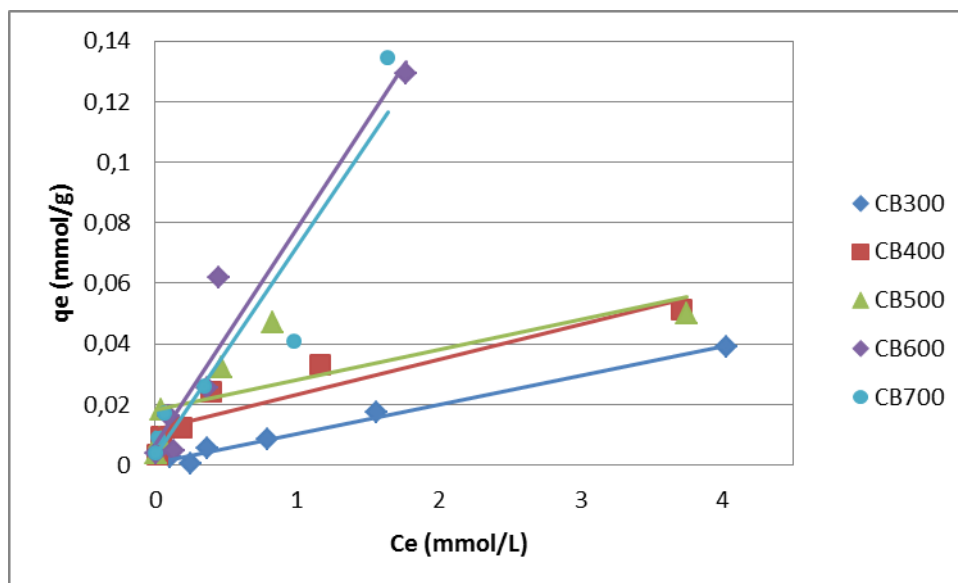
Υλικό	Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης				Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης				Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης			Μοντέλο Elovich		
	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	k_1	$q_{e,cal}$	R^2	K_2 (g/mmol·min)	q_e (mmol/g)	$h=k_2 \cdot q_e^2$	R^2	k_{id} (mmol/g·min)	C	R^2	α	β	R^2
CB300	0.0242	0.003	0.0009	0.2025	11.058	0.0242	0.006	0.9998	0.00005	0.023	0.531	$4.12 \cdot 10^{28}$	0.0003	0.5953
CB400	0.03	0.0009	0.0042	0.1082	3.885	0.0259	0.003	0.9988	0.00004	0.0258	0.0519	$4.29 \cdot 10^{17}$	0.0005	0.1149
CB500	0.0416	0.0002	0.0130	0.1514	0.354	0.0417	0.001	0.9749	0.0004	0.0253	0.7323	33.143	0.0021	0.4741
CB600	0.0343	0.0007	0.0089	0.4291	0.64	0.0345	0.001	0.9926	0.0003	0.0235	0.7819	810.547	0.0015	0.5336
CB700	0.0468	0.0014	0.0197	0.4452	0.3	0.0474	0.001	0.9818	0.0006	0.0234	0.7821	0.073	0.0042	0.6727

5.2.6 Μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης

Σε αυτό το σημείο της εργασίας παρουσιάζεται η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης Zn(II) στην επιφάνεια όλων των υλικών που εξετάστηκαν (CB300-CB700), για την οποία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το πείραμα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης (δηλαδή από το *Διάγραμμα 10*). Εξετάστηκαν τρεις ισόθερμες προσρόφησης: γραμμική ισόθερμη, ισόθερμη Freundlich και ισόθερμη Langmuir. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της κάθε ισόθερμης και στη συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των ισόθερμων.

Γραμμική ισόθερμη

Κατασκευάζεται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας ψευδαργύρου ανά γραμμάρια προσροφητή q_e , συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης Zn στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας C_e . Τα δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος παρουσιάζονται στον *Πίνακα 16* (*Παράρτημα Δ*). Ο συντελεστής της γραμμικής προσρόφησης K_d προκύπτει από την κλίση της ευθείας.



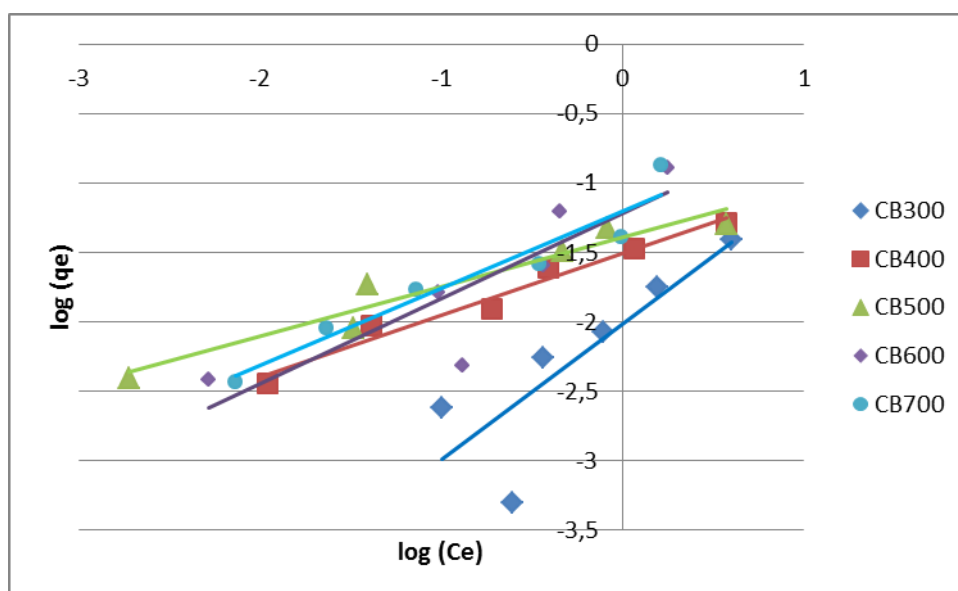
Διάγραμμα 17: Γραμμικές ισόθερμες για όλα τα CB

Από τα αποτελέσματα του προηγούμενου διαγράμματος και αυτά που παρουσιάζονται στον *Πίνακα 5*, συμπεραίνεται ότι η γραμμική ισόθερμη περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό την προσρόφηση του Zn(II) στα 2 από τα 5 δείγματα (το CB300 και CB600) αφού γι αυτά τα υλικά οι συντελεστές συσχέτισης έχουν τιμή μεγαλύτερη από 0.9, δηλαδή $R^2 > 0.9$ προσεγγίζοντας μια τέλεια συσχέτιση. Το υλικό CB300 ικανοποιεί σε μεγαλύτερο βαθμό από τα άλλα τη γραμμική ισόθερμη, αφού $R^2_{CB300}=0.9881$, και ακολουθεί το CB600 συντελεστή συσχέτισης $R^2_{CB600}=0.9374$. Το

CB500 είναι το υλικό που ικανοποιείται ελάχιστα από αυτή την ισόθερμη, καθώς έχει αρκετά μικρό συντελεστή συσχέτισης ($R^2_{CB500}=0.5568$). Διαπιστώνεται ακόμα ότι για όλα τα υλικά οι συντελεστές K_d είναι πολύ μικρότεροι από τη μονάδα, που σημαίνει ότι τα ιόντα $Zn(II)$ έχουν την τάση να παραμένουν στο διάλυμα.

Ισόθερμη Freundlich

Κατασκευάζεται διαγράμμα του $\log(q_e)$ συναρτήσει του $\log(C_e)$ για όλα τα υλικά. Από την κλίση της εκάστοτε ευθείας προκύπτει η παράμετρος $1/n$, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης, ενώ από την τεταγμένη προκύπτει ο συντελεστής κατανομής K , που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας. Τα δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 (Παράρτημα Δ).



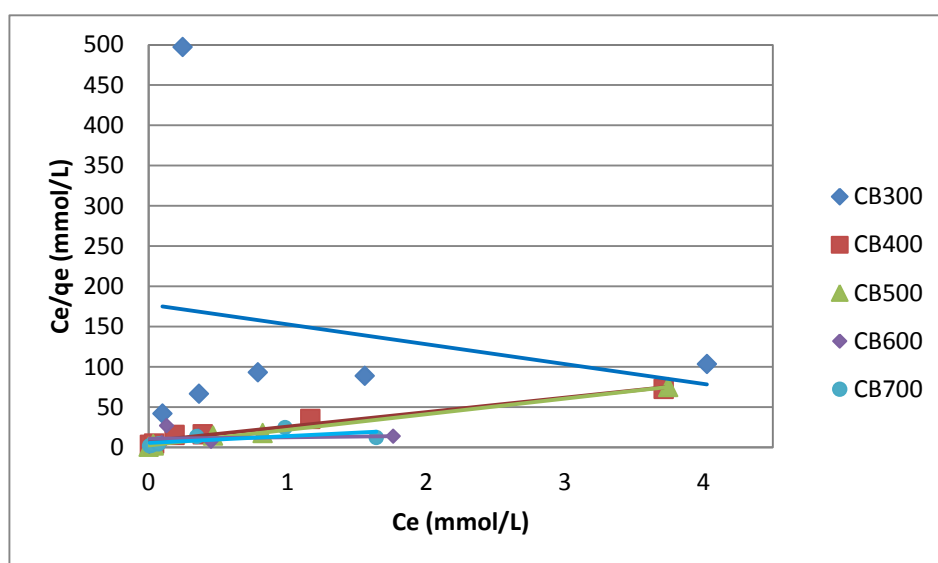
Διάγραμμα 18: Ισόθερμες Freundlich για όλα τα CB

Από τα αποτελέσματα του διαγράμματος και του Πίνακα 5, παρατηρείται ότι η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλά τα 3 από τα 5 υλικά (το CB400, CB500 και CB700), ένα εκ των οποίων είναι το CB500 που δε περιγραφόταν καλά στην γραμμική ισόθερμη, ενώ αυτό που δεν περιγράφεται σε αυτή την ισόθερμη καλά είναι αυτό που περιέγραφε καλύτερα την γραμμική ισόθερμη (CB300). Όλοι οι συντελεστές συσχέτισης έχουν τιμές $R^2 > 0.9$, εκτός από το CB300 και το CB600 που έχουν συντελεστές συσχέτισης $R^2_{CB300}=0.7053$ και $R^2_{CB600}=0.7573$, αντίστοιχα. Η τιμή της παραμέτρου $1/n$, που είναι ίση με την κλίση της ευθείας κάθε υλικού, είναι μικρότερη από τη μονάδα για όλα τα CB. Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Ο συντελεστής K είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα για όλα τα υλικά.

άρα η προσροφητική ικανότητα και η ένταση/ ενέργεια στα υλικά δεν είναι αυξημένες.

Ισόθερμη Langmuir

Κατασκευάζεται το διάγραμμα του C_e/q_e συναρτήσει του C_e για όλα τα υλικά. Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Z_n , Q , ενώ από τις τεταγμένες προκύπτει η παράμετρος b που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης των χρησιμοποιούμενων υλικών. Τα δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 (Παράρτημα Δ).



Διάγραμμα 19: Ισόθερμες Langmuir για όλα τα υλικά

Μετά από παρατήρηση του παραπάνω διαγράμματος και των τιμών του Πίνακα 5, προκύπτει ότι η ισόθερμη Langmuir, δεν περιγράφει με βέλτιστο τρόπο την προσρόφηση στα δείγματα των υλικών που μελετήθηκαν. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι συντελεστές συσχέτισης είχαν πολύ χαμηλές τιμές, με εξαίρεση τα υλικά CB400 και CB500 που εμφάνισαν τιμές $R^2 > 0.9$. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης αυτής της ισόθερμης είναι χαμηλότερες από τους συντελεστές συσχέτισης της γραμμικής ισόθερμης και της Freundlich. Έτσι συμπεραίνεται ότι με τη γραμμική Langmuir ικανοποιούνται λιγότερο καλά τα πειραματικά δεδομένα, που σημαίνει ότι η προσρόφηση στα υπό μελέτη υλικά, συχνά δεν περιορίζεται σε μια μόνο στοιβάδα, δηλαδή δεν καλύπτεται μονοστωματικά η επιφάνεια.

Με σύγκριση αποτελεσμάτων βιβλιογραφικών πηγών διαπιστώνεται ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δε συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία, αφού ως επι το πλείστον σε άλλες μελέτες η ισορροπία περιγράφεται καλύτερα από τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Ορισμένες βιβλιογραφικές

πηγές που δε συμφωνούν τα αποτελέσματα είναι: (Kolodynska et al.,2012 ; Li et al.,2010 ; Li et al.,2010 ; Salam et al.,2012 ; Nasir et al.,2007 ; Gupta et al., 2010).

Πίνακας 5:Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Ζn(II)

Υλικό	Γραμμική ισόθερμη		Ισόθερμη Freundlich				Ισόθερμη Langmuir		
	K _d (L/g)	R ²	K (L/g)	n	1/n	R ²	Q (mmol/g)	b (L/mmol)	R ²
CB300	0.0096	0.9881	0.0096	1.0284	0.9724	0.7053	-0.041	-0.127	0.0456
CB400	0.0115	0.8608	0.031	2.2447	0.4455	0.9698	0.056	0.641	0.9699
CB500	0.01	0.5568	0.0403	2.8106	0.3558	0.9311	0.052	0.977	0.9961
CB600	0.0716	0.9374	0.0601	1.6348	0.6117	0.7573	0.526	0.053	0.0195
CB700	0.069	0.8860	0.0626	1.8005	0.5554	0.9267	0.117	0.272	0.4344

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα των βιοεξανθρακώματων (biochar), που παρήχθησαν με τη διεργασία της πυρόλυσης αποβλήτων καφέ, να απομακρύνουν ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) από υδατικά διαλύματα. Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν έπειτα από μελέτη είναι τα ακόλουθα:

- Η προσροφούμενη ποσότητα $Zn(II)$ ανά μονάδα μάζας των biochar επηρεάζεται από τις τέσσερις εξεταζόμενες παραμέτρους. Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση του pH και διαπιστώθηκε ότι με την αύξησή του λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη αύξηση προσροφούμενης ποσότητας. Στη συνέχεια εξετάστηκαν η επίδραση του χρόνου ανάδευσης, όπου διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος αυξάνεται αυτή η παράμετρος μελέτης, και η επίδραση της δόσης του προσροφητή που με την αύξησή του επιτυγχάνει μείωση προσροφούμενης ουσίας. Τέλος, όσον αφορά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης διαπιστώθηκε ότι με την αύξησή της αυξάνεται η προσροφούμενη ποσότητα γρήγορα αρχικά και έπειτα επιβραδύνεται βαθμιαία. Οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης $Zn(II)$ που προέκυψαν για όλα τα υλικά είναι: pH=5, χρόνος ανάδευσης= 4 h, δόση προσροφητή 25 g/L.
- Το ποσοστό απομάκρυνσης επηρεάζεται και αυτό από τις τέσσερις εξεταζόμενες παραμέτρους. Συγκεκριμένα, με την αύξηση του pH και του χρόνου ανάδευσης πραγματοποιείται ταυτόχρονη αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης. Ακόμη, με την αύξηση της δόσης του προσροφητή αυξάνεται το ποσοστό, ενώ μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης $Zn(II)$ στο διάλυμα. Μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάζουν το CB500 στην εξέταση επίδρασης pH, το CB700 στην εξέταση επίδρασης χρόνου ανάδευσης και τέλος, το CB700 μαζί με το CB600 στην εξέταση επίδρασης δόσης προσροφητή και αρχικής συγκέντρωσης.
- Το μοντέλο της κινητικής προσρόφησης που περιγράφει καλύτερα τα υπό μελέτη υλικά είναι της Ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού της προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση.
- Στην ισορροπία της προσρόφησης παρατηρήθηκε ότι κάθε υλικό περιγράφεται καλύτερα με διαφορετική ισόθερμη από τα άλλα. Έτσι, η γραμμική ισόθερμη περιγράφει καλύτερα τα υλικά CB300 και CB600, η ισόθερμη Freundlich τα υλικά CB400 και CB700 και η ισόθερμη Langmuir το CB500.

- Μετά το πέρας όλων των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση Zn(II) δεν επιτυγχάνεται στον ίδιο βαθμό για όλα τα υλικά. Ανάλογα με το πείραμα, μεγαλύτερη προσρόφηση εμφάνιζε το CB600 και το CB700. Αυτό οφείλεται στην διαδικασία παρασκευής τους με πυρόλυση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που ανάλογα με τη θερμοκρασία επηρεάζεται η προσροφητική τους ικανότητα, καθώς η θερμοκρασία πυρόλυσης έχει σημαντική επίδραση στις χημικές ιδιότητες του biochar. Τέλος, η μελέτη επιβεβαίωσε ότι η απόδοση του βιοεξανθρακώματος μειώνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία πυρόλυσης (όπως έχει γίνει και σε άλλες μελέτες: Hossain et al,2009).

6.2 Προτάσεις

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας γίνονται προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα αυτού του αντικειμένου. Αυτά που προτείνονται είναι τα εξής:

- Να διεξαχθεί εκτενέστερη μελέτη των πειραμάτων διαλείποντος έργου, μελετώντας διαφορετικές συνθήκες από αυτές που έγιναν. Το ίδιο ισχύει και για τη διεργασία της πυρόλυσης, η οποία θα μπορούσε να μελετηθεί σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (διαφορετικές θερμοκρασίες) ή με τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων.
- Επιπλέον πειράματα χαρακτηρισμού των υλικών, όπως θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (BET), επιφανειακών ενεργών ομάδων, κατιοντενταλλακτική ικανότητα (CEC) θα ήταν καλό να γίνουν. Με τα στοιχεία που θα προκύψουν θα διαπιστωθούν καλύτερα οι ιδιότητες των υλικών και θα υπάρξει μεγαλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους.
- Να εξεταστεί η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου με χρήση: διαφορετικών μετάλλων και διαφορετικών biochar (προερχόμενα από άλλο υλικό).
- Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρουσα η μελέτη της ανάμιξης των biochar του πειράματος μαζί με χώμα ώστε να μελετηθούν οι επιδράσεις τους στην ποιότητα του εδάφους και η καταλληλότητα τους ως εδαφοβελτιωτικό υλικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α. Ελληνική Βιβλιογραφία

Αναστασιάδου Κωνσταντία, «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2011

Γιδαράκος Ευάγγελος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2006.

Μάστακα Βασιλική, «Μικροβιακή διαδοχή κατά την κομποστοποίηση ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου, με τη μέθοδο των αναστρεφόμενων σωρών», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2007.

Μπουράς Γεώργιος, «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιοεξανθρακώματος», Διπλωματική Εργασία, Χανιά 2012

Μπραϊμάκης Κωνσταντίνος, «Οικονομοτεχνική μελέτη της ταχείας πυρόλυσης για παραγωγή βιοελαίου ως ενεργειακού φορέα μεταφοράς βιομάζας σε βιοδιυλιστήρια», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2013

Ξεκουκουλωτάκης Νίκος, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011

Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005

Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία, «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα(biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010.

METCALF & EDDY «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)

B. Ξένη βιβλιογραφία

- Abdullah M.A, Chiang L., Nadeem M., Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 146, 370-376, (2009)
- Ahluwalia S.S, Goyal D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology* 98, 2243-2257, (2007)
- Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S., Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *J. Colloid Interf. Sci.* 287, 6-13, (2005)
- Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*. 217, 212-224, (2007).
- Amonette J.E., Joseph, S., Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management*, Earthscan, London, 33-52, (2009)
- Antal, M., Gronli, M., The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial engineering chemistry research* 42, 1619-1640, (2003)
- Atar N., Olgun A., Wang S., Adsorption of cadmium(II) and zinc(II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical Engineering Journal* 192,1-7, (2012)
- Atkinson C.J., Fitzgerald J.D., Hips N.A., Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil* 337, 1 – 18, (2010)
- Beesley L., Marmiroli M., The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environmental Pollution* 159,474-480, (2011)
- Beesley L., Moreno-Jimenez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B., Sizmur T., A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils, *Environmental Pollution* 159, 3269-3282 (2011)
- Bhattacharya A.K, Mandal S.N, Das S.K, Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 123, 43-51, (2006)
- Bridgwater A.V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51, 3-22, (1999)
- Bruun E.W. , Application of Fast Pyrolysis biochar to a Loamy soil, DTU, (2011)

- Buah W.K, Cunliffe A.M, Williams P.T, Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste, Energy & Resources Research Institute, The University of Leeds, Leeds, UK (2007)
- Cantrell K.B., Hunt P.G., Uchimiya M., Novak J.M., Ro K.S., Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar, *Bioresource Technology* 107, 419-428, (2012)
- Cao X., Harris W., Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation, *Bioresource Technology* 101,5222-5228, (2010)
- Chen B., Chen Z., Lv S., A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate, *Bioresource Technology* 102, 716-723, (2011)
- Demirbas A., Effects of temperature and particle size on bio-char yield from Pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Applied Pyrolysis* 72, 243 – 248, (2004)
- Ding P., Huang K., Li C., Liu Y., Zeng W., Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives, *International Journal of Biological Macromolecules* 39, 222-227,(2006)
- Duku M.H., Gu S., Hagan E.B., Biochar production potential in Ghana- A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3539-3551, (2011)
- Gaskin J.W., Speir R.A., Harris K., Das K.C., Lee R.D., Morris L.A., Fisher D.S., Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrient status, and yield, *Agronomy Journal* 102, 623-633, (2010)
- Gupta N., Amritphale S.S, Chandra N., Removal of Zn(II) from aqueous solution by using hybrid precursor of silicon and carbon, *Bioresource Technology* 101, 3355-3362, (2010)
- Hossain M.K, Strezov V., Chan K.Y., Ziolkowski A., Nelson P.F., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of environmental management* 92, 223-228, (2011)
- Houben D. ,Eurard L., Sonnet P., Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.), *Biomass and Bioenergy* XXX,I-9,(2013)
- Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A.R, Pullammanappallil P., Cao X., Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars devired from anaerobically digested biomass, *Bioresources Technology* 110, 52-56, (2012)
- Kalavathy H., Kathrik B., Miranda L.R., Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies, *Colloids and Surface B:Biointerfaces* 78, 291-302,(2010)

- Kalavathy H, Miranda L.R., *Moringa oleifera*- A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 158, 188-199,(2010)
- Kolodynska D., Wnetrzak R., Leahy J.J, Hayes M.H.B, Kwapinski W., Hubicki Z., Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chemical Engineering Journal* 197, 295-305, (2012)
- Lehmann J., Czimnik C., Laird D., Sohi S., Stability of Biochar in the Soil. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management*. Earthscan, London, 183, (2009)
- Li H., Lin Y., Guan W., Chang J., Xu L., Guo J., Wei G., Biosorption of Zn(II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14, *Journal of Hazardous Materials* 179, 151-159,(2010)
- Li Y., Yue Q., Gao B., Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 178, 455-461, (2010)
- Liu Q.S, Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N., Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal* 157, 348-356,(2010)
- Liu Z., Zhang F., Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass, *Journal of Hazardous Materials* 167, 933-939,(2009)
- Masek O., Brownsort P., *Biochar production*, (2010)
- Meng J., Wang L., Liu X., Wu J., Brookes P.C, Xu J., Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment, *Bioresource Technology* 142, 641-646, (2013)
- Mohan D., Pittman C., Steele P., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy fuels* 20, 848-889, (2006)
- Mukherjee A., Zimmerman A.R, Harris W., Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars, *Geoderma* 163, 247-255, (2011)
- Nasir M.H., Nadeem R., Akhtar K., Hanif M.A, Khalid A.M, Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals from lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 147, 1006-1014,(2007)
- Rahchamani J., Mousavi H.Z, Behzad M., Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies, *Desalination* 276,, 256-260, (2011)

Ralph E H Sims, The brilliance of Bioenergy In business and in practice

Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G., Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process, *Journal of Environmental Management* 109, 61-69,(2012)

Salam M.A, Al-Zhrani G., Kosa S.A., Simultaneous removal of copper(II), lead(II),zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes, *C.R.Chimie* 15, 398-408, (2012)

Sheela T., Nayaka Y.A., Viswanatha R., Basavanna S., Venkatesha T.G, Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II),Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles, *Powder Technology* 217,163-170, (2012)

Tang J., Zhu W., Kookana R., and Katayama A., *Journal of Bioscience and Bioengineering* VOL.xx NO. xx,1-7, (2013)

Tang X., Li Z., Chen Y., Adsorption behavior on calcinated Chinese loess, *Journal of Hazardous Materials* 161, 824-834, (2009)

Tsai W.T., Liu S.C, Hsieh C.H., Preperation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 63-67, (2012)

Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C, Velde M., Diafas I., *Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions.* European Communities, (2010)

Wang H., Yuan X., Wu Y., Huang H., Zeng G., Liu Y., Wang X., Li N., Qi Y., Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide of Zn(II) removal of aqueous solution, *Applied Surface Science* 279, 432-440, (2013)

Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150, 366-373,(2009)

Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M., pH-Dependence of Presticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *Langmuir* 20, 6736-6741, (2004)

Γ. Διαδίκτυο

<http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>,

<http://www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm>,

<http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/mt/c3mt00061c>

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.11665/pdf>

<http://ac.els-cdn.com/S1385894703002109/1-s2.0-S1385894703002109->

[main.pdf?_tid=734fcc18-1617-11e3-b784-](http://ac.els-cdn.com/S1385894703002109/1-s2.0-S1385894703002109-main.pdf?_tid=734fcc18-1617-11e3-b784-)

[00000aacb361&acdnat=1378377752_7b8eb0a4f4ebc6657b745be8ed079157](http://ac.els-cdn.com/S1385894703002109/1-s2.0-S1385894703002109-main.pdf?_tid=734fcc18-1617-11e3-b784-00000aacb361&acdnat=1378377752_7b8eb0a4f4ebc6657b745be8ed079157)

<http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su>

[biaco+pyrolysis+plant&source=bl&ots=bgRdCkzIks&sig=t13DNP7YRJsR0sEtKyN](http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su)

[wcLWV77I&hl=el&sa=X&ei=z-JYT9r0D-](http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su)

[Pc4QT3ppy0Dw&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q&f=true](http://books.google.gr/books?id=UONAkQ6w2qgC&pg=PA164&lpg=PA164&dq=su)

7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σε αυτό το σημείο παρατίθενται όλοι οι πίνακες με τις μετρήσεις των πειραμάτων και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή γραφικών παραστάσεων

Α. Δεδομένα Χαρακτηρισμού Υλικών

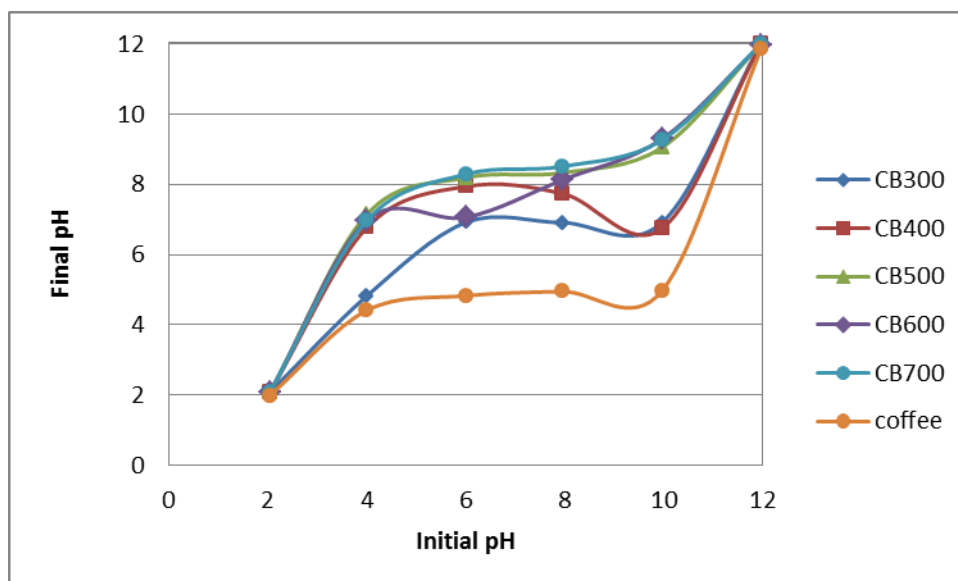
Πίνακας 6: Μετρήσεις μετατροπής καφέ σε biochar

ΥΛΙΚΟ	Βάρος χωνευτηρίου (g)	Καθαρό Βάρος πριν (g)	Μεικτό Βάρος μετά (g)	Καθαρό Βάρος μετά (g)	Ποσοστό απώλειας μάζας (%)
CB300					
1	33.669	28.742	46.179	12.510	56.476
2	33.667	29.945	46.757	13.090	56.288
CB400					
1	33.670	30.589	42.335	8.665	71.672
2	33.669	30.056	42.072	8.404	72.041
CB500					
1	33.668	29.144	40.495	6.826	76.577
2	33.668	29.389	40.499	6.831	76.758
CB600					
1	33.668	29.696	40.079	6.410	78.414
2	33.670	28.633	39.814	6.144	78.541
CB700					
1	33.671	28.861	39.529	5.859	79.701
2	33.670	29.606	39.489	5.819	80.346

Πείραμα προσδιορισμού μηδενικού σημείου

Πίνακας 7: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος προσδιορισμού μηδενικού σημείου

Initial pH	Final pH					
	<i>Coffee</i>	<i>CB300</i>	<i>CB400</i>	<i>CB500</i>	<i>CB600</i>	<i>CB700</i>
2.04	1.99	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
4	4.41	4.82	6.77	7.14	6.97	6.97
6.01	4.83	6.92	7.94	8.19	7.06	8.29
7.96	4.95	6.91	7.74	8.33	8.13	8.51
9.97	4.97	6.91	6.74	9.05	9.29	9.26
11.97	11.84	12.01	11.99	11.99	11.98	11.99



Διάγραμμα 20: Γραφική απεικόνιση προσδιορισμού μηδενικού σημείου

Β. Δεδομένα Πειραμάτων Διερεύνησης

Πείραμα επίδρασης pH

Πίνακας 8: Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- Επίδρασης pH

pH	Προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mmol/L)					Απομάκρυνση Zn(II) (%)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
2	0.0449	0.0549	0.0024	0.011	0.0022	44.95	54.76	2.36	10.99	2.17
3	0.044	0.063	0.0032	0.0225	0.0219	44.12	71.06	3.16	22.53	21.93
4	0.0449	0.0666	0.0061	0.022	0.0242	44.88	66.62	6.04	22	24.23
5	0.0441	0.0855	0.0118	0.0118	0.0279	44.12	85.51	11.81	20.06	27.91
6	0.0442	0.0807	0.0169	0.0172	0.0273	44.19	80.88	16.96	11.6	27.31
7	0.0446	0.0846	0.0246	0.0379	0.0477	44.53	84.82	28.57	29.04	47.7
8	0.0655	0.103	0.0647	0.0664	0.0767	65.53	103.15	68.01	56.93	72.8
9	0.0652	0.1016	0.0724	0.0511	0.094	65.11	101.49	72.44	46.22	83.95
10	0.0667	0.0984	0.0486	0.0462	0.07	66.79	98.29	48.53	35.52	75.85

Πείραμα επίδρασης χρόνου ανάδευσης

Πίνακας 9: Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- επίδρασης χρόνου επαφής

Χρόνος επαφής (min)	Προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή q _e (mmol/L)					Απομάκρυνση Zn(II)(%)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
15	0.023	0.0275	0.0281	0.0252	0.0287	23.05	27.56	28.1	25.24	28.7
30	0.0233	0.0234	0.0288	0.0276	0.0268	23.29	23.45	28.71	27.6	26.86
60	0.0229	0.0237	0.0291	0.0244	0.0224	22.85	23.74	29.07	24.52	22.43
120	0.0235	0.0263	0.0272	0.0244	0.0292	23.46	26.3	27.15	24.5	29.27
240	0.0241	0.03	0.031	0.0276	0.0384	24.16	29.9	31.1	27.57	38.39
360	0.0241	0.0279	0.0313	0.0278	0.037	24.01	27.87	31.45	27.73	37
1440	0.0242	0.0258	0.0416	0.0343	0.0468	23.87	27.93	37.84	34.56	45

Πείραμα επίδρασης δόσης προσροφητή

Πίνακας 10: Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων- επίδραση δόσης προσροφητή

Δόση προσροφητή (g/L)	Προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή q _e (mmol/L)					Απομάκρυνση Zn(II)(%)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
2,5	0.0464	0.0571	0.0573	0.0586	0.0572	27.56	28.54	28.66	29.25	28.65
5	0.0268	0.0298	0.0298	0.0324	0.035	26.84	29.76	29.81	32.38	35.12
12,5	0.0109	0.0149	0.0188	0.0227	0.0304	27.27	37.37	47.08	56.91	76.14
25	0.0055	0.0124	0.0184	0.0162	0.0171	27.37	62.19	92.23	80.78	85.54
50	0.0028	0.0082	0.0108	0.0061	0.0088	27.88	81.7	97.08	60.7	88.21
75	0.002	0.0053	0.0065	0.0065	0.0064	30.37	79.3	97.67	97.16	96.02
100	0.0017	0.0045	0.0049	0.0049	0.0048	33.31	88.31	97.77	97.29	95.51

Πείραμα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης

Πίνακας 11: Δεδομένα προέλευσης διαγραμμάτων επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης

Αρχική συγκέντρωση (mM)	Προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανα μονάδα μάζας προσροφητή q_e (mmol/L)					Απομάκρυνση Zn(II) (%)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
0.1	0.0024	0.0036	0.0039	0.0038	0.0037	59.69	88.99	98.06	94.82	92.66
0.25	0.0005	0.0094	0.0089	0.0048	0.0091	4.93	83.5	86.92	48.16	90.69
0.5	0.0055	0.0124	0.0184	0.0162	0.0171	27.37	62.19	90.51	80.78	85.54
1	0.0085	0.0244	0.0321	0.0255	0.0261	21.15	60.91	53.55	63.76	65.15
2	0.0176	0.0333	0.0471	0.062	0.0406	22.01	41.69	51.82	77.48	50.77
5	0.039	0.0514	0.0501	0.1294	0.1344	19.49	25.72	25.06	64.7	67.18

Γ. Δεδομένα Μελέτης Κινητικής Προσρόφησης

Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Πίνακας 12: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης

t (min)	$\log (q_{e,exp} - q_i)$				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
15	-2.9171	-2.6049	-1.8701	-2.0407	-1.7430
30	-3.0309	-2.1842	-1.8921	-2.1733	-1.6988
60	-2.8709	-2.2024	-1.9018	-2.0054	-1.6127
120	-3.1430	-2.4384	-1.8416	-2.0068	-1.7545
240	-4.1575	-2.6757	-1.9767	-2.1723	-2.0760
360	-3.8436	-2.6311	-1.9890	-2.1851	-2.0090
480	-3.0642	-2.3846	-1.8781	-2.1904	-1.8610
1440	-	-	-	-	-

Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Πίνακας 13: Λεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης

t (min)	t/q _t (min·g/mmol)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
15	652.351	545.694	533.713	595.756	522.572
30	1289.061	1280.491	1042.608	1087.99	1120.737
60	2624.916	2531.916	2064.915	2458.182	2680.851
120	5109.739	4557.926	4413.108	4910.124	4112.791
240	9944.268	8007.499	7731.551	8708.828	6252.884
360	14962.14	12920.95	11488.34	12971.38	9734.254
480	20564.31	17370.07	16928.76	17245.24	14543.3
1440	59494.1	55711.41	34621.16	42002.2	30784.55

Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Πίνακας 14: Λεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης

t ^½ (min ^{1/2})	q _t (mmol/g)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
3,873	0.0230	0.0275	0.0281	0.0252	0.0287
5,477	0.0233	0.0234	0.0288	0.0276	0.0268
7,746	0.0229	0.0237	0.0291	0.0244	0.0224
10,954	0.0235	0.0263	0.0272	0.0244	0.0292
15,492	0.0241	0.0300	0.0310	0.0276	0.0384
18,974	0.0241	0.0279	0.0313	0.0278	0.0370
21,909	0.0233	0.0276	0.0284	0.0278	0.0330
37,947	0.0242	0.0258	0.0416	0.0343	0.0468

Μοντέλο Elovich

Πίνακας 15: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος μοντέλου Elovich

ln t	q _t (mmol/g)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
2.708	0.0230	0.0275	0.0281	0.0252	0.0287
3.401	0.0233	0.0234	0.0288	0.0276	0.0268
4.094	0.0229	0.0237	0.0291	0.0244	0.0224
4.787	0.0235	0.0263	0.0272	0.0244	0.0292
5.481	0.0241	0.0300	0.0310	0.0276	0.0384
5.886	0.0241	0.0279	0.0313	0.0278	0.0370
6.174	0.0233	0.0276	0.0284	0.0278	0.0330
7.272	0.0242	0.0258	0.0416	0.0343	0.0468

Δ. Δεδομένα Μελέτης Ισορροπίας Προσρόφησης

Γραμμική Ισόθερμη

Πίνακας 16: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος γραμμικής ισόθερμης

Αρχική συγκέντρωση Zn(II) στο διάλυμα	Τελική Συγκέντρωση Zn(II) στο διάλυμα C _e (mmol/L)					Προσροφούμενη ποσότητα Zn(II) ανά μονάσα μάζας προσροφητή q _e (mmol/g)				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
0.1	0.1004	0.011	0.0019	0.0052	0.0073	0.0024	0.0036	0.0039	0.0038	0.0037
0.25	0.2448	0.0413	0.0327	0.1296	0.0233	0.0005	0.0094	0.0089	0.0048	0.0091
0.5	0.3632	0.1891	0.0388	0.0961	0.0723	0.0055	0.0124	0.0184	0.0162	0.0171
1	0.7885	0.3909	0.4645	0.3624	0.3485	0.0085	0.0244	0.0321	0.0255	0.0261
2	1.5598	1.1662	0.8236	0.4504	0.9847	0.0176	0.0333	0.0471	0.062	0.0406
5	4.0253	3.7142	3.7469	1.7648	1.6409	0.039	0.0514	0.0501	0.1294	0.1344

Ισόθερμη Freundlich

Πίνακας 17: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος ισόθερμης Freundlich

Αρχική συγκέντρωση Zn στο διάλυμα (mmol/L)	log C _e					log q _e				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
0.1	-0.9983	-1.9586	-2.7213	-2.284	-2.1367	-2.622	-2.4483	-2.4066	-2.4209	-2.4308
0.25	-0.6112	-1.3841	-1.4854	-0.8874	-1.6326	-3.3078	-2.0277	-2.0498	-2.3171	-2.0424
0.5	-0.4399	-0.7233	-1.411	-1.0173	-1.1409	-2.2617	-1.9053	-1.734	-1.7916	-1.7669
1	-0.1032	-0.4079	-0.3330	-0.4408	-0.4578	-2.0727	-1.6133	-1.4936	-1.5936	-1.5839
2	0.1931	0.0668	-0.0843	-0.3464	-0.0067	-1.7542	-1.477	-1.3271	-1.2077	-1.3914
5	0.6048	0.5699	0.5737	0.2467	0.2151	-1.4092	-1.2891	-1.3	-0.8882	-0.8717

Ισόθερμη Langmuir

Πίνακας 18: Δεδομένα προέλευσης διαγράμματος ισόθερμης Langmuir

Αρχική συγκέντρωση Zn στο διάλυμα (mmol/L)	Τελική Συγκέντρωση Zn(II) στο διάλυμα C _e (mmol/L)					C _e /q _e				
	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700	CB300	CB400	CB500	CB600	CB700
0.1	0.1004	0.011	0.0019	0.0052	0.0073	41.8824	28.0735	25.5042	26.35393	26.9668
0.25	0.2448	0.0413	0.0327	0.1296	0.0233	507.8029	26.6478	28.0357	51.8882	27.5668
0.5	0.3632	0.1891	0.0388	0.0961	0.0723	91.3500	40.2073	27.1013	30.9459	29.2345
1	0.7885	0.3909	0.4645	0.3624	0.3485	118.2265	41.0524	31.1600	39.2270	38.3651
2	1.5598	1.1662	0.8236	0.4504	0.9847	113.5492	59.9893	42.4767	32.2641	49.2557
5	4.0253	3.7142	3.7469	1.7648	1.6409	128.2692	97.2831	99.7641	38.6483	37.2099

Ε. Φωτογραφίες Πειραμάτων



Εικόνα 7: Αρχικό υλικό-Απόβλητο από χρησιμοποιημένο καφέ



Εικόνα 8: Προϊόν Πύρόλυσης-biochar



Εικόνα 9: Ομογενοποίηση biochar σε γουδί



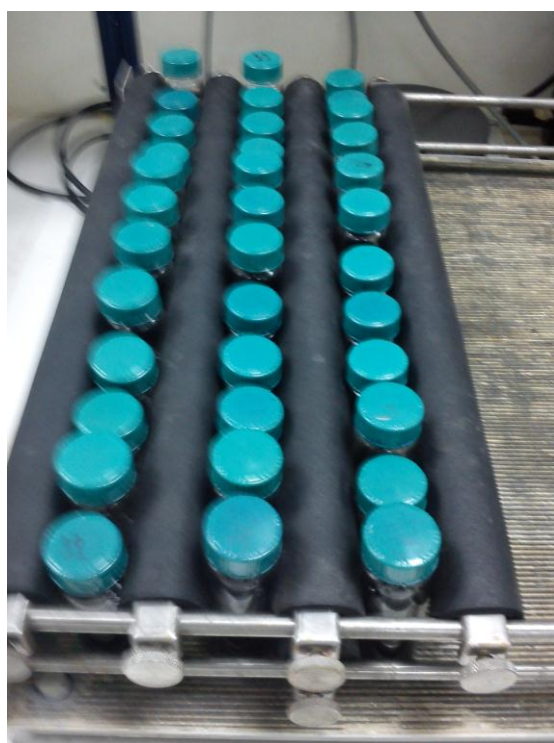
Εικόνα 10: Προετοιμασία για την έκπλυση biochar



Εικόνα 11: Έκπλυση biochar –Διήθηση με αντλία κενού



Εικόνα 12: Βρασμός διαλύματος CaCl_2



Εικόνα 13: Τυάλινα γυαλίδια στην τράπεζα ανάδευσης (από πείραμα εύρεσης σημείου μηδενικού φορτίου)



Εικόνα 14: Μέτρηση τελικού pH (από πείραμα εύρεσης σημείου μηδενικού φορτίου)



Εικόνα 15: Φυγοκεντρικά γυαλίδια στην τράπεζα ανάδευσης



Εικόνα 16: Κλίβανος



Εικόνα 17: Ζυγός ακριβείας AND HR-200



Εικόνα 18: Στοιχειακός αναλυτής Euro Vector ΕΑ 300



Εικόνα 19: Αναλυτής PERKIN-ELMER Analyst 100.