

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη Καθαρισμού Βιομηχανικών
Αποβλήτων από Μηχανική Χαρτόμαζα**

ΣΤΥΛΙΑΝΗ ΠΙΤΣΑΡΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΜΑΡΙΑ ΛΟΙΖΙΔΟΥ

ΑΘΗΝΑ, 2013

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μελέτη Καθαρισμού Βιομηχανικών Αποβλήτων από
Μηχανική Χαρτόμαζα

ΣΤΥΛΙΑΝΗ ΠΙΤΣΑΡΗ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Απόστολος Βλυσσίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Απόστολος Βλυσσίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γεράσιμος Λυμπεράτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αικατερίνη – Ιωάννα Χαραλάμπους, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαγδαληνή Κροκίδα, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Παυλάτου, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

Στους γονείς μου Αποστόλη και Ιωάννα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής υλοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Μαρία Λοϊζίδου της οποίας η επιστημονική καθοδήγηση και η ηθική στήριξη αποτέλεσαν καθοριστικούς παράγοντες στη διατριβή μου.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω στην Καθηγήτρια κα. Ευαγγελία Παυλάτου καθώς και τον κ. Δημήτριο Οικονομίδη για τις κατευθυντήριες υποδείξεις που μου παρείχαν. Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών εκφράζονται στους φίλους μου Δρ Συμεών Μαλαμή και Δρ Ευαγγελία Κάτσου για τη συναδελφικότητα και το κουράγιο που μου έδιναν.

Ευχαριστώ τους εξαιρετικούς φίλους και συναδέλφους Άγγελο Σωτηρόπουλο, Κατερίνα Σούμα, Βάσω Πανάρετου και Δρ Tanja Kosanovic. Η συμπαράσταση και η βοήθειά τους ήταν ιδιαίτερα πολύτιμες.

Ευχαριστώ την μητέρα μου Ιωάννα και τον αδελφό μου Δρ Θωμά Πιτσαρή για την αστείρευτη πίστη τους σε μένα και την κατανόησή τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον Παύλο Καλενδέρογλου για τη συνεχή παρότρυνση και πίστη του σε μένα.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ απευθύνεται στον πολύτιμο πατέρα μου Αποστόλη Πιτσαρή που θα είναι για μένα πάντα πηγή δύναμης και έμπνευσης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	viii
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xii
ΣΧΗΜΑΤΑ	xiv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xvii
SUMMARY	xix
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Στόχοι διδακτορικής διατριβής	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
2.1 Τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον	6
2.2 Το χαρτί.....	7
2.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά του χαρτιού.....	7
2.2.2 Η ανακύκλωση του χαρτιού	9
2.2.3 Χαρτί εφημερίδας.....	14
2.2.4 Παραγωγή χαρτιού.....	14
2.2.5 Βαρέα μέταλλα στο χαρτί εφημερίδας.....	15
2.2.6 Το χαρτί στα στερεά απόβλητα.....	17
2.3 Το χαρτί ως προσροφητικό μέσο	18
2.3.1 Προσρόφηση	19
2.3.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά	20
2.3.3 Ανασκόπηση εφαρμογής χαρτιού στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων	22
2.4 Αναγέννηση προσροφητή και ανάκτηση μετάλλων	23
2.4.1 Δυνατότητα ανάκτησης του χαρτιού	24
2.4.2 Ανασκόπηση εκρόφησης μετάλλων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά	25
2.5 Χημική τροποποίηση	26
2.5.1 Χημική τροποποίηση κυτταρίνης	26
2.5.2 Εστεροποίηση λιγνοκυτταρινούχων υλικών	27
2.6 Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων	30
2.6.1 pH υγρής φάσης	30
2.6.2 Είδος μετάλλου.....	34
2.6.3 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	35

2.6.4	Συγκέντρωση προσροφητή	36
2.6.5	Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων	37
2.6.6	Ιοντική ισχύς διαλύματος και σύσταση υγρής φάσης	38
2.7	Μοντέλα κινητικών και ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης.....	40
2.7.1	Ισόθερμες ισορροπίας.....	40
2.7.1.1	Langmuir	41
2.7.1.2	Freundlich	42
2.7.1.3	Dubinin – Radushkevich	42
2.7.2	Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης (προσρόφησης-εκρόφησης)	43
2.7.3	Εξίσωση διάχυσης	46
2.7.4	Ανάλυση σφάλματος στα πειράματα ισορροπίας και κινητικής.....	47
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ.....	48
3.1	Μεθοδολογία	48
3.2	Παρασκευή μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας	49
3.2.1	Προπαρασκευαστικά πειράματα καθορισμού του τελικού μέσου προσρόφησης... ..	49
3.3	Παρασκευή χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ.....	52
3.4	Πολτοποίηση παλαιόχαρτου.....	53
3.5	Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων	55
3.6	Μετρήσεις τυπικών παραμέτρων	56
3.6.1	Χρώμα.....	56
3.6.2	Ολικό άζωτο (TN).....	56
3.6.3	COD.....	57
3.6.4	Προσδιορισμός μετάλλων	57
3.7	Πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης.....	58
3.8	Πειραματική διαδικασία μελέτης της επίδρασης των παραμέτρων στην απομάκρυνση των μετάλλων	59
3.8.1	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	59
3.8.2	Ισόθερμες ισορροπίας.....	60
3.8.3	pH υγρής φάσης προσρόφησης	60
3.8.4	Είδος και συγκέντρωση χαρτόμαζας.....	61
3.8.5	Κινητική προσρόφησης	61
3.9	Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα	62
3.10	Βασικοί Υπολογισμοί.....	63
3.10.1	Προσδιορισμός υγρασίας ροφητικού μέσου	63

3.10.2	Υπολογισμοί βασικών παραμέτρων των διεργασιών προσρόφησης-εκρόφησης	64
3.11	Μέθοδοι προσδιορισμού δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης των προσροφητών.....	65
3.11.1	Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)	65
3.11.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	66
3.11.3	Ολικός άνθρακας (TC, IC)	66
3.11.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM-EDX).....	67
3.11.5	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	67
3.11.6	Επιφανειακό φορτίο (ζ-δυναμικό)	68
3.11.7	Ειδική επιφάνεια	69
3.11.8	Προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων στο χαρτί εφημερίδας (χώνευση-δοκιμή έκπλυσης).....	69
3.11.8.1	Δοκιμή εκπλυσιμότητας βάσει της Οδηγίας 2003/33/ΕΚ	69
3.11.8.2	Δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP -ΕΡΑ	69
3.11.8.3	Εκπλυσιμότητα με χώνευση και τη χρήση H_2SO_4/H_2O_2	70
3.11.8.4	Εκπλυσιμότητα με χώνευση και τη χρήση HNO_3/H_2SO_4	70
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	72
4.1	Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων.....	72
4.1.1	Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)	72
4.1.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	75
4.1.3	Ολικός άνθρακας (οργανικός/ανόργανος).....	79
4.1.4	SEM-EDX ανάλυση.....	79
4.1.5	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	84
4.1.6	Επιφανειακό φορτίο.....	85
4.1.7	Ειδική επιφάνεια	85
4.1.8	Προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων στο χαρτί εφημερίδας (χώνευση-δοκιμή έκπλυσης).....	86
4.1.9	Προσδιορισμός παραμέτρων σε υδατικά διαλύματα μετάλλων.....	88
4.2	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με εφαρμογή μηχανικά και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας.....	89
4.3	Επίδραση του pH υγρής φάσης στην προσρόφηση των μετάλλων.....	90
4.3.1	Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικό περιβάλλον	91
4.3.2	Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από περιβάλλον υγρών αποβλήτων	93

4.3.3	Επίδραση του pH σε διαφορετικά είδη χαρτόμαζας	96
4.4	Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης χαρτόμαζας στην προσρόφηση των μετάλλων	98
4.4.1	Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα.....	98
4.4.2	Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα	102
4.5	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου στην προσρόφηση	105
4.5.1	Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα.....	105
4.5.2	Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα	108
4.6	Ισόθερμες ισορροπίας.....	110
4.6.1	Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στη ΜΚΧ και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων	111
4.6.2	Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων .	118
4.6.3	Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων	123
4.6.4	Συγκριτική αξιολόγηση μέσων προσρόφησης	123
4.7	Κινητική προσρόφησης	127
4.7.1	Κινητική προσρόφησης σε υδατικό περιβάλλον μετάλλων.....	128
4.7.2	Κινητική προσρόφησης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων	144
4.8	Αναγέννηση μηχανικής χαρτόμαζας	149
4.8.1	Εύρεση μέσου εκρόφησης	150
4.8.2	Εύρεση όγκου εκρόφησης.....	152
4.8.3	Κύκλοι αναγέννησης.....	153
4.8.4	Κινητική προσρόφησης-εκρόφησης.....	157
4.8.5	Το χαρτί μετά το τέλος του κύκλου ζωής του	164
4.9	Προσρόφηση μετάλλων στη ΜΚΧ από πολυσυστατικά διαλύματα	164
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	169
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	178

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Σταθερές διάστασης των ενεργών ομάδων του χαρτιού.....	8
Πίνακας 2.2: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων	35
Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ΑΡΗΑ, 1998)	58
Πίνακας 3.2: Ενδεικτικές τιμές παραμέτρων υγρών αποβλήτων.....	63
Πίνακας 4.1: Χημική ανάλυση προσροφητών.....	73
Πίνακας 4.2: Λειτουργικές ομάδες των προσροφητών ΜΚΧ, ΧΤΧ	75
Πίνακας 4.3: Ποσοστιαίες συστάσεις προσροφητών σε άνθρακα	79
Πίνακας 4.4: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια των ινών της ΜΚΧ	80
Πίνακας 4.5: Ανάλυση SEM-EDX στα άσπρα στίγματα των ινών (spots) της ΜΚΧ	80
Πίνακας 4.6: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια των ινών της ΧΤΧ	80
Πίνακας 4.7: Ειδική επιφάνεια προσροφητών.....	86
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα δοκιμών έκπλυσης χαρτιού σε βαρέα μέταλλα ανά 1 kg ξ.β χαρτιού (mg/kg)	87
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα σύστασης εκπλυμάτων χαρτιού σε αλκάλια ανά 1 kg ξ.β χαρτιού (mg/kg)	87
Πίνακας 4.10: Χαρακτηριστικά επεξεργασμένων υδατικών διαλυμάτων (συγκέντρωση χαρτιού: 10g/l).....	88
Πίνακας 4.11: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Pb στις χαρτόμαζες ΜΚΧ και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων.....	115
Πίνακας 4.12: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Ni στις χαρτόμαζες ΜΚΧ και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων.....	115
Πίνακας 4.13: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Zn στις χαρτόμαζες ΜΚΧ και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων.....	116
Πίνακας 4.14: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Pb στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων	119
Πίνακας 4.15: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Ni στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων	119
Πίνακας 4.16: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του Zn στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων	120
Πίνακας 4.17: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG° των διεργασιών προσρόφησης μετάλλων στα δύο είδη χαρτόμαζας	123
Πίνακας 4.18: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Pb	125
Πίνακας 4.19: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Zn	126
Πίνακας 4.20: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Ni	127

Πίνακας 4.21: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του Pb στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	131
Πίνακας 4.22: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του Ni στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	132
Πίνακας 4.23: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του Zn στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	133
Πίνακας 4.24: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του Pb στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	137
Πίνακας 4.25: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του Ni στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	138
Πίνακας 4.26: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του Zn στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα	138
Πίνακας 4.27: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη MKX σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.....	145
Πίνακας 4.28: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης των μετάλλων στη MKX σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.....	146
Πίνακας 4.29: Παράμετροι κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση και την εκρόφηση μετάλλων από/στη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα	161
Πίνακας 4.30: Παράμετροι εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση μετάλλων στη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα	162
Πίνακας 4.31: Παράμετροι εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την εκρόφηση μετάλλων από τη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα	163
Πίνακας 4.32: Τιμές αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων σε πολυσυστατικά διαλύματα ..	165

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1: Μακρομόριο κυτταρίνης	8
Σχήμα 2.2: Μηχανισμός εστεροποίησης	28
Σχήμα 2.3: Κατανομή των μορφών των μετάλλων Pb, Zn και Ni συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, T=25°C	34
Σχήμα 4.1: Ανάλυση FT-IR μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX) και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας (XTX) με κιτρικό οξύ.....	77
Σχήμα 4.2: Ανάλυση FT-IR χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0.5N πριν (XTX 0.5N) και μετά την προσρόφηση ιόντων Pb (Pb XTX 0.5N).....	78
Σχήμα 4.3: Ανάλυση FT-IR χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1N πριν (XTX 1N) και μετά την προσρόφηση ιόντων Pb (Pb XTX 1N).....	78
Σχήμα 4.4: Φωτογραφίες SEM: (α) μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX), (β) χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας (XTX).....	82
Σχήμα 4.5: Φωτογραφίες SEM: (α) διάταξης ινών και (β) δομής της ίνας μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX).....	83
Σχήμα 4.6: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD γράφημα) (α) χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας XTX, (β) μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας MKX.....	84
Σχήμα 4.7: Μεταβολή ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH.....	85
Σχήμα 4.8: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στη MKX από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C_0 μετάλλων= 20 mg/l).....	92
Σχήμα 4.9: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στη MKX από υγρά απόβλητα διηθημένα/αδιήθητα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C_0 : Pb 300 mg/l, Ni 50 mg/l, Zn 300 mg/l).....	94
Σχήμα 4.10: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στις χαρτόμαζες από μοσοσυστατικά υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C_0 : Pb 300 mg/l, Ni 20 mg/l, Zn 300 mg/l).....	96
Σχήμα 4.11: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στις χαρτόμαζες από μοσοσυστατικά υδατικά διαλύματα (C_0 : Pb 100 mg/l, Zn 20 mg/l, Ni 20 mg/l).....	99
Σχήμα 4.12: Συντελεστής κατανομής k_d των μετάλλων Zn, Ni, Pb ($C_0=20$ mg/l) συναρτήσει της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (α) MKX και (β) XTX σε περιβάλλον μονοσυστατικών υδατικών διαλυμάτων.....	101
Σχήμα 4.13: Επίδραση της συγκέντρωσης MKX χαρτόμαζας (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στη MKX σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων (C_0 : Pb 100 mg/l, Zn 100 mg/l, Ni 20 mg/l).....	103

Σχήμα 4.14: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 μετάλλων (α) στην απόδοση (%) των προσροφητών, (β) στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου (q_e) σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα.....	107
Σχήμα 4.15: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων (α) στην απόδοση (%) της MKX, (β) στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου ανά μονάδα μάζας q_e MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα....	109
Σχήμα 4.16: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση μετάλλων σε MKX και ΧΤΧ	113
Σχήμα 4.17: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση Ni και Zn σε ΧΤΧ 2N σε υδατικό περιβάλλον	114
Σχήμα 4.18: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση μετάλλων στη MKX σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων.....	122
Σχήμα 4.19: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Pb) που προσροφάται σε (α) MKX, (β) ΧΤΧ από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων	129
Σχήμα 4.20: Συγκέντρωση (mg/g) των μετάλλων που προσροφάται στις χαρτόμαζες (MKX, ΧΤΧ) από υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα(q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$)	136
Σχήμα 4.21: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις γραμμικές εξισώσεις κινητικής και διάχυσης για την προσρόφηση του (α) Pb, (β) Ni, (γ) Zn στη MKX σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων	143
Σχήμα 4.22: Συγκέντρωση (α) Pb, (β) Ni και (γ) Zn που προσροφάται στη MKX σε περιβάλλον μονοσυστατικών υγρών αποβλήτων	147
Σχήμα 4.23: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις γραμμικές εξισώσεις κινητικής και διάχυσης για την προσρόφηση του (α) Ni, (β) Zn και (γ) Pb στη MKX σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων	148
Σχήμα 4.24: Ποσοστιαία εκρόφηση Pb, Ni και Zn από τη MKX που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαφορετικών μέσων εκρόφησης.....	151
Σχήμα 4.25: Ποσοστιαία εκρόφηση Pb, Ni και Zn από τη MKX που επιτυγχάνεται για διαφορετικούς όγκους HCl 0.1N.....	152
Σχήμα 4.26: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Pb ($C_0=100$ mg/l) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από MKX σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.....	153
Σχήμα 4.27: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Ni ($C_0=20$ mg/l) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από MKX σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.....	154
Σχήμα 4.28: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Zn ($C_0=20$ mg/l) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από MKX σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.....	155
Σχήμα 4.29: Συγκέντρωση μετάλλων που προσροφάται/εκροφάται στη/από τη MKX συναρτήσει του χρόνου.....	159
Σχήμα 4.30: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) (α) για την προσρόφηση και (β) για την εκρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn στη/από τη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων	160

Σχήμα 4.31: Προσροφούμενη συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων στη ΜΚΧ από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ίδιων (γ - δ) και διαφορετικών (α - β) αρχικών συγκεντρώσεων ($\text{pH}=6$)..... 167

Σχήμα 4.32: Προσροφούμενη συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων στη ΧΤΧ (1N CA) από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ίδιων (γ - δ) και διαφορετικών (α - β) αρχικών συγκεντρώσεων ($\text{pH}=6$)..... 168

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στους υδάτινους αποδέκτες, εξαιτίας της ανεξέλεγκτης απόρριψης ανεπαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων, αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα τελευταία χρόνια, σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει αναπτυχθεί σημαντικός αριθμός τεχνολογιών και συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα. Οι περισσότερες από αυτές παρά το γεγονός ότι επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις σε μεγάλους όγκους αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ωστόσο χαρακτηρίζονται από υψηλό λειτουργικό ή/και επενδυτικό κόστος και κόστος συντήρησης.

Παράλληλα, βάσει της στρατηγικής διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων και συγκεκριμένα την κοινοτική οδηγία 99/31/ΕΚ, η Ελλάδα υποχρεούται να μειώσει τις ποσότητες των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ). Η ανάκτηση των υλικών με σκοπό την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους περιλαμβάνεται στις βασικές αρχές της σύγχρονης περιβαλλοντικής πολιτικής. Το χαρτί ειδικότερα, αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα των στερεών αστικών απορριμμάτων και κατασκευάζεται από ανανεώσιμα φυσικά υλικά.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ζητήματα περιβαλλοντικής πολιτικής και στρατηγικής, βασικό στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η διερεύνηση της αξιοποίησης του χαρτιού εφημερίδας (παλαιόχαρτο) ως πρώτη ύλη για την ανάπτυξη και την εφαρμογή ενός αποδοτικού και χαμηλού κόστους μέσου απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων Pb, Zn και Ni από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν αρχικά η διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από αυτούσια εφημερίδα η οποία δεν έχει υποστεί καμία κατεργασία. Στοχεύοντας τόσο στην αξιοπιστία και την επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων όσο και σε υψηλές αποδόσεις του δημοσιογραφικού χαρτιού (θερμομηχανική χαρτόμαζα), διεξήχθησαν διερευνητικά πειράματα στα οποία εξετάζονται διαφορετικοί τύποι φυσικών-μηχανικών κατεργασιών. Ο τελικός σχεδιασμός του προσροφητικού μέσου περιέλαβε διεργασίες ομογενοποίησης, πολτοποίησης, ξήρανσης και αποϊνώσης του χαρτιού εφημερίδας ώστε η παραχθείσα μηχανική χαρτόμαζα να αποκτήσει ομοιογένεια ως προς τα περιεχόμενα συστατικά των ινών (μελάνια, πληρωτικά υλικά, ανόργανα συστατικά) και αυξημένη ειδική επιφάνεια. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων αναφορικά με την απόδοση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων της παραχθείσας μηχανικής χαρτόμαζας οδήγησαν στην διερεύνηση αύξησης της προσροφητικής της ικανότητας μέσω επιλεγμένης μεθόδου χημικής τροποποίησης.

Αρχικά, ο χαρακτηρισμός των δύο ειδών χαρτόμαζας που παρασκευάστηκαν (μηχανικά κατεργασμένη, χημικά τροποποιημένη) πραγματοποιήθηκε μέσω των μεθόδων XRF, FT-IR, TOC, SEM-EDX, XRD, ζ-potential, ειδική επιφάνεια. Οι μέθοδοι ποσοτικών και ποιοτικών χημικών αναλύσεων, συνέβαλαν στην επικύρωση της τροποποίησης της μηχανικής χαρτόμαζας και στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων αναφορικά με την συγκριτική μελέτη απόδοσης των μέσων προσρόφησης ως προς την απομάκρυνση των μελετούμενων βαρέων μετάλλων.

Για την μελέτη του μηχανισμού απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων στους διαφορετικούς τύπους χαρτόμαζας εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων του συστήματος προσρόφησης (χαρτόμαζα – στερεή φάση, διάλυμα μετάλλου – υγρή φάση, batch reactor – αντιδραστήρας διαλείποντος έργου) στην απόδοσή τους. Στις παραμέτρους περιλαμβάνονται: το είδος και την συγκέντρωση του μετάλλου, το pH και την σύσταση της υγρής φάσης, η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, η συγκέντρωση και το είδος του προσροφητικού μέσου, η συγκέντρωση του μέσου χημικής τροποποίησης (κιτρικό οξύ),

ο χρόνος επαφής του προσροφητή και του διαλύματος μετάλλου και η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στα υγρά απόβλητα.

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση χημικών μεθόδων και μέσων τροποποίησης σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά, επιλέχθηκε η απλή θερμοχημική μέθοδος μέσω του μηχανισμού αντίδρασης της εστεροποίησης η οποία δεν είχε εφασμοστεί σε χαρτί εφημερίδας. Ως μέσο τροποποίησης επιλέχθηκε το ευρέως διαδεδομένο κιτρικό οξύ, καθότι αποτελεί ένα ασθενές πολυκαρβοξυλικό οξύ χαμηλής τοξικότητας που συμβάλλει στη χημική σταθερότητα και τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χαρτιού. Η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα παρουσίασε ιδιαίτερα αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε υψηλές αρχικές τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων οδηγώντας σε πλήρη απομάκρυνση αυτών. Πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των δύο προσροφητικών μέσων σε υδατικά μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων. Μέσα από την διερεύνηση της επίδρασης ανταγωνιστικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα μελετήθηκε η εκλεκτικότητα των προσροφητών ως προς τα ιόντα βαρέων μετάλλων καθώς και η επίδραση της αρχικής τους συγκέντρωσης στην απόδοση της προσρόφησης.

Επιπλέον, στα πλαίσια της δυνατότητας της βιομηχανικής εφαρμογής της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ως μέσο προσρόφησης, πραγματοποιήθηκε αποτίμηση και συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσής της σε υγρή φάση διαφορετικής σύστασης (υγρά απόβλητα, υδατικά διαλύματα). Η χαρτόμαζα παρουσίασε μικρότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα.

Έχοντας ως στόχο την ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσης της μηχανικής χαρτόμαζας, εξετάστηκε η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησής της σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης–εκρόφησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλή απόδοση αναγέννησης της χαρτόμαζας σε συνδιασμό με τα υψηλά ποσοστά απομακρύνσεων που επιτυγχάνει κατά το πέρας δέκα κύκλων προσρόφησης–εκρόφησης, καθιστούν το εν λόγω προσροφητικό υλικό βιώσιμο και ανταγωνιστικό.

Συνοψίζοντας, η εφαρμογή της μηχανικά και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας δύναται να συμβάλλει στην ορθολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα συνιστώντας παράλληλα έναν εναλλακτικό τρόπο αξιοποίησης και επαναχρησιμοποίησης του χαρτιού εφημερίδας.

SUMMARY

The occurrence of heavy metals in aquatic recipients due to the unrestrained discharge of inefficiently treated industrial wastewater constitutes a major environmental problem. Over the last years, several conventional wastewater treatment processes have been employed for the removal of heavy metals from wastewater. Most of them while demonstrating high adsorption efficiency, especially when large volumes of effluents contain relatively high concentrations of heavy metals, they are characterized by high capital, operational and maintenance costs.

In parallel, according to Council Directive 1999/31/EC on the landfill of waste, Greece is obliged to restrain the volume of biodegradable solid wastes which end up to landfills. The recovery of waste materials, in order to be recycled or reused, is included in the main principles of environmental policy. Paper, in specific, constitutes the second largest fraction of municipal solid wastes being originated from natural and renewable materials.

Considering the aforementioned environmental policy and strategy issues, the present doctoral thesis aims to investigate the utilization of newspaper (waste paper) as a raw material for the development and application of a potential effective adsorbent for the removal of heavy metals Pb, Zn and Ni from aqueous solutions and wastewater.

Primarily, the methodology being carried out was to investigate the removal of heavy metals by unprocessed (printed) newspaper. Aiming at the validity and repeatability of experimental results as well as high adsorption efficiency of newsprint paper (thermomechanical pulp), preparatory experiments of different pre-treatment stages (mechanical treatment process) were conducted. The final preparation process of adsorbent material included preparation methods such as homogenization, pulping, drying and sieving of newspaper. The produced mechanical pulp, at the end of the process, was homogenised with respect to fibres' constituents (inks, fillers, inorganic elements) in order to gain increased specific surface area. The analysis of experimental results, in terms of metals' removal efficiency of mechanical pulp, revealed that the enhancement of newspaper pulp adsorption efficiency was required. This was achieved by employing a chemical modification method.

The characterization of mechanically and chemically treated pulps was mainly performed by the following analytical methods: XRF, FT-IR, TOC, SEM-EDX, XRD, ζ -potential and specific surface area. The methods contributed to the verification of chemical modification-treatment and the interpretation of comparative study results with regard to pulps' adsorption efficiency.

The study of heavy metals adsorption mechanism into pulps, was conducted through the investigation of the following parameters' impact on pulps' efficiency: metal species and initial metals' concentration, solution pH and composition, presence of competitive cations, pulp type and dose, concentration of modification agent (citric acid), contact time and presence of suspended solids in wastewater. The adsorption system comprised of: solid phase-mechanically/chemically treated pulp, liquid phase-metal solution, batch reactor.

A simple thermochemical procedure was successfully employed and involved the esterification reaction process. The modification procedure has not been applied to paper pulp yet. Citric acid was selected as modifying chemical reagent, which represents a weak polycarboxylic acid of low toxicity and contributes to chemical stability and improvement of pulp properties. Chemically modified pulp exhibited significantly higher adsorption efficiency compared to mechanically treated one and achieved complete removal of metal ions at solutions of high initial metal concentrations.

A comparative study of pulps' adsorption efficiency with regard to metals removal was conducted in single and multi-component aqueous solutions. The selectivity of pulps towards metals and the effect of the initial metals concentration were investigated through the study of competitive ions' impact on pulps' removal efficiency.

Moreover, in the context of the possibility of the industrial application of mechanically treated pulp as a potential adsorbent, a comparative assessment of its performance in metal-bearing wastewater effluent and aqueous solutions was conducted. The pulp demonstrated lower adsorption efficiency in wastewater compared to aqueous solutions.

The overall evaluation of mechanical pulp performance, necessitated the examination of regeneration and reuse of mechanical pulp in successive adsorption /desorption cycles. It was concluded that the high regeneration potential of pulp combined with high metal's removal efficiency throughout ten regeneration cycles, rendered the adsorbent material more competitive and sustainable.

To sum up, the application of mechanically and chemical treated pulp could contribute to the efficient treatment of metal bearing wastewater, while in parallel represents an alternative utilization and reuse technique of waste newspaper.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στους υδάτινους αποδέκτες, λόγω της απόρριψης μη επαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, συνιστά ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα τελευταία πενήντα χρόνια, τόσο σε εθνικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, η αυξημένη χρήση των βαρέων μετάλλων στη παραγωγική διεργασία μεταλλευτικών και μεταλλουργικών βιομηχανιών σε συνδιασμό με τη μείωση του pH των ομβρίων και επιφανειακών υδάτων και την εκτεταμένη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (αμφίφιλων ουσιών), έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της κινητικότητας των μετάλλων στο περιβάλλον (SenGupta, 2002).

Αυστηρά περιβαλλοντικά κριτήρια έχουν τεθεί αναφορικά με την απόρριψη και διαχείριση των υγρών αποβλήτων προερχόμενων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι οριακές τιμές απόρριψης διαφοροποιούνται ανάλογα με την χώρα, την περιοχή, το βιομηχανικό κλάδο και τον αποδέκτη (π.χ. λίμνες, ποτάμια, παράκτια νερά). Αυτό απαιτεί την ανάπτυξη και την εφαρμογή κατάλληλων τεχνολογιών-συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στοχεύοντας στη μείωση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων πριν την τελική τους διάθεση.

Τα τελευταία χρόνια, ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων και τεχνολογιών έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται ευρέως. Οι παράμετροι που καθιστούν μια τεχνολογία ανταγωνιστική είναι η απόδοση, το λειτουργικό και επενδυτικό κόστος καθώς και η περιβαλλοντική και οικονομική βιωσιμότητα. Ωστόσο, η επιλογή μιας μεθόδου ή ενός συστήματος επεξεργασίας πρέπει να λαμβάνει υπόψη την αρχική σύσταση και τον όγκο εκροής των υγρών αποβλήτων, την προέλευσή τους, την ισχύουσα νομοθεσία που καθορίζει τα χαρακτηριστικά της επεξεργασμένης εκροής και το κόστος της επεξεργασίας.

Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις πιο αποτελεσματικές και αποδοτικές μεθόδους επεξεργασίας ρευμάτων αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα. Η εν λόγω τεχνική έχει υιοθετηθεί από το 1930 με την εφαρμογή εναλλακτικών φυσικών υλικών προσφέροντας ευελιξία στο σχεδιασμό της συνολικής διεργασίας απομάκρυνσης μετάλλων. Βασικά πλεονεκτήματα της προσρόφησης αποτελούν το χαμηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων μέσων προσρόφησης, η δυνατότητα αναγέννησης των μέσων και ανάκτησης των μετάλλων, ο απλός σχεδιασμός της διεργασίας και η παραγωγή μηδενικής λάσπης μετά το τέλος της επεξεργασίας (Viraraghvan & Dronamraju, 1993). Τα υλικά που εφαρμόζονται στη διεργασία προσρόφησης εκτός από την υψηλή συγγένεια με ανόργανα συστατικά και βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν υψηλή απόδοση απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, χρώματος και οσμών (Ganji et al., 2005; Steinhäuser & Bichler, 2008; Lai & Lin 2003; Dastjerdi et al., 2003).

Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις προσροφητικών μέσων, το βασικό μειονέκτημα έγκειται στο κόστος τους. Το χαρτί εφημερίδας είναι ένα υλικό λιγνοκυτταρινούχας δομής, αποτελούμενο από μηχανική χαρτόμαζα η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος παραγωγής συγκριτικά με τη χημική. Το χαρτί εφημερίδας, γνωστό και ως παλαιόχαρτο, συνιστά ανακυκλώσιμο υλικό και ανήκει στην κατηγορία των μετακαταναλωτικών προϊόντων. Προϊόντα δημοσιογραφικού χαρτιού με μικρή διάρκεια ζωής όπως οι εφημερίδες, ορισμένα περιοδικά, κατάλογοι και έντυπα μετά το στάδιο της κατανάλωσής τους οδηγούνται προς ανακύκλωση, κατόπιν διαλογής και συλλογής, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα τελευταία χρόνια, έχει καταστεί αναγκαία η αξιοποίηση διαφόρων κλασμάτων προϊόντων χαρτιού καθώς και παραπροϊόντων από διεργασίες παραγωγής και μεταποίησης. Παράδειγμα αποτελούν τα

αντίτυπα εφημερίδας που δεν έχουν διατεθεί στην κυκλοφορία και τα ελαττωματικά χαρτιά που προκύπτουν στο πλαίσιο της αστοχίας μίας διεργασίας. Τα συγκεκριμένα είδη χαρτιού συνιστούν σημαντικό κλάσμα των στερεών αστικών απορριμμάτων το οποίο δύναται να ανακτηθεί, αφού προηγηθούν διεργασίες διαλογής και συλλογής, και να οδηγηθεί προς ανακύκλωση.

Στην Ευρώπη, παρά το γεγονός ότι οι δείκτες επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης χαρτιού το 2011 υπολογίστηκαν σε ποσοστά μεταξύ 60% και 70% αντίστοιχα (CEPI, 2010; ERPC, 2011), χώρες που εισάγουν χαρτόμαζα όπως η Ελλάδα παρουσιάζουν χαμηλούς δείκτες ανακύκλωσης και ανάκτησης καθώς η αποτελεσματικότητα της συλλογής και της διαλογής τους είναι αμφίβολη. Συνεπακόλουθα, ένα μεγάλο ποσοστό χαρτιού καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής γεγονός το οποίο συνδέεται με δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Σύμφωνα με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (99/31/EK), η Ελλάδα υποχρεούται να μειώσει τις ποσότητες των βιοαποδομήσιμων αστικών στερεών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένου του χαρτιού, τα οποία απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής χωρίς να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί μέσα από την ανακύκλωση, την επεξεργασία και την ανάκτηση των στερεών αποβλήτων και κατ'επέκταση του χαρτιού διαφυλάσσοντας τους φυσικούς πόρους, την προστασία του υδροφόρου ορίζοντα και του εδάφους.

Το χαρτί εφημερίδας (δημοσιογραφικό χαρτί) αποτελεί βασικό προϊόν μηχανικής χαρτόμαζας και συνιστά στερεό απόβλητο δεδομένου ότι δεν αναλύεται κατά τη χρήση του. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη μιας εναλλακτικής πρακτικής διαχείρισης του παλαιόχαρτου βασιζόμενη στην ανάκτηση και την επαναχρησιμοποίησή του μετά το τέλος ζωής του ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα αυξάνει σημαντικά την ανταγωνιστική υπεροχή της διεργασίας προσρόφησης. Η προσρόφηση, εφαρμόζοντας χαρτί εφημερίδας έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής της μηχανικής χαρτόμαζας και της υψηλής συγγένειας των φυσικών πολυμερών, κυτταρίνη και λιγνίνη, με ανόργανα συστατικά και κυρίως μεταλλικά ιόντα (Laszlo & Dintzis 1994). Το χαρτί, όπως και ένας μεγάλος αριθμός λιγνοκυτταρινούχων υλικών, μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλους όγκους αποβλήτων δεσμεύοντας βαρέα μέταλλα χαμηλών συγκεντρώσεων, καθώς μέθοδοι όπως η καθίζηση δεν θεωρούνται ενδεδειγμένες (Chandraghatgi & Englezos, 2008).

Σε επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα υψηλών συγκεντρώσεων υγρά απόβλητα, το παλαιόχαρτο δύναται να χρησιμοποιηθεί κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας, πριν την είσοδο των αποβλήτων στη βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνοντας διεργασίες διαχωρισμού πριν την έξοδο του επεξεργασμένου ρεύματος. Η εφαρμογή του θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων ακόμα και σε επιτρεπτά επίπεδα προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας στην παραγόμενη ενεργό ιλύ (λάσπη). Εναλλακτικά, το εν λόγω κυτταρινούχο υλικό κατόπιν εφαρμογής της χημικής οξειδωσης με αντιδραστήριο Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+}), για την απομάκρυνση χρωστικών, COD και εκχυλίσμων οργανικών/ανόργανων συστατικών των ινών, θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως προσροφητικό φίλτρο κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων επιβαρυμένων με μέταλλα (Walter et al., 2009).

Επιπλέον, στην περίπτωση που απαιτείται υψηλή ποιότητα επεξεργασμένου νερού το χαρτί εφημερίδας υπόκειται σε κατάλληλες χημικές τροποποιήσεις ενεργοποιώντας μηχανισμούς (π.χ. καρβοξυλίωση, εστεροποίηση, οξείδωση, αιθεροποίηση) και εφαρμόζεται ως αποδοτικό μέσο προσρόφησης έχοντας ενισχύσει σημαντικά την προσροφητική του

ικανότητα. Η χημική τροποποίηση συνεπάγεται επιπρόσθετα οφέλη δεδομένου ότι το χαρτί αποκτά μεγαλύτερη φυσική σταθερότητα και μηχανική αντοχή, υψηλότερο αρνητικό φορτίο επιφάνειας και καθαρότερη επιφάνεια λόγω της απομάκρυνσης ακαθαρσιών και διαλυτών ενώσεων μικρού μοριακού βάρους (Kamel et al., 2006).

Μια βιώσιμη τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαχιστοποιεί την δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης συμβάλλοντας παράλληλα στην εξοικονόμηση και τη διατήρηση της καλής ποιότητας των φυσικών πόρων. Πηγές δευτερογενούς ρύπανσης μπορούν να αποτελέσουν τα στάδια προεπεξεργασίας ενός υλικού, όπως η μηχανική ή χημική κατεργασία του πριν την εφαρμογή του ως μέσο προσρόφησης, καθώς και η τελική διάθεση του επιβαρυσμένου με βαρέα μέταλλα υλικού μετά το τέλος της διεργασίας απομάκρυνσής τους.

Στην περίπτωση του παλαιόχαρτου, η απομελάνωση αποτελεί βασικό στάδιο στη διεργασία της ανακύκλωσης συμβάλλοντας στην αναβάθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της παραχθείσας δευτερογενούς χαρτόμαζας για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας όπως τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης.

Ο κλάδος της βιομηχανίας παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτιού, πρωτογενούς ή ανακυκλωμένου, παρουσιάζει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις τόσο από την άποψη της κατανάλωσης φυσικών πόρων (ξυλείας στην περίπτωση παραγωγής χαρτιού από παρθένες ίνες, ορυκτών καυσίμων, νερού) και ενέργειας όσο και από την άποψη των εκλυομένων ρύπων στα υγρά απόβλητα όπως το υψηλό ρυπαντικό φορτίο (BOD, COC), τα ολικά διαλυμένα στερεά (TSS) και οι αλογονωμένες οργανικές ενώσεις.

Ωστόσο, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στις εκροές των χαρτοβιομηχανιών είναι συνήθως ιδιαίτερα χαμηλή και δεν παρουσιάζεται αξιοσημείωτη αύξηση στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ανακτημένες ίνες για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι η σύσταση των μελανιών (0.5- 2% της μάζας του παλαιοχαρτου) σε βαρέα μέταλλα έχει μειωθεί σημαντικά καθώς τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται μελάνια και βαφές (pigments) στα οποία μέταλλα όπως ο μόλυβδος και το χρώμιο βρίσκονται σε σημαντικά χαμηλές συγκεντρώσεις (Douglas & Tucker, 2001).

Συνεπώς, η επίδραση των βαρέων μετάλλων, ως συστατικά των μελανιών τα οποία αποτελούν πιθανά ανταγωνιστικά ιόντα κατά την διεργασία της προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από το παλαιόχαρτο, δεν θεωρείται αρκετά σημαντική. Το στάδιο απομελάνωσης της δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας (παλαιόχαρτο) συνδέεται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού και ανόργανου φορτίου λόγω της απομάκρυνσης προσμίξεων του χαρτιού όπως τα πολυμερή, οι κόλλες, τα μελάνια, αργιλοπυριτικά ορυκτά κ.α.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η εφαρμογή της μεθόδου απομελάνωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας του παλαιόχαρτου για την παρασκευή ενός προσροφητικού υλικού, θα οδηγούσε σε σημαντική δευτερογενή ρύπανση και αύξηση του κόστους εφαρμογής του υλικού δυσχεραίνοντας σημαντικά τη βιωσιμότητά του.

Επιπλέον, η περιορισμένη δυνατότητα αναγέννησης ενός προσροφητικού υλικού επιβαρυσμένο με βαρέα μέταλλα, οδηγεί στη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης δεδομένου ότι μετά το τέλος της διεργασίας προσρόφησης το υλικό συνιστά απόβλητο καθιστώντας αναγκαία την εφαρμογή μιας τεχνικής διαχείρισης (διάθεση/επεξεργασία). Το γεγονός αυτό περιορίζει σε μεγάλο βαθμό την ευρεία εφαρμογή του χωρίς να αποτελεί μία περιβαλλοντικά βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα επιλογή.

Συνεπώς, η δυνατότητα αναγέννησης ενός προσροφητή καθορίζει την καταλληλότητα της εφαρμογής του σε βιομηχανική κλίμακα επιτρέποντας την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του στερεού όσο και του μετάλλου από το συμπυκνωμένο διάλυμα αναγέννησης. Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή συγγένεια της κυτταρίνης ως προς ένα μεγάλο εύρος μεταλλικών ιόντων, η εφαρμογή κατάλληλων μέσων εκρόφησης (π.χ. οργανικά/ανόργανα οξέα και ισχυροί υποκαταστάτες EDTA, DTPA) δίνει τη δυνατότητα στο χαρτί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Ο όγκος της επεξεργασμένης εκροής ενός συστήματος προσρόφησης, όπως και ο αντίστοιχος του διαλύματος εκρόφησης των μετάλλων που έχουν προσροφηθεί στο υλικό, αποτελεί σημαντική παράμετρο τόσο για τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Αυτό συνδέεται με τη διαχείρισή τους, καθώς οι μικροί όγκοι είναι εύκολα διαχειρίσιμοι για περαιτέρω επεξεργασία ή τελική διάθεση/απόθεση στο περιβάλλον.

1.1 Στόχοι διδακτορικής διατριβής

Ο βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η εφαρμογή ενός κατάλληλου και αποδοτικού μέσου προσρόφησης προερχόμενο από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας (παλαιόχαρτο) για την απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Zn και Ni από περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων.

Ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός για την χρήση του εν λόγω προσροφητικού υλικού περιλαμβάνει:

- Την παρασκευή δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας μέσα από κατάλληλες μηχανικές και χημικές κατεργασίες του παλαιόχαρτου (χαρτί εφημερίδας).
- Τη μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από μονοσυστατικά/πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα εφαρμόζοντας διεργασίες όπως η προσρόφηση, η κατακρήμνηση και η συμπλοκοποίηση.
- Τη διερεύνηση της αναγέννησης της μηχανικής χαρτόμαζας εξασφαλίζοντας τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή της και την ανάκτηση των μετάλλων Pb, Zn και Ni σε συμπυκνωμένα διαλύματα.
- Την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας, μέσω χημικής τροποποίησης εφαρμόζοντας το μηχανισμό της αντίδρασης εστεροποίησης.

Οι επιμέρους στόχοι της διατριβής που υλοποιούνται μέσω των εργαστηριακών δοκιμών είναι οι ακόλουθοι:

- Ο καθορισμός του συστήματος προσρόφησης, στο οποίο περιλαμβάνεται η στερεή φάση-μηχανικά κατεργασμένο χαρτί εφημερίδας, η υγρή φάση-διάλυμα μετάλλου και ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης όπου λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες προσρόφησης/εκρόφησης.
- Ο προσδιορισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης της μη απομελανωμένης χαρτόμαζας που έχει επεξεργαστεί μηχανικά και χημικά προκειμένου να πραγματοποιηθεί πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών που εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης.
- Η συγκριτική αξιολόγηση των παραχθέντων προσροφητικών μέσων (μηχανικά κατεργασμένη και χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα) σε σχέση με άλλα λιγνοκυτταρινούχα υλικά που έχουν εφαρμοστεί ως μέσα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

- Η αποτίμηση της απόδοσης και η συγκριτική αξιολόγηση των δύο ειδών χαρτόμαζας ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.
- Η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων του συστήματος προσρόφησης στην απόδοση των προσροφητών. Οι εξεταζόμενες παράμετροι σχετίζονται τόσο με τις φυσικοχημικές παραμέτρους της υγρής φάσης όσο και με τη στερεή φάση και περιλαμβάνουν: το είδος και την συγκέντρωση του μετάλλου, το pH και την σύσταση της υγρής φάσης, την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, τη συγκέντρωση και το είδος του προσροφητικού μέσου, την συγκέντρωση του μέσου χημικής τροποποίησης και την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στα υγρά απόβλητα.
- Η συγκριτική μελέτη της ισορροπίας και της κινητικής προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα δύο είδη προσροφητών διενεργείται σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων. Η εν λόγω εξέταση πραγματοποιείται σε υγρά απόβλητα χρησιμοποιώντας μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας εφαρμόζονται στις γραμμικές μορφές των εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin – Radushkevich). Από τα πειράματα ισορροπίας, εξάγεται η σειρά εκλεκτικότητας των κυτταρινούχων μέσων προσρόφησης για τα υπό εξέταση μέταλλα σε περιβάλλον μονοσυστατικών και πολυσυστατικών υδατικών διαλυμάτων.
- Η εξέταση της κινητικής αποκαλύπτει τον μηχανισμό και τα στάδια της προσρόφησης που μπορεί να περιλαμβάνουν διάχυση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή ή/και χημική αντίδραση. Παράλληλα παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό της προσρόφησης για τα αρχικά στάδια και τη συνολική αντίδραση καθώς και τον χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων γίνεται σε υφιστάμενες εξισώσεις κινητικής αντίδρασης (πρώτης και δεύτερης τάξης) και στην εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Ταυτόχρονα, εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα στην κινητική της αντίδρασης προσρόφησης και στις παραμέτρους των εξισώσεων για τα δύο είδη των προσροφητικών μέσων.
- Η μελέτη της επίδρασης ανταγωνιστικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα ίδιων/διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων στην απόδοση των προσροφητών.
- Η διερεύνηση της αναγέννησης της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας που έχει επιβαρυνθεί με μέταλλα εφαρμόζοντας κατάλληλα διαλύματα εκρόφησης. Στο πλαίσιο αυτό γίνεται συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης για την απομάκρυνση των δεσμευμένων μετάλλων. Επίσης, εξετάζεται η ισορροπία και η κινητική της εκρόφησης των μετάλλων από τη χαρτόμαζα σε υδατικά διαλύματα και γίνεται αξιολόγηση της απόδοσης αναφορικά με τη διατήρηση της προσροφητικής της ικανότητας σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών προερχόμενα από μη σημειακές πηγές (non-point) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Μία μη σημειακή πηγή ρύπανσης σχετίζεται με αερομεταφερόμενους ρύπους, εισροές από αγροτικές και γεωργικές πρακτικές (χρήση αστικών λυμάτων, λιπασμάτων και εντομοκτόνων) όπως επίσης και με ανεπαρκείς μεθόδους διαχείρισης υδάτων και λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά). Τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν από μη σημειακές πηγές αφορούν σε εναποθέσεις βαρέων μετάλλων μέσω των ρεόντων υδάτων καθώς και στη χρήση ουσιών όπως λιπάσματα και μικροβιοκτόνα.

Αντίθετα, στις σημειακές πηγές (point), οι ρυπαντές διοχετεύονται στον αποδέκτη σε συγκεκριμένη τοποθεσία μέσω αγωγών, υπονόμων, ταφρών και ελεύθερων ρίψεων αποβλήτων από αγροτικές, αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι πηγές αυτές είναι αποκλειστικά ανθρωπογενούς προέλευσης και μπορούν εύκολα να ανιχνευτούν και να ελεγχθούν ενώ η ρύπανση των υδάτινων συστημάτων δύναται να περιοριστεί μέσα από την εφαρμογή κατάλληλων τεχνολογιών και πρακτικών.

2.1 Τα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον

Η διερεύνηση της παρουσίας και της συμπεριφοράς των μετάλλων στα υγρά απόβλητα και τους υδάτινους φορείς παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον λαμβάνοντας υπόψη τα εξής ζητήματα: (i) τη δημιουργία ρύπανσης σε υδάτινους αποδέκτες και καλλιέργειες όπου απορρίπτονται λύματα (μερικώς επεξεργασμένα ή μη) επιβαρυσμένα με βαρέα μέταλλα, (ii) τον κίνδυνο ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα και των υπόγειων υδάτων λόγω της επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων, (iii) την επίδραση στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών της παραγόμενης ιλύος κατά την πρωτογενή επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, (iv) τη συσσώρευση των μετάλλων σε λιπώδεις ιστούς των οργανισμών ενός οικοσυστήματος οδηγώντας σε αύξηση της μέσης συγκέντρωσής τους στη βιόμαζα.

Στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $4-6 \text{ g/cm}^3$ και ατομικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του νατρίου ή ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 20 ή 21 (Duffus, 2002).

Η επιλογή ενός μετάλλου για τη διερεύνηση της απομάκρυνσής του με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας πρέπει να εστιάζεται σε τρεις βασικές παραμέτρους: (i) στις τοξικές επιδράσεις του μετάλλου στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, (ii) στο κόστος και την προστιθέμενη αξία του αναφορικά με τη δυνατότητα ανάκτησής του στο τέλος της επεξεργασίας, (iii) στη συχνότητα εμφάνισής του σε βιομηχανικές δραστηριότητες και την αντιπροσωπευτικότητα της συμπεριφοράς του η οποία έχει μελετηθεί επιστημονικά (Volesky, 2007).

Στοιχεία όπως Co, Cu, Zn, Mg, Mo και Sr είναι απαραίτητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις θεωρούνται δυνητικά τοξικά. Ορισμένα μέταλλα είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας μακροχρόνιας ρύπανσης λόγω της βιοσυσσώρευσής τους σε βιολογικά συστήματα ακόμα και σε συγκεντρώσεις κάτω από τα επιτρεπτά όρια (Quek et al., 1998).

Τα βαρέα μέταλλα συναντώνται στα φυσικά ορυκτά σχηματίζοντας ενώσεις όπως οξείδια, σουλφίδια, πυριτικά και ανθρακικά άλατα. Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως δυσδιάλυτες

στο νερό παρουσιάζοντας βραδύ ρυθμό βιοαποδόμησης σε υδάτινους φορείς και υπόγεια ύδατα κάτω από ποικίλες κλιματολογικές συνθήκες (Dean & Bosqui, 1972).

Τα περισσότερα μέταλλα που συναντώνται στα υγρά απόβλητα βρίσκονται σε κατιοντική μορφή. Ο Pb, Cu, Zn, Ni, Cr και Cd αποτελούν συνήθη βαρέα μέταλλα που συναντώνται στις εκροές διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Για τον μόλυβδο, υπάρχουν επαρκή και σαφή στοιχεία σχετικά με την τοξικότητα και τα όρια διάθεσής του στα επιφανειακά ύδατα ενώ για μέταλλα όπως ο Cu, Zn και Ni τα στοιχεία αυτά δεν είναι σαφώς καθορισμένα ενώ συνήθως διαφοροποιούνται από χώρα σε χώρα. Αρκετές μελέτες εστιάζονται στην προσρόφηση/βιορόφηση τοξικών μετάλλων όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, λόγω της σύνθετης χημείας των διαλυμάτων τους και της ιοντικής τους κατάστασης (Volesky, 2007).

Ο μόλυβδος συσσωρεύεται εύκολα στα επιφανειακά εδαφικά στρώματα που είναι πλούσια σε οργανική ύλη λόγω της ικανότητάς του να δημιουργεί σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις. Επιπλέον, παρουσιάζει μικρή κινητικότητα στο έδαφος σε αναγωγικές-οξειδωτικές συνθήκες σε σχέση με άλλα κατιόντα.

Στα λύματα και τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα (κυρίως από εγκαταστάσεις επιμεταλλώσεων), η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων δύναται να αυξηθεί λόγω της ύπαρξης πολυδοντικών υποκαταστατών (π.χ. αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), νιτριλοτριοξικό οξύ (NTA), διαιθυλενο-τριαμινο-πενταοξικό οξύ (DTPA)) οι οποίοι αποτελούν βασικούς ρυπαντές των υδατικών συστημάτων. Οι συμπλοκοποιητές παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να διαλυτοποιούν βαρέα μέταλλα από σωληνώσεις ύδρευσης και από άλλα σημεία αποθέσεων αυτών. Έχει αποδειχθεί ότι τα χηλικά σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ των ισχυρών πολυδοντικών υποκαταστατών και των βαρέων μετάλλων, επιταχύνουν σημαντικά τη μετανάστευσή τους (π.χ. από χώρους διάθεσης αποβλήτων).

2.2 Το χαρτί

Το χαρτί αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής του ανθρώπου, δεδομένου ότι υπήρξε το μέσο καταγραφής ιστορικών γεγονότων, επιστημονικών ανακαλύψεων, φιλοσοφικών ιδεών και λογοτεχνικών έργων. Εκτός της χρήσης του ως μέσο διατήρησης και διάδοσης της γνώσης χρησιμοποιήθηκε σε πλήθος διαφορετικών εφαρμογών, μεταξύ των οποίων σημαντική θέση κατέχει η συσκευασία και η μεταφορά καταναλωτικών αγαθών.

2.2.1 Γενικά χαρακτηριστικά του χαρτιού

Το χαρτί και τα προϊόντα αυτού αποτελούνται από πρωτογενείς ή δευτερογενείς ίνες φυτικής προελεύσεως οι οποίες είναι γνωστές με την εμπορική ονομασία χαρτόμαζα. Οι ίνες λαμβάνονται από την επεξεργασία της φυτικής ύλης και πρέπει να έχουν συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και διαστάσεις. Κατάλληλη φυτική ύλη για την παραγωγή χαρτόμαζας είναι ορισμένα δέντρα (π.χ. λεύκα, η σημύδα, το έλατο, η οξιά, το πεύκο, ο ευκάλυπτος κ.ά.) καθώς και γεωργικά παραπροϊόντα (π.χ. άχυρα δημητριακών, ζαχαροκάλαμο κ.ά.) (Οικονομίδης, 1989; Ott et al., 1954).

Η φυτική ύλη ουσιαστικά αποτελείται από τρεις βασικές ομάδες συστατικών οι οποίες είναι μεγαλομοριακές ενώσεις (πολυμερείς ενώσεις): η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη.

Η κυτταρίνη συνιστά την πλέον διαδεδομένη, ανανεώσιμη και άφθονη οργανική ένωση στη φύση. Είναι ένα άχρωμο, γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και εμπειρικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_m$. Παρουσιάζει μεγάλη χημική και μηχανική αντοχή και στην καθαρή της μορφή έχει λευκό χρώμα και ειδικό βάρος ίσο με 1.5. Η αλυσίδα της αποτελείται από αρκετές εκατοντάδες μονάδες γλυκόζης και έχει μήκος που κυμαίνεται από 700 έως 2000 δομικές μονάδες. Οι λειτουργικές ομάδες στο μόριό της καθορίζουν τις φυσικές και χημικές της ιδιότητες (Οικονομίδης, 2005; Patt et al., 2011).

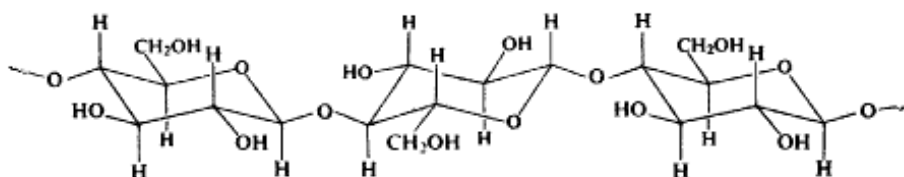
Λόγω της παρουσίας αρνητικά φορτισμένων ομάδων όπως οι καρβοξυλομάδες, οι υδροξυλομάδες, οι φαινολικές και οι σουλφονικές ομάδες, η κυτταρίνη παρουσιάζει τη συμπεριφορά ενός όξινου ιοντοεναλλάκτη. Τα υδροξύλια οξειδώνονται σχηματίζοντας καρβοξυλικές, κετονομάδες και αλδεϋδικές ομάδες. Οι σταθερές διάστασης των προαναφερθέντων ενεργών ομάδων δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.1: Σταθερές διάστασης των ενεργών ομάδων του χαρτιού

Χημική ομάδα	Δομή	pKa
Καρβοξύλια	R-CO ₂ H	3.5-4 (ισχυρό οξύ)
Φαινολικές ομάδες	R''-C-OH	≈ 10 (ασθενές οξύ)
Υδροξύλια	R-OH	>12 (ασθενές οξύ)
Σουλφονικά οξέα	R-SO ₃ H	≈1 (ισχυρό οξύ)

Πηγή: Sundberg et al., 2000

Τα μακρομόρια της κυτταρίνης (Σχήμα 2.1) διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας κρυσταλλικές περιοχές που ονομάζονται μικήλια (micelle). Μεταξύ των μικηλίων υπάρχουν άμορφες μη κρυσταλλικές περιοχές. Τα στοιχειώδη ινίδια κυτταρίνης, που σχηματίζονται κατά την παράλληλη διάταξη των μακρομορίων, αποτελούν την ελάχιστη ορατή δομική μονάδα της ίνας. Τελικά, ένας μεγάλος αριθμός ινιδίων ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια της λιγνίνης λόγω της συγκολλητικής της δράσης καθώς και των άμορφων ημικυτταρινών σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο τις φυτικές ίνες (κύτταρα). Η μέση διάμετρος των ινιδίων είναι περίπου 3.5 nm, οι δέσμες των στοιχειωδών ινιδίων με διάμετρο 3.5-30 nm ονομάζονται νανοϊνίδια και με διάμετρο 30-300 nm ονομάζονται μικροϊνίδια. Τέλος, οι δέσμες με διάμετρο πάνω από 300 nm ονομάζονται ινίδια (μακροΐνες).



Σχήμα 2.1: Μακρομόριο κυτταρίνης

Η κυτταρίνη μπορεί να βρίσκεται ελεύθερη στη φύση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του βαμβακιού το οποίο αποτελείται από κυτταρίνη σε ποσοστό που φθάνει το 96%.

Μια άλλη βασική ομάδα του χαρτιού είναι η ημικυτταρίνη η οποία αποτελεί ένα γραμμικό διακλαδούμενο πολυμερές που προκύπτει από ανυδρίτες σακχάρων και ουρανικών οξέων. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη παρουσιάζει μικρό βαθμό πολυμερισμού, μικρή μηχανική και χημική αντοχή. Επιπλέον, συμμετέχει σαν πληρωτικό υλικό στο σχηματισμό τόσο των ινιδίων όσο και των ινών ενώ φαίνεται ότι συμβάλλει στην ανάπτυξη των δεσμών υδρογόνου στους οποίους οφείλεται σε κάποιο βαθμό η μηχανική αντοχή του χαρτιού. Η ημικυτταρίνη (όπως και η λιγνίνη) δεν απαντάται ελεύθερη στη φύση αλλά συνοδεύεται πάντα από την κυτταρίνη και την λιγνίνη.

Η λιγνίνη (από το λατινικό lignum=ξύλο) είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Εν αντιθέσει με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, δεν αποτελείται από υδατάνθρακες, αλλά προκύπτει από την συνένωση μονάδων φαινυλοπροπανίου. Η συνένωση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ενός άμορφου τρισδιάστατου πολυμερούς. Στο φυτό η λιγνίνη δρα σαν συγκολλητική ύλη τόσο των ινιδίων όσο και των ινών. Ο ρόλος της έχει, επιτυχώς, παρομοιασθεί με αυτόν του μπετόν στο μπετόν-αρμέ: οι ίνες συμπεριφέρονται εδώ όπως ο σπλισμός (δηλαδή οι σιδερόβεργες) του μπετόν-αρμέ και δίνουν στο φυτό την αντοχή στον εφελκυσμό και στην κάμψη, ενώ η λιγνίνη συμπεριφέρεται όπως το μπετόν και δίνει στο φυτό τη συνοχή, τη σκληρότητα και την αντοχή σε θλίψη (Φιλιππακοπούλου, 2007; Οικονομίδης, 2005 & 1989).

Κατά την πολυτοποίηση, η λιγνίνη θρυμματίζεται χωρίς να απομακρύνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απόδοση σε μηχανική χαρτόμαζα να είναι μεγάλη, συνήθως περίπου 98% διατηρώντας παράλληλα τις απαιτούμενες μηχανικές αντοχές. Τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης από μηχανική χαρτόμαζα παράγονται κυρίως στη Φινλανδία και στη Γερμανία, σε ποσοστό περίπου 60% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής.

Το χαρτί διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες αναλόγως της χρήσης του, του είδους της χαρτόμαζας από την οποία παρήχθη και των πρόσθετων που περιέχει. Όλα τα προϊόντα του αποτελούνται από ίνες, κατά βάση φυτικής προέλευσης, και περιέχουν πληρωτικά υλικά σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0 έως και 40% περίπου. Σήμερα υπάρχουν περίπου 3.000 διαφορετικά είδη προϊόντων χάρτου. Τα περισσότερα προϊόντα που έχουν επιφανειακή πυκνότητα μικρότερη από 225 g/m² κατατάσσονται στην κατηγορία των χαρτιών, ενώ τα προϊόντα με επιφανειακή πυκνότητα άνω των 225 g/m² εντάσσονται στην κατηγορία των χαρτονιών. Τα όρια αυτά δεν είναι ακριβώς καθορισμένα και, ως εκ τούτου, οι δύο προαναφερθείσες γενικές κατηγορίες αλληλοεπικαλύπτονται. Σε ότι αφορά τη χρήση των προϊόντων χάρτου διακρίνονται οι εξής βασικές κατηγορίες (Holik, 2006; Biermann, 1996; Patt et al., 2000):

1. Γραφικά χαρτιά (graphic papers).
2. Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια (packaging paper and board grades).
3. Χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας (hygienic papers).
4. Ειδικές κατηγορίες χαρτιού και χαρτονιού (special paper and board grades).

2.2.2 Η ανακύκλωση του χαρτιού

Τα προϊόντα χάρτου που ανακυκλώνονται διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) τα προκαταναλωτικά προϊόντα και β) τα μετακαταναλωτικά προϊόντα. Στη πρώτη κατηγορία

εντάσσονται τα χαρτιά εκείνα που δεν πέρασαν από το στάδιο της κατανάλωσης. Τα χαρτιά αυτά αποτελούν παραπροϊόντα των διεργασιών παραγωγής και μεταποίησης για παράδειγμα τα ξακρίδια, οι απούλητες εφημερίδες, τα ελαττωματικά χαρτιά που προέκυψαν στο πλαίσιο της αστοχίας μίας διεργασίας κ.ά. Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται τα χαρτιά που πέρασαν από το στάδιο της κατανάλωσης όπως οι εφημερίδες, τα περιοδικά, τα χαρτόνια, τα χάρτινα υλικά συσκευασίας, τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης και αρκετά ακόμη (με την προϋπόθεση, ως είναι φυσικό, ότι έχουν χρησιμοποιηθεί). Γενικά, τα παραδοσιακά είδη παλαιόχαρτου που ανακτώνται και ανακυκλώνονται (όπως οι εφημερίδες, χαρτοκιβώτια, χάρτινες συσκευασίες και προκαταναλωτικά προϊόντα χάρτου) είναι αυτά που εύκολα μπορούν να συλλεχθούν και να επεξεργαστούν για την παραγωγή νέων προϊόντων, συνήθως χαμηλότερης ποιότητας και αξίας από την αντίστοιχη των αρχικών προϊόντων. Τα τελευταία χρόνια, καθίσταται αναγκαία η αξιοποίηση και των υπολοίπων κλασμάτων των προϊόντων χάρτου (π.χ. χαρτιά γραφής και εκτύπωσης). Αυτά συνιστούν μία σημαντική ποσότητα, αλλά η αποτελεσματικότητα συλλογής τους είναι αμφίβολη. Ακόμη, αρκετές φορές, παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα κατά την ανακύκλωσή τους ενώ περίπου το 20-25% των χρησιμοποιηθέντων χαρτιών δεν μπορεί να ανακυκλωθεί. Σ'αυτά τα χαρτιά περιλαμβάνονται τα χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας, τα έντυπα και τα χαρτιά που αρχειοθετούνται καθώς και τα χαρτιά περιτύλιξης τροφίμων. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι με κάθε ανακύκλωση συντελείται μία υποβάθμιση των ιδιοτήτων των ινών με συνηθέστερη τη μείωση του μήκους αυτών, υπολογίζεται ότι ο αριθμός των ανακυκλώσεων δεν μπορεί να υπερβεί τις πέντε φορές. Το είδος των ινών καθώς και παράμετροι που αφορούν στις διεργασίες παραγωγής των νέων προϊόντων χαρτιού επηρεάζουν σημαντικά την υποβάθμιση των ινών (Masters & Ela, 2008).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα χαρτιά που συνιστούν απορρίμματα γραφείου τα οποία καθίστανται δυσκόλως απομελανώσιμα, με αποτέλεσμα, παρόλο που αποτελούνται από υψηλής ποιότητας ίνες, να υποβαθμίζουν τις οπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όταν χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη παραγωγής ανακυκλωμένων χαρτιών. Άλλοι λόγοι που δυσχεραίνουν την ανακύκλωση του παλαιόχαρτου υποβαθμίζοντας παράλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων του αποτελούν τα συστατικά εκείνα που υπεισέρχονται στα στάδια της μεταποίησης ή της χρήσης αυτού. Κατά συνέπεια, τα προϊόντα ανακύκλωσης παρουσιάζουν συνήθως υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά συγκριτικά με τα αρχικά, με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η εισαγωγή παρθένων ινών στον κύκλο ζωής των προϊόντων χάρτου.

Το 2010, το μέσο ποσοστό ανακύκλωσης των υλικών και απορριμμάτων συσκευασίας της Ελλάδας έφτασε στο 60% (ικανοποιώντας τον στόχο του 2008-55%) με υψηλότερα ποσοστά συνεισφοράς να παρουσιάζουν το χαρτί και τα χαρτοκιβώτια και μικρότερα ποσοστά το γυαλί, τα μέταλλα, τα πλαστικά και το ξύλο (Eurostat, 2013).

Οι παλιές εφημερίδες αποτελούν έναν από τους βασικούς στρατηγικούς στόχους αναφορικά με τεχνικές διαχείρισης όπως η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση, δεδομένου ότι συνιστούν σημαντικό κλάσμα των αστικών στερεών απορριμμάτων. Οι εναλλακτικές παραδοσιακές χρήσεις του χαρτιού εφημερίδας, για παράδειγμα ως υπόστρωμα στη κτηνοτροφία, στην οικιακή κομποστοποίηση και στην παραγωγή διαμορφωμένων προϊόντων συσκευασίας έχουν διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, η ανακύκλωση και οι μέθοδοι ανάκτησης κυτταρινούχων ινών αποτελούν βιώσιμες λύσεις διαχείρισης του χαρτιού καθώς συμβάλλουν στην εξοικονόμηση φυσικών πόρων (ξυλείας, ορυκτών καυσίμων), ενέργειας και χώρου για τη διάθεση των απορριμμάτων.

Το δημοσιογραφικό χαρτί και όλα τα προϊόντα αυτού, μπορούν εύκολα να αναγνωρισθούν και να ταξινομηθούν. Τα συνηθέστερα εξ αυτών είναι οι παλιές εφημερίδες που συλλέγονται από οικίες και γραφεία, τα τυπωμένα και ατύπωτα ξακρίδια εφημερίδων και οι πλεονάζουσες εφημερίδες που προέρχονται από σχετικές μονάδες εκτύπωσης. Στη βιομηχανία οι ποσότητες αυτές αναφέρονται ως ONP (old newsprint). Τα τελευταία χρόνια, η αγορά των συγκεκριμένων ειδών παλαιόχαρτου παρουσιάζει σημαντική κρίση καθώς η ποσότητα των συλλεχθέντων χαρτιών υπερβαίνει τη δυναμικότητα αξιοποίησής τους από τη βιομηχανία ανακύκλωσης.

Το παλαιό δημοσιογραφικό χαρτί συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων όπως οι ανακυκλωμένες εφημερίδες, τα χαρτόνια και τα αναδιπλούμενα χαρτόκουτα. Καθώς η τεχνολογία της απομελάνωσης βελτιώνεται συνεχώς, τα παλαιά περιοδικά εντάσσονται σε ολοένα μεγαλύτερο βαθμό στο ρεύμα του παλαιόχαρτου από το οποίο παράγεται δημοσιογραφικό χαρτί.

Για την πληρέστερη εκτίμηση της ποσοτικής διάστασης της ανακύκλωσης του χαρτιού χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

Ο δείκτης ανάκτησης C (collection rate), ο οποίος εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που συλλέγεται προς τη φαινόμενη κατανάλωση χαρτιού-χαρτονιού. Η τελευταία ισοδυναμεί με το άθροισμα της εγχώριας παραγωγής και των εισαγωγών χαρτιού, μείον τις εξαγωγές (Holik, 2006).

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, το 50% του συλλεχθέντος παλαιόχαρτου προέρχεται από εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες, το 40% από νοικοκυριά και το υπόλοιπο 10% από γραφεία. Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται από χώρα σε χώρα λόγω των διαφορετικών υφιστάμενων συστημάτων συλλογής.

Ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης U (utilization rate), εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που χρησιμοποιείται και ορίζεται ως το άθροισμα της ποσότητας του παλαιόχαρτου που συλλέγεται στη χώρα και της ποσότητας του εισαγόμενου παλαιόχαρτου μείον την ποσότητα του παλαιόχαρτου που εξάγεται) προς την εγχώρια παραγωγή χαρτιού-χαρτονιού. Υψηλές τιμές του δείκτη U υποδηλώνουν τη δυνατότητα της εγχώριας παραγωγής να απορροφήσει υψηλά ποσοστά παλαιόχαρτου. Ο βαθμός αξιοποίησης του συνολικού δυναμικού της χώρας σε παλαιόχαρτο δεν μπορεί να εκφραστεί μέσω του δείκτη U. Την πληροφορία αυτή παρέχει ο δείκτης ανάκτησης C, υψηλές τιμές του οποίου υποδηλώνουν την ύπαρξη ενός οργανωμένου συστήματος συλλογής του παλαιόχαρτου, το οποίο μπορεί είτε να αξιοποιείται μέσα στη χώρα είτε να εξάγεται. Συνεπώς, ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα σχετικά με το επίπεδο ανακύκλωσης διαφόρων χωρών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η Φινλανδία και η Σουηδία, οι οποίες παρουσιάζουν τους χαμηλότερους δείκτες επαναχρησιμοποίησης μεταξύ των 12 μεγαλύτερων παραγωγών χωρών σε προϊόντα χαρτού. Αυτό όμως οφείλεται στο γεγονός ότι περισσότερο από το 80% της εγχώριας παραγωγής τους σε προϊόντα χαρτού εξάγεται σε άλλες χώρες (Holik, 2006).

Τα τελευταία χρόνια, δεδομένου ότι η παραγωγή χαρτιού-χαρτονιού έχει αυξηθεί περισσότερο από το βαθμό αξιοποίησης του ανακτημένου χαρτιού, ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης παρουσιάζει μείωση. Μεγαλύτερος βαθμός επαναχρησιμοποίησης παρατηρείται στα υλικά συσκευασίας.

Ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης του δημοσιογραφικού χαρτιού (χαρτί εφημερίδας) παρουσιάζει συνεχή αύξηση φτάνοντας το 2003 σε ποσοστό 74%.

Ο δείκτης ανακύκλωσης **R (recycling rate)** εκφράζει το λόγο του παλαιόχαρτου που χρησιμοποιείται προς τη φαινομενική κατανάλωση χαρτιού-χαρτονιού (Holík, 2006; Φιλιππακοπούλου, 2007).

Παρά το γεγονός ότι οι δείκτες ανάκτησης και ανακύκλωσης χαρτιού στην Ελλάδα παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά σε σχέση με άλλα κράτη-μέλη της Ευρώπης, ωστόσο ο δείκτης επαναχρησιμοποίησης είναι αρκετά υψηλός. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η έλλειψη της εγχώριας παραγωγής χαρτόμαζας προερχόμενη από παρθένες ίνες έχει οδηγήσει την ελληνική χαρτοβιομηχανία στην ανάπτυξη του κλάδου αξιοποίησης του παλαιόχαρτου. Επιπλέον, τα επίπεδα παραγωγής και κατανάλωσης χάρτου στην Ελλάδα παραμένουν χαμηλά σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές χώρες.

Χώρες που εισάγουν χαρτόμαζα όπως η Ελλάδα, παρουσιάζουν την τάση να υποκαταστήσουν τη χαρτόμαζα με παλαιόχαρτο χαμηλότερου κόστους, μεγιστοποιώντας το δείκτη U , ακόμη και αν δεν διαθέτουν αποτελεσματικό σύστημα συλλογής ($U > C$). Αντίθετα, χώρες που ανήκουν στους μεγαλύτερους παραγωγούς χαρτόμαζας (όπως οι Σκανδιναβικές και ο Καναδάς), συλλέγουν περισσότερο παλαιόχαρτο από όσο χρησιμοποιούν στην παραγωγή τους το οποίο εξάγουν ($C > U$) (Φιλιππακοπούλου, 2007).

Η Ελλάδα παράγει κυρίως ανακυκλωμένα προϊόντα χάρτου και εξάγει μικρές ποσότητες ανακυκλωμένου χαρτιού, ενώ χώρες όπως η Σουηδία και η Φιλανδία παράγουν και εξάγουν μεγάλες ποσότητες πρωτογενούς χαρτόμαζας.

Στην Ελλάδα, η ανακύκλωση των κυματοειδών χαρτοκιβωτίων, παρουσιάζει έναν από τους υψηλότερους δείκτες ανάκτησης μεταξύ διαφόρων ειδών παλαιόχαρτου.

Σύμφωνα με στοιχεία για την επαναχρησιμοποίηση του παλαιόχαρτου στις χαρτοβιομηχανίες των χωρών που εντάσσονται στη Συνομοσπονδία Ευρωπαϊκών Χαρτοβιομηχανιών (CEPI), κατά το έτος 2005 επαναχρησιμοποιήθηκαν περίπου 46.7 εκατομμύρια τόνοι σε σύνολο παραγωγής 99.3 εκατομμυρίων τόνων, οι οποίοι αντιστοιχούν σε δείκτη επαναχρησιμοποίησης 47%. Ο μεγαλύτερος δείκτης επαναχρησιμοποίησης σημειώθηκε στις βιομηχανίες παραγωγής κυματοειδών χαρτοκιβωτίων και ακολούθησε η παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (δημοσιογραφικό χαρτί). Το 2005, το 82.4% του συνολικού παραγόμενου χαρτιού από χώρες της Ευρώπης, προερχόταν από παλαιόχαρτο και συγκεκριμένα το 95.4% αυτού από παλιές-χρησιμοποιημένες εφημερίδες. Από τα στοιχεία αυτά συμπεραίνεται ότι το χαρτί των Ευρωπαϊκών εφημερίδων προέρχεται κατά 80% (κατά προσέγγιση) από ανακυκλωμένες εφημερίδες.

Βασικό στάδιο της ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου αποτελεί η πολυτοποίηση (ινοποίηση). Σε βιομηχανική κλίμακα, το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την απελευθέρωση ινών από λιγνοκυτταρινούχα υλικά μέσα από μηχανικές ή χημικές διεργασίες οδηγώντας στο σχηματισμό ενός αιωρήματος ελεύθερων ινών. Το αιώρημα μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί ξανά σε χαρτί, είτε αμέσως, είτε αφού υποστεί κάποια άλλη διαδικασία (π.χ. καθαρισμό, απομελάνωση, λεύκανση, διαχωρισμό, απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους ημικυτταρίνης, κ.τ.λ.) (Sixta, 2006).

Μια μονάδα παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού οδηγεί στην δημιουργία στερεών αποβλήτων στα οποία περιλαμβάνονται: (α) ξένες ύλες για το παλαιόχαρτο (π.χ. μεταλλικά και πλαστικά υλικά, κόλλες, κ.λπ.) οι οποίες απομακρύνονται κατά τα πρώτα στάδια (καθαρισμού) της μονάδας, (β) μελάνια και πληρωτικά υλικά που απομακρύνονται κατά το στάδιο της απομελάνωσης και (γ) λάσπη που παράγεται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της μονάδας.

Η απομάκρυνση μίγματος κυτταρινούχων ινών (40-60% των ξηρών στερεών), των μελανιών και ανόργανων συστατικών των στρωμάτων επικάλυψης (επίχριση), των πληρωτικών υλικών, αργιλοπυριτικών ενώσεων, των προσμίξεων του παλαιόχαρτου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων λάσπης.

Η λάσπη, λόγω του υψηλού οργανικού της φορτίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό για την αποκατάσταση της γονιμότητας του εδάφους και άλλων βιολογικών λειτουργιών του. Η χρήση της στη γεωργία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης και της ανάπτυξης των φυτών βελτιώνοντας ιδιότητες του εδάφους όπως η περιεχόμενη οργανική ύλη, η αυξημένη συγκράτηση του νερού και η ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της λάσπης σε θρεπτικά συστατικά φώσφορο και άζωτο, για την ανάπτυξη των φυτικών υλών απαιτείται η χρήση συμπληρωματικών λιπασμάτων. Εναλλακτική μέθοδο διαχείρισης της λάσπης προερχόμενης από μονάδες ανακύκλωσης χαρτιού αποτελεί η κομποστοποίηση σε συνδιασμό με άλλα οργανικά στερεά απόβλητα όπως λάσπη προερχόμενη από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και απορρίμματα ζώων πουλερικών (Méndez et al., 2009).

2.2.3 Χαρτί εφημερίδας

Το χαρτί εφημερίδας, γνωστό ως δημοσιογραφικό χαρτί (newsprint paper), αποτελείται από παρθένες και ανακυκλωμένες ίνες δευτερογενούς χαρτόμαζας οι οποίες περιέχουν κυρίως μηχανική χαρτόμαζα. Οι ανακτημένες ίνες στη μηχανική χαρτόμαζα, λόγω της κυτταρινούχας τους δομής, παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες όπως η υδροφιλικότητα, η ικανότητα αποικοδόμησης, η ιοντοεναλλακτική και προσροφητική ικανότητα, η μηχανική αντοχή, η απορροφητικότητα, η εκλεκτικότητα ως προς μεγάλο εύρος μεταλλικών ιόντων και η δυνατότητα χημικής τροποποίησης της κυτταρίνης. Οι μηχανικές αντοχές των ινών βελτιώνονται με την προσθήκη μικρής ποσότητας χημικής χαρτόμαζας (Holik, 2006; Biermann, 1996; Hubbe, 2005; Patt et al., 2000).

Το δημοσιογραφικό χαρτί αντιπροσωπεύει μια σημαντική υποκατηγορία των γραφικών χαρτιών και ανήκει στην κατηγορία των χαρτιών εκτύπωσης και τυπογραφίας. Το εν λόγω χαρτί περιλαμβάνει όλα τα είδη χαρτιού που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση εφημερίδων και συναφών εντύπων με μικρή διάρκεια ζωής (περιοδικά, κατάλογοι, κλπ.) (Φιλιπτακοπούλου, 2007). Το χαρτί περιέχει ανόργανα πρόσθετα σε χαμηλή περιεκτικότητα έως και 8% κ.β. Η μέση περιεκτικότητα των προϊόντων του σε πληρωτικά υλικά, αποτελούμενα κυρίως από ίνες φυτικής προέλευσης, κυμαίνεται από 0 έως και 40% κ.β. Υψηλά ποσοστά εμφανίζονται στις έγχρωμες εκτυπώσεις λόγω της προσθήκης ανθρακικού ασβεστίου και καολίνης τα οποία προσδίδουν βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες στα χαρτιά εκτύπωσης όταν δεν απαιτούνται υψηλές μηχανικές αντοχές (Biermann, 1996; Patt et al., 2000). Το χαρτί εφημερίδας περιέχει σημαντική ποσότητα λιγνίνης ενώ οι εφαρμογές και οι χρήσεις του είναι μικρής χρονικής διάρκειας λόγω της τάσης του να φθείρεται και να κιτρινίζει κατά την πάροδο του χρόνου (Biermann, 2002). Κατά τη μηχανική κατεργασία-πολτοποίηση του ξύλου για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας, η λιγνίνη δεν απομακρύνεται αλλά παραμένει προσκολλημένη στις ίνες καθώς απομακρύνεται ένα μόνο μικρό ποσοστό υδατοδιαλυτών υλικών του ξύλου (κυρίως των εκχυλίσμων συστατικών). Έτσι, η απόδοση του ξύλου σε ίνες κυμαίνεται από 90 έως 98% και επομένως η χημική σύσταση της μηχανικής χαρτόμαζας είναι ίδια με αυτή της αρχικής φυτικής ύλης και αποκαλείται ξυλοπολτός (wood pulp).

2.2.4 Παραγωγή χαρτιού

Σύμφωνα με στοιχεία της Συνομοσπονδίας Ευρωπαϊκών Χαρτοβιομηχανιών (CEPI), κατά το χρονικό διάστημα 2007-2009 η παγκόσμια παραγωγή χαρτιού-χαρτονιού των κρατών-μελών CEPI παρουσίασε μείωση σε ποσοστό 15%. Το διάστημα 2009-2010 η παραγωγή αυξήθηκε κατά 10% ενώ τα τελευταία 2 χρόνια μειώθηκε κατά 3.2%. Το έτος 2011 εκτιμάται ότι οι χαρτοβιομηχανίες των χωρών του CEPI παράγαν περίπου 95 εκατομμύρια τόνους χαρτιού-χαρτονιού, ενώ το ποσοστό παραγωγής του δημοσιογραφικού χαρτιού από τα κράτη-μέλη της Συνομοσπονδίας CEPI υπολογίζεται στο 10.2% των συνολικών παραγόμενων προϊόντων χάρτου.

Στην Ευρώπη το 1996, από το σύνολο της παραγόμενης ποσότητας προϊόντων χάρτου, ποσοστό 40% αντιστοιχούσε στα χαρτιά συσκευασίας, 13% στο δημοσιογραφικό χαρτί, 38% στα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης και 6% στα χαρτιά υγιεινής-καθαριότητας. Τα χαρτιά γραφής και εκτύπωσης από μηχανική χαρτόμαζα παράγονται κυρίως στη Φινλανδία και στη Γερμανία, οι οποίες μαζί παράγουν περίπου το 60% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής (CEPI, 2011).

Στην παραγωγή χαρτιών γραφής και εκτύπωσης από χημική χαρτόμαζα σημαντική δραστηριότητα παρουσιάζουν οι χώρες: Γερμανία, Γαλλία, Φινλανδία, Ιταλία, Σουηδία και Αυστρία (IPPC, 2001).

2.2.5 Βαρέα μέταλλα στο χαρτί εφημερίδας

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στις υγρές εκροές των χαρτοβιομηχανιών είναι συνήθως ιδιαίτερα χαμηλή. Στην παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού όπου χρησιμοποιούνται ανακτημένες ίνες, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα σποραδικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε ολλανδικές μονάδες ανακύκλωσης χαρτιού εφοδιασμένες με συστήματα απομελάνωσης, έδειξαν αυξημένες ποσότητες χαλκού και ψευδάργυρου οι οποίες οφείλονται κυρίως στα μελάνια που χρησιμοποιούνται σε διάφορες μεθόδους εκτύπωσης. Τα βαρέα μέταλλα που περιστασιακά συναντώνται στα υγρά απόβλητα εμφανίζονται, κυρίως, με τη μορφή σταθερών συμπλόκων (IPCC, 2001).

Σύμφωνα με αποτελέσματα της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της πρωτοβουλίας του πανεπιστημίου Paisley, τα τελευταία 20 χρόνια οι συγκεντρώσεις μολύβδου και χρωμίου στο χαρτί εφημερίδας παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα (μικρότερα από 20 mg/kg). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αντικατάσταση των χρωστικών βαφών μολύβδου και χρωμίου που είχαν ανιχνευτεί στα μελάνια εφημερίδων και περιοδικών.

Στο χαρτί εφημερίδας, ο υδράργυρος και το κάδμιο συναντώνται σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το 1 mg/kg. Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μεγαλύτερες διακυμάνσεις στις τιμές των συγκεντρώσεων του χωρίς να παρατηρείται σταθερή τάση. Ο χαλκός κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 2 mg/kg στα ασπρόμαυρα τμήματα των εφημερίδων, ξεπερνώντας τα 140 mg/kg στις τυπωμένες σελίδες με μπλε μελάνι. Κατά μέσο όρο, σε μια εφημερίδα στην οποία δεν έχει γίνει διαχωρισμός στις τυπωμένες σελίδες βάσει του χρώματος, η συγκέντρωση του χαλκού κυμαίνεται μεταξύ 15 και 50 mg/kg. Η παρουσία του χαλκού συνδέεται με τα έγχρωμα τυπωμένα τμήματα και τα μπλε μελάνια εκτύπωσης.

Σε γενικές γραμμές, ο χαλκός συναντάται στο χαρτί απουσία μελάνης, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις από 1 έως 4 mg/kg. Ωστόσο, ο θωρακισμένος χαλκός στη χρωστική ουσία φθαλοκυανίνη χαλκού (copper phthalocyanine) συναντάται σε αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις (>100 mg/kg), κυρίως στα μπλέ και πράσινα μελάνια. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων όπως ο Pb, Hg, Cd, Cr(VI) στα μελάνια εκτύπωσης εφημερίδων είναι αρκετά χαμηλότερα συγκριτικά με τον χαλκό, χωρίς όμως να παρουσιάζουν σταθερή τάση (DaRocha et al., 1995). Μέταλλα όπως το βάριο και το χρώμιο έχουν ανιχνευτεί σε έγχρωμα φυλλάδια και περιοδικά τυπωμένα σε επιχρισμένο χαρτί (Douglas & Tucker, 2001).

Αρκετές έρευνες έχουν εστιάσει στην διερεύνηση των πρωτογενών πηγών βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στο χαρτί εφημερίδας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στις πρωτογενείς πηγές βαρέων μετάλλων περιλαμβάνονται τα πρόσθετα του χαρτιού εφημερίδας (Simon et al., 1997; Hamm et al., 1986), οι χρωστικές ουσίες (Grund, 1994), το ξύλο (Nye, 1992), τμήματα του μηχανολογικού εξοπλισμού μιας μονάδας ανακύκλωσης λόγω των συνθηκών διάβρωσης (McCrary, 1996).

Οι Hamm et al. (1986) βρήκαν ότι το μέσο επίπεδο συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων Cu, Cr, Pb, Cd σε μηχανικές και χημικές χαρτόμαζες προερχόμενες από ξύλο ελάτου δεν ξεπερνά το 1 mg/kg. Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας

πρόσθετα όπως ο καολίνης (καολινίτης) αποτελούν πηγή μετάλλων Pb και Cr σε συγκεντρώσεις 27-332 mg/kg και 5.6-1993 mg/kg αντίστοιχα. Άλλοι ερευνητές (Caractere, 1991) υποστηρίζουν ότι το αραιωτικό υγρό το οποίο προστίθεται στο διαλύτη (υγρή φάση του μελανιού) για τη μείωση του ιξώδους του μελανιού περιέχει ίχνη μετάλλων. Η μέση συγκέντρωση των αργιλοπυριτικών ορυκτών σε Ba, Pb και Cd υπολογίζεται στα 30 mg/kg, 5 mg/kg και 2 mg/kg αντίστοιχα, ενώ το ανθρακικό ασβέστιο περιέχει ιόντα Ba, Pb, Cr σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 20 mg/kg, 5 mg/kg και 3 mg/kg αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας έδειξαν ότι τα υποστρώματα μελανιών είναι βιοαποδομήσιμα από κοινούς μικροοργανισμούς του εδάφους, ενώ αποτελούν πηγή θρεπτικών συστατικών απαραίτητων για την ανάπτυξή τους. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε μεταφορά τοξικών μετάλλων (π.χ. Cd, Cr, Pb, Hg), διαλυτοποίηση του χαλκού από τα μπλε μελάνια ενώ δεν παρουσιάστηκαν επιπτώσεις σε μικροοργανισμούς που να οφείλονται στην τοξικότητα των μελανιών.

Στο παλαιόχαρτο και στα πρόσθετα αυτού επίσης περιέχονται άλατα όπως θειικά και χλωριούχα (π.χ. θειικό αργίλιο). Ανάλογα με το είδος των χαρτιών που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη σε μία μονάδα ανακύκλωσης και του επιπέδου ανακύκλωσης του νερού της διεργασίας, παρατηρούνται συγκεντρώσεις θειικών αλάτων μέχρι 1000 mg/lt ακόμα και στη περίπτωση που δεν έχει γίνει προσθήκη θειικού αργιλίου (IPCC, 2001).

Μέταλλα όπως ο σίδηρος, το μαγνήσιο και ο χαλκός συναντώνται στο ρεύμα των ξεπλυμάτων (νερό πλύσης) σε χαρτοβιομηχανίες ενώ δύνανται να εισχωρήσουν στο παραγόμενο χαρτί κατά την παραγωγική του διαδικασία. Συγκεκριμένα, αυτό συμβαίνει στο στάδιο της πολτοποίησης λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αλάτων στο νερό, της διάβρωσης διαφόρων συστατικών μερών μιας μονάδας ανακύκλωσης καθώς και της χρήσης χημικών αντιδραστηρίων στην ανακύκλωση. Η συγκέντρωση των μετάλλων σε διαφορετικά είδη χαρτοπολτών είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων όπως το ανόργανο φορτίο του χαρτιού ως προς βαρέα μέταλλα, ο βαθμός προσρόφησης και συγκράτησης των βαρέων μετάλλων από τις ίνες καθώς και ο βαθμός επιμόλυνσης από τις παραπάνω πηγές.

Τόσο το νερό που χρησιμοποιείται στις μονάδες παραγωγής προϊόντων χάρτου όσο και τα χημικά αντιδραστήρια απομελάνωσης, συνήθως συνεισφέρουν στην αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων σιδήρου και χαλκού στο χαρτί (Read et al., 1969; Beaudry, 1994, Michalowski, 1993).

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην απομελάνωση και την λεύκανση του χαρτιού, συνήθως περιέχουν ανόργανα συστατικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι χημικές ενώσεις που προστίθενται στην πολτοποίηση με στόχο την αποκόλληση των μελανιών από τις ίνες και τη διατήρησή τους σε διασπορά μέσα στο αιώρημα ινών συνήθως περιέχουν ανόργανα συστατικά. Αυτά περιλαμβάνουν τα ακόλουθα: ενεργές επιφανειακά ουσίες (τασιενεργές ουσίες ή επιφανειοδραστικές ουσίες), καυστικό νάτριο, λιπαρά οξέα, υπεροξείδιο του υδρογόνου, FAS, σύμπλοκες ενώσεις - χημικά αντιδραστήρια (π.χ. EDTA, DTPA), υδρύαλο (μεταπυριτικό νάτριο), κ.ά. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς και το θειικό μαγνήσιο δεν προκαλούν καμία ρύπανση, ενώ το μεταπυριτικό νάτριο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του pH, έχει παρατηρηθεί ότι συμβάλλει στην αύξηση των συγκεντρώσεων του σιδήρου και του χαλκού κατά την διαδικασία της απομελάνωσης. Με τη προσθήκη καυστικού νατρίου εισάγονται ποσότητες σιδήρου και χαλκού σε ίχνη. Εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στο στάδιο της απομελάνωσης ο οποίος έχει υποστεί κάποια φθορά ή διάβρωση έχει σαν αποτέλεσμα της εισαγωγή αξιοσημείωτων ποσοτήτων μεταλλικών ιόντων κατά τα στάδια της πολτοποίησης και της απομελάνωσης (Read et al., 1969).

Ορισμένα μέταλλα όπως το ασβέστιο, ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το χρώμιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν συστατικά του ξύλου και συνεπώς των προϊόντων χάρτου (Read et al., 1969; Dick & Andrews, 1965; Michalowski, 1993). Στα φυτά, δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών μορίων σχηματίζοντας ένζυμα ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξή τους. Παρ' όλα αυτά, ιχνοστοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των δέντρων, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στη διεργασία της απομελάνωσης και της πολτοποίησης (μηχανικής κατεργασίας). Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στις ίνες του ξύλου δεν είναι σταθερή καθώς εξαρτάται από το είδος, την προέλευση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ξύλου (Read et al., 1969; Baer, 1954).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας του Baer (1954), η μέση συγκέντρωση στις φυτικές ύλες του σιδήρου κυμαίνεται από 29-663 mg/kg, του χαλκού από 1.8-19.6 mg/kg ενώ το μαγνήσιο συναντάται σε συγκέντρωση από 3-672 mg/kg.

Οι συγκεντρώσεις αυτές διαφέρουν τόσο μεταξύ των διαφορετικών ειδών φυτικής ύλης όσο και στα ίδια είδη που συναντώνται σε διαφορετικές τοποθεσίες.

2.2.6 Το χαρτί στα στερεά απόβλητα

Τα τελευταία χρόνια, η παραγωγή στερεών αποβλήτων στην Ελλάδα παρουσιάζει σημαντικό ρυθμό αύξησης. Το 2006 τα στερεά απόβλητα αποτελούσαν το 72.8% των συνολικά παραγόμενων αποβλήτων. Κατά το χρονικό διάστημα 1990-2007, τα στερεά απόβλητα αυξήθηκαν σε ποσοστό 62.6%, από 3.075 kt σε 5.002 kt (United Nations, 2011).

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, κατά το διάστημα 1995-2003, η παραγωγή των αστικών στερεών απορριμμάτων αυξήθηκε κατά 2%, φθάνοντας το 2003 σε 534 kg ανά άτομο. Σήμερα, η διαχείριση των απορριμμάτων αυτών συνίσταται στην ταφή (49%), στην καύση (18%), στην ανακύκλωση και στην κομποστοποίηση (33%) (Iriarte, et al., 2009).

Το χαρτί αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα των αστικών στερεών απορριμμάτων με ποσοστό συνεισφοράς 22%, τα οργανικά απορρίμματα με ποσοστό 39.7% και τα πλαστικά με 10.5% (United Nations, 2011). Τα υλικά συσκευασίας συνιστούν ένα σημαντικό ποσοστό των στερεών αποβλήτων. Κατά το χρονικό διάστημα 1997-2007, το ποσοστό των απορριμμάτων συσκευασίας αυξήθηκε κατά 47.7%, από 710.8 kt σε 1.050 kt. Κατά το έτος 2007, υλικά όπως το χαρτί, τα χαρτοκιβώτια, το γυαλί, τα μέταλλα και τα πλαστικά αποτέλεσαν το 94% των απορριπτόμενων υλικών συσκευασίας (United Nations, 2011).

Σε υλοποίηση του άρθρου 4 της ΚΥΑ Η.Π. 29407/3508/2002 και σε εναρμόνιση με τις απαιτήσεις της κοινοτικής οδηγίας 99/31/ΕΚ, για θέματα σχετικά με τη στρατηγική διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων, η Ελλάδα υποχρεούται να μειώσει τις ποσότητες των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένου του χαρτιού, από τους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ). Η επίτευξη των στόχων της εν λόγω οδηγίας προϋποθέτει σημαντικές αλλαγές στη διαχείριση των αποβλήτων προς μια καινούρια κατεύθυνση η οποία περιλαμβάνει ολοκληρωμένες λύσεις διαχείρισης, σημαντική βελτίωση της περιβαλλοντικής προστασίας και της ποιότητας ζωής, αύξηση του κόστους διαχείρισης και σταδιακή προσέγγιση σε μία πιο βιώσιμη διαχείριση. Σύμφωνα με τους Εθνικούς και Ευρωπαϊκούς στόχους, τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα που θα εκτρέπονται από τους ΧΥΤΑ ή ΧΥΤΥ για το έτος 2013 θα πρέπει να μειωθούν κατά 50% και για το έτος 2020 να μειωθούν κατά 65% της συνολικής (κατά βάρος) ποσότητας που είχαν παραχθεί το 1995.

Σύμφωνα με την Οδηγία Πλαίσιο 2008/98/ΕΚ τα κράτη μέλη υποχρεούνται μέχρι το 2020 να ανακυκλώνουν τα υλικά χαρτί, γυαλί, πλαστικό και μέταλλο σε ποσοστό τουλάχιστον 50% ως προς το συνολικό βάρος. Η εν λόγω οδηγία, ενσωματώθηκε στον Εθνικό νόμο 4042/2012 σύμφωνα με τον οποίο, μέχρι το 2015, η Ελλάδα δεσμεύεται να εφαρμόσει διαλογή στην πηγή των βιοαποβλήτων σε ποσοστό 5% των συνολικά παραγόμενων βιοαποβλήτων. Επιπλέον, μέχρι το 2020 το ποσοστό διαλογής στην πηγή να είναι τουλάχιστον 10% κατά βάρος των συνολικά παραγόμενων βιοαποβλήτων.

Βάσει των αρχών της σύγχρονης περιβαλλοντικής πολιτικής και νομοθεσίας προτείνεται, κατά φθίνουσα σειρά προτεραιότητας, η πρόληψη παραγωγής απορριμμάτων, η μείωση της παραγόμενης ποσότητας ή/και του ρυπαντικού φορτίου, η ανάκτηση των υλικών με σκοπό την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους, η αποτελεσματική επεξεργασία των αποβλήτων μετά την εφαρμογή διαδικασιών ανάκτησης και η υγειονομική ταφή των υπολειμμάτων που προκύπτουν από τις προαναφερθείσες διεργασίες. Η ανακύκλωση, λοιπόν, προτάσσεται ως αναγκαιότητα στο πλαίσιο μίας ολιστικής και περιβαλλοντικά ορθής διαχείρισης των αστικών απορριμμάτων (Μαυρόπουλος, 2007).

2.3 Το χαρτί ως προσροφητικό μέσο

Ένας μεγάλος αριθμός λιγνοκυτταρινούχων υλικών έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Κυρίαρχο μηχανισμό δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων στην κυτταρινούχα δομή τους αποτελεί η προσρόφηση.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η κυτταρίνη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα και αφθονότερα στη φύση βιοπολυμερή, το χαρτί λόγω της κυτταρινούχας δομής του μπορεί να θεωρηθεί ένα φυσικό υλικό το οποίο κατατάσσεται στην κατηγορία των βιοϋλικών. Η βιορόφηση των μετάλλων δεν βασίζεται σε έναν μόνο μηχανισμό. Συνήθως περιλαμβάνει περισσότερους μηχανισμούς οι οποίοι διαφέρουν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά ανάλογα με το είδος του μετάλλου, την προέλευση της βιομάζας και την μέθοδο επεξεργασίας αυτής. Κατά τη δέσμευση των μετάλλων λαμβάνουν χώρα σύνθετοι μηχανισμοί όπως η ιοντοεναλλαγή, η συμπλοκοποίηση και η φυσική ρόφηση. Επιπλέον, τα ιόντα συγκρατούνται στην επιφάνεια του υλικού ή στο εσωτερικό του, στα τριχοειδή αγγεία και στα διάκενα που σχηματίζονται μέσα σε ένα δίκτυο πολυσακχαριτών ως αποτέλεσμα της διάχυσής τους στα κυτταρικά τοιχώματα και τις μεμβράνες (Volesky & Holan, 1995).

Οι Laszlo & Dintzis (1994) απέδειξαν ότι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλή ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα καθώς και προσροφητική ικανότητα λόγω της πορώδους δομής τους, της υψηλής ειδικής επιφάνειας και των πολυμερών συστατικών τους. Στα πολυμερή περιλαμβάνονται τα εκχυλίσμα συστατικά (extractives), η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες, η πεκτίνη, η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες. Τα εν λόγω πολυμερή αποτελούν προσροφητές ενός μεγάλου εύρους ρυπαντών και ιδιαίτερα των δισθενών μεταλλοκατιόντων. Όλα τα υλικά λιγνινοκυτταρινούχας δομής χαρακτηρίζονται από μια κοινή ιδιότητα, τις πολυφαινολικές ενώσεις (π.χ. τανίνες, λιγνίνη), οι οποίες αποτελούν ενεργά κέντρα δέσμευσης των μεταλλοκατιόντων (Waiss et al., 1973; Masri et al., 1974; Randall et al., 1974).

2.3.1 Προσρόφηση

Η διεργασία της προσρόφησης περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή την εσωτερική επιφάνεια στερεών πορώδους δομής. Πρόκειται για μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ο ρυπαντής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού και συγκρατείται από αυτό μέσω φυσικών ή/και χημικών αλληλεπιδράσεων. Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις κυριότερες και πιο αποτελεσματικές μεθόδους απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρυπαντών (χρώματος και οσμών) από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα (Ganji et al., 2005; Steinhauser & Bichler, 2008; Lai & Lin, 2003; Dastjerdi et al., 2003).

Ανάλογα με το είδος των δυνάμεων που ασκούνται στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού και των δεσμών που εμπλέκονται στη διεργασία, η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική (ιοντοεναλλαγή) (Inglezakis & Roulouros, 2006).

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις Van der Waals στην επιφάνεια των σωματιδίων οι οποίες περιλαμβάνουν τις ελκτικές δυνάμεις διασποράς και τις απωστικές δυνάμεις από την προσέγγιση των μορίων. Επιπλέον, στις δυνάμεις Van der Waals περιλαμβάνονται δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως, οι οποίες οφείλονται στην πόλωση του μορίου και στις μόνιμες διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων-αλληλεπιδράσεις πόλωσης, διπόλου, τετραπόλου) (Ruthven, 1984). Η τυπική ενέργεια της φυσικής προσρόφησης είναι μικρότερη από 20 kcal/mole και η θερμότητά της είναι χαμηλή, συνήθως 2-3 φορές μικρότερη από τη θερμότητα εξάτμισης. Η φυσική προσρόφηση είναι σταθερή σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150°C. Επιπλέον, είναι ταχεία και αντιστρεπτή και δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων ενώ είναι δυνατή η πόλωση του προσροφητή. Η διεργασία θεωρείται μη ειδική δεδομένου ότι τα ιόντα προσροφώνται σε διάφορα υποστρώματα κατά την ελεύθερη κίνησή τους στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης (McKay, 1996).

Αντιθέτως, η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων (μορίων) της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και σχετικά αργή ενώ τα ιόντα προσροφούνται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα. Στη χημική προσρόφηση πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων και των ειδικών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικών δεσμών. Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών ενώ η χημική προσρόφηση είναι ισχυρότερη και περισσότερο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τη φυσική προσρόφηση. Επιπλέον, η διεργασία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια και μπορεί να λάβει χώρα σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ενώ η θερμότητα ρόφησης είναι μεγαλύτερη από αυτή της φυσικής προσρόφησης και μεγαλύτερη κατά 2-3 φορές από τη θερμότητα εξάτμισης (Ruthven, 1984). Η χημική προσρόφηση ως μη αντιστρεπτή διεργασία αναμένεται να είναι μονοστρωματική καθώς τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδα, ενώ η φυσική μπορεί να είναι μονοστρωματική ή πολυστρωματική δεδομένου ότι τα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στιβάδες σε υψηλότερες (McKay, 1996; Ruthven, 1984).

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε ένα στερεό λαμβάνει χώρα λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας του προσροφητή που οφείλεται στη μεγάλη επιφάνειά του. Η πραγματική επιφάνεια ενός στερεού δεν περιορίζεται μόνο στην εξωτερική γεωμετρική επιφάνεια, η οποία περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές (cavities), αλλά και στην εσωτερική η οποία αποτελείται από πόρους και εσοχές σε μεγαλύτερο βάθος από το πλάτος τους

(Inglezakis & Rouloropoulos, 2006). Σημαντική επίδραση στην προσρόφηση έχει η πορώδης δομή του υλικού. Η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού και ο ρυθμός προσρόφησης εξαρτώνται σημαντικά από την διαμόρφωση της πορώδους δομής και συγκεκριμένα από τον συνολικό αριθμό, το μέγεθος, το σχήμα και την συνδετικότητα των πόρων του. Διαμέσου ενός πορώδους υλικού λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς μάζας των ρευστών (αερίων και υγρών) τα οποία εξαρτώνται από τη διαμόρφωση των πόρων οι οποίοι μπορεί να είναι αλληλοσυνδεόμενοι ή απομονωμένοι.

Οι πόροι δεν έχουν επίδραση μόνο στην ειδική επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού αλλά και στην εκλεκτικότητά του (selectivity) για συγκεκριμένα μέταλλα. Ως εκλεκτικότητα ορίζεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι προσροφητές στο να διαχωρίζουν και να προσροφούν επιλεκτικά τα διαφορετικά ιόντα. Οι πόροι ενός στερεού ταξινομούνται σύμφωνα με τη IUPAC (Διεθνής Ένωση Βασικής και Εφαρμοσμένης Χημείας) σε μικροπόρους (διάμετρος πόρων $d < 2$ nm), σε μεσοπόρους (2 nm $< d < 50$ nm) και σε μακροπόρους (διάμετρος πόρων $d > 50$ nm). Οι πόροι που επικοινωνούν με την εξωτερική επιφάνεια μέσω μιας εσοχής ή καναλιού ονομάζονται ανοιχτοί και είναι προσβάσιμοι από τα μόρια ή ιόντα. Οι κλειστοί πόροι δεν σχετίζονται με την προσρόφηση και την διαπερατότητα των μορίων, ωστόσο όμως, επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες ενός στερεού υλικού. Τα προσροφούμενα μόρια μεταφέρονται από τους μακροπόρους στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους (Kaneko, 1994).

2.3.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά

Σε ένα υδατικό αιώρημα κυτταρινούχων ινών, οι διεσπαρμένες ίνες περιβάλλονται από μόρια νερού ενώ η περιοχή μεταξύ του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας και των μικροϊνιδίων (microfibrils), η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλό αρνητικό φορτίο και πορώδες, επιτρέπει τη διείσδυση νερού με αποτέλεσμα να διογκώνεται. Συνεπώς, το χαρτί αποκτά τη συμπεριφορά ενός πολυηλεκτρολύτη. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων της υγρής φάσης και των ενεργών ομάδων στις ίνες του χαρτιού διακρίνονται σε ειδικές και μη ειδικές. Μία μη ειδική αλληλεπίδραση περιλαμβάνει ηλεκτροστατική έλξη ή άπωση μεταξύ των ιόντων (π.χ. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+}) και της φορτισμένης επιφάνειας του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας. Οι ειδικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τη συμπλοκοποίηση των μεταλλοκατιόντων Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} στις ενεργές ομάδες καθώς και την προσρόφησή τους σε πολωμένες επιφάνειες (Räsänen, 2003).

Η δέσμευση των μεταλλικών ιόντων στις ίνες του πολτού ξύλου επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως το φορτίο της επιφάνειας των ινών το οποίο ελέγχεται μέσω του φαινομένου ισορροπίας Donnan (Donnan equilibrium), τη διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και των ινών και τη δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων (Helfferich, 1995). Η μέση συγκέντρωση των όξινων καρβοξυλικών ομάδων του πολτού ξύλου κυμαίνεται μεταξύ 50 και 200 mEq/kg μερικές από τις οποίες διασπώνται κατά την πολτοποίηση (Wilson, 1966; Katz et al., 1984). Η φυσική τάση των ιόντων είναι να διαχέονται ομοιόμορφα μέσα σε ένα διάλυμα καταλήγοντας σε ισορροπία των συγκεντρώσεων, της ιοντικής ισχύος του διαλύματος και του φορτίου όταν δεν υπάρχει κάποια παρεμπόδιση. Στην περίπτωση που ένα ιόν παγιδευτεί σε μια υψηλότερη συγκέντρωση από το περιβάλλον διάλυμα, τα υπόλοιπα ιόντα σχηματίζουν ένα στρώμα αντίθετου φορτίου γύρω από το προσροφητικό μέσο ή μέσα σε αυτό. Η περιοχή που έχει παγιδεύσει το ιόν διατηρεί το φορτίο του ιόντος ενώ το περιβάλλον διάλυμα αποκτά αντίθετο φορτίο. Τα εναπομείναντα ιόντα, γνωστά ως ιόντα αντιστάθμισης, ακολούθως δεσμεύονται από τις φορτισμένες ίνες του πολτού εξισορροπώντας το φορτίο των

σταθερών ιοντικών ομάδων. Ένα υλικό όπως ο ξυλοπολτός συμπεριφέρεται σαν κατιοντικός εναλλάκτης (όξινο χαρακτήρα) καθώς χαρακτηρίζεται από περίσσεια αρνητικού φορτίου λόγω της ύπαρξης αρνητικά φορτισμένων ενεργών ομάδων. Στην περίπτωση αυτή το διάλυμα αποκτά θετικό φορτίο, ενώ οι ίνες λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειάς τους (net negative charge) απωθούν τα ελεύθερα ανιόντα και έλκουν τα ελεύθερα κατιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα.

Το μέσο συνολικό φορτίο της μη απομελανωμένης θερμομηχανικής χαρτόμαζας (TMP) κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 80-110 mmol/kg ενώ αρκετά υψηλότερο είναι το φορτίο της απομελανωμένης χαρτόμαζας με μέση τιμή 150-250 mmol/kg. Επιπλέον, η μη απομελανωμένη χημικοθερμομηχανική χαρτόμαζα (CTMP) χαρακτηρίζεται από υψηλότερο συνολικό φορτίο συγκριτικά με την θερμομηχανική 120-180 mmol/kg, ενώ μεγαλύτερο φορτίο συγκριτικά με τις προαναφερθείσες χαρτόμαζες παρουσιάζει η απομελανωμένη χαρτόμαζα με τιμή 190-330 mmol/kg (Räsänen, 2003).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, το χαρτί μπορεί να έχει συμπεριφορά ιοντοεναλλάκτη. Η ιοντοεναλλαγή περιλαμβάνει την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ δύο υλικών και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική αντίδραση (Helfferich, 1995). Συγκεκριμένα, αποτελεί μια στοιχειομετρική διεργασία, στην οποία κάθε ιόν μετακινείται από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του προσροφητή και αντικαθίσταται από ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου.

Στη διεργασία της ρόφησης, η ουσία η οποία προσροφάται στο στερεό δεν αντικαθίσταται στο διάλυμα από κάποιο άλλο είδος. Στην ιοντοεναλλαγή τα προσροφούμενα είδη είναι μεταλλικά ιόντα, σε αντίθεση με την προσρόφηση όπου προσροφώνται τα ηλεκτρικά ουδέτερα συστατικά (Noble & Terry, 2004).

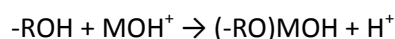
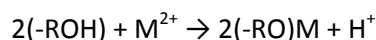
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ειδική περίπτωση προσρόφησης η οποία λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα ή σε συνδιασμό με την προσρόφηση. Εξάλλου, η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στην προσρόφηση καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης.

Στην παρούσα διατριβή, στην οποία εξετάζεται η ικανότητα δέσμευσης μεταλλικών ιόντων από φυσικά και χημικά κατεργασμένες μηχανικές χαρτόμαζες, τόσο σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων όσο και σε υδατικό, χρησιμοποιείται ο όρος προσρόφηση προκειμένου να συμπεριλάβει και τις δύο διεργασίες.

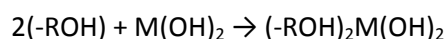
Το πρόβλημα που συναντάται στη μελέτη της χημικής προσρόφησης των μεταλλοκατιόντων από τις ίνες του χαρτιού οφείλεται στη δυσκολία προσδιορισμού της πραγματικής συγκέντρωσης των προσροφηθέντων κατιόντων που σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τις ενεργές θέσεις προσρόφησης της χαρτόμαζας. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι ενεργές θέσεις πρόσδεσης δεν βρίσκονται διεσπαρμένες σε ελεύθερη μορφή στο διάλυμα. Επιπλέον, τα προσροφημένα ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον των ιόντων αντιστάθμισης του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντιθέτου φορτίου (Rudie et al. 2006). Συνεπώς, λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών κατιόντων ακόμα και σε ένα υδατικό μονοστοιχειακό διάλυμα μετάλλου, μερικά από τα οποία έχουν την τάση να διεισδύουν στις ίνες προκαλώντας διόγκωση (π.χ. το νάτριο), ο προσδιορισμός των σταθερών σχηματισμού χημικών δεσμών ενός μετάλλου δεν είναι δυνατός (Farrar & Neale, 1952; Scallan & Grignon, 1979; Grignon & Scallan, 1980). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μέρος του μετάλλου βρίσκεται στην ίνα εξισορροπώντας το φορτίο ενώ ένα άλλο κλάσμα δημιουργεί δεσμό με μία ενεργή θέση.

Σύμφωνα με τη μελέτη των Chakravarty et al. (2008), η προσρόφηση ιόντων χαλκού στην επιφάνεια χημικά τροποποιημένου χαρτιού εφημερίδας με πυκνό διάλυμα διττανθρακικού νατρίου πραγματοποιείται με τον μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής ή μέσω δεσμών υδρογόνου:

Ιοντοεναλλαγή:



Δεσμοί υδρογόνου



Οι Zhou et al. (2004) απέδειξαν ότι η δέσμευση ιόντων βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cd) από τα φυσικά πολυμερή κυτταρίνη και χυτίνη, επιτυγχάνεται με συμπλοκοποίηση και όχι μέσω του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής δεδομένου ότι δεν υπάρχει σταθερή στοιχειομετρία μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων. Σε εύρος τιμών pH 1-5 τα μεταλλικά ιόντα απομακρύνονται με συμπλοκοποίηση, ενώ σε pH 6-7 απομακρύνονται μέσω της υδρολυτικής προσρόφησης και της μικροκαθίζησης.

2.3.3 Ανασκόπηση εφαρμογής χαρτιού στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων

Η εφαρμογή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων είναι αρκετά διαδομένη. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά χαρακτηρίζονται από σημαντικό δίκτυο πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια, τα οποία διευκολύνουν την προσβασιμότητα των εισερχόμενων μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας. Τα υλικά αυτά είναι υγροσκοπικά και παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια και εκλεκτικότητα ως προς τα ενυδατωμένα ιόντα λόγω της υδροφιλικότητάς τους. Το νερό μπορεί να διεισδύσει ακόμα και στην μη κρυσταλλική περιοχή της κυτταρίνης, στις ημικυτταρίνες και στη λιγνίνη. Συνεπώς, κατά την προσρόφηση ένα υδατικό διάλυμα έρχεται σε επαφή με μεγάλη επιφάνεια διαφορετικών συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος. Τα τελευταία χρόνια, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την ανάπτυξη νέων προσροφητικών μέσων και την βελτίωση των ήδη υπαρχόντων.

Η χρήση του χαρτιού ως μέσο προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων δεν είναι ευρέως διαδεδομένη παρά το γεγονός ότι η χρήση των φυτικών υλών και ινών, ξυλώδους ή μη προελεύσεως, ως μέσα φίλτρασης χρονολογείται στις αρχές του 1970. Συνεπώς, οι προσροφητικές ιδιότητες της χαρτόμαζας, τόσο της μηχανικής όσο και της χημικής, καθώς και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων έχουν διερευνηθεί σε μικρό βαθμό.

Οι ακόλουθες ερευνητικές εργασίες στο πλαίσιο της βιβλιογραφικής ανασκόπησης συνοψίζουν τα αποτελέσματα της εφαρμογής του χαρτιού (χημική/μηχανική χαρτόμαζα), ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Οι Chakravarty et al. (2007) χρησιμοποίησαν χημικά τροποποιημένο χαρτί εφημερίδας για να απομακρύνουν ιόντα ψευδαργύρου από υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου. Το χαρτί αρχικά επεξεργάστηκε με πυκνό διάλυμα διττανθρακικού νατρίου ώστε να απομακρυνθούν προσμίξεις (μαύρα μελάνια, χημικά λεύκανσης) και στη συνέχεια τροποποιήθηκε χημικά με διάλυμα όξινου φωσφορικού νατρίου. Η εισαγωγή φωσφορικών

ομάδων (μέθοδος φωσφορυλίωσης) στην κυτταρινούχα δομή του χαρτιού είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης προσροφητικής του ικανότητας q_m που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση από 26.3 mg/g ($C_0=10.3$ mg/l) στην τιμή 200 mg/g ($C_0=31.1$ mg/l).

Επιπλέον, οι Chakravarty et al. (2008) εξέτασαν την ικανότητα δέσμευσης ιόντων χαλκού σε υδατικά διαλύματα κάνοντας χρήση χαρτιού εφημερίδας επεξεργασμένου με διάλυμα διττανθρακικού νατρίου χωρίς να υποστεί περαιτέρω χημική κατεργασία όπως στην προηγούμενη μελέτη. Το χαρτί, απαλλαγμένο από προσμίξεις, παρουσίασε μέγιστη προσροφητική ικανότητα $q_m=30$ mg/g σε ιόντα χαλκού για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 20 mg/l και pH διαλύματος 5.5.

Οι Wang & Li (2009) χρησιμοποίησαν ακατέργαστο μη απομελανωμένο (τυπωμένο) χαρτί εφημερίδας μελετώντας την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου από συνθετικά υδατικά διαλύματα. Από τη θερμοδυναμική του συστήματος συμπεράναν ότι η προσρόφηση ιόντων Cr(VI) είναι ενδόθερμη, αυθόρμητη και ευνοείται θερμοδυναμικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Μέγιστη προσροφητική ικανότητα ($q_m=55.06$ mg/g) παρατηρήθηκε σε pH=1.0 για συγκέντρωση προσροφητικού μέσου 4 g/l.

Δύο διαφορετικά είδη χαρτόμαζας μελετήθηκαν από τους Chandraghatgi & Englezos (2008) ως προς την ικανότητα δέσμευσης βαρέων μετάλλων (Cd, Ni, Zn, Pb, Cu) από συνθετικά υδατικά διαλύματα και των μετάλλων Na, Mg, K, Ca, Si, Sr, B από θαλασσινό νερό. Στα είδη χαρτόμαζας περιλαμβάνεται η χημική (kraft) μη απομελανωμένη χαρτόμαζα και η θερμομηχανική χαρτόμαζα επεξεργασμένη με θειώδες νάτριο (Na_2SO_3).

Η χημική χαρτόμαζα κατεργάστηκε μηχανικά χωρίς την προσθήκη χημικών μέσων, ενώ η θερμομηχανική χαρτόμαζα επεξεργάστηκε με HCl 6N ώστε ίνες της να πρωτονιωθούν απομακρύνοντας τα περιεχόμενα σε αυτές μεταλλικά ιόντα. Η θερμομηχανική χαρτόμαζα παρουσίασε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με την χημική, γεγονός που οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό μικροϊνιδίων (fine material) και κατ'επέκταση στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και στον υψηλότερο αριθμό ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Εκτός από τα προϊόντα χάρτου μιας χαρτοβιομηχανίας, ως πρώτες ύλες για την παρασκευή κατάλληλων προσροφητών βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα έχουν χρησιμοποιηθεί τα στερεά απόβλητα μονάδων παραγωγής και ανακύκλωσης χαρτιού. Συγκεκριμένα, οι Méndez et al. (2009) χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη οργανική λάσπη από μονάδα παραγωγής ανακυκλωμένου χαρτιού (μονάδα απομελάνωσης) για την παρασκευή ενός κυτταρινούχου υλικού το οποίο αποτελεί προϊόν πυρόλυσης της λάσπης στους 650°C. Το πυρολυμένο υλικό παρουσίασε υψηλή προσροφητική ικανότητα σε ιόντα χαλκού επιτυγχάνοντας πλήρη απομάκρυνση του μετάλλου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/l (pH=5).

2.4 Αναγέννηση προσροφητή και ανάκτηση μετάλλων

Είναι γεγονός ότι η προσροφητική ικανότητα των προϊόντων χάρτου σε βαρέα μέταλλα έχει μελετηθεί σε αρκετά μικρό βαθμό. Συνεπώς, μικρή έμφαση έχει δοθεί στη δυνατότητα αναγέννησης του χαρτιού καθώς οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί προς αυτή την κατεύθυνση είναι επίσης περιορισμένες.

Η προσρόφηση αποτελεί μια απλή και αποδοτική διεργασία για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, κυρίως όταν χρησιμοποιούνται υλικά χαμηλού κόστους

τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στη φύση (ανανεώσιμα) και είναι εύκολα προσβάσιμα. Ωστόσο, για να θεωρηθεί μια διεργασία κατάλληλη πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένα περιβαλλοντικά και οικονομικά κριτήρια απαγορεύοντας τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης (παραγωγή αποβλήτου), συμβάλλοντας ταυτόχρονα στη διατήρηση των φυσικών πόρων. Η αναγέννηση του προσροφητή και η ανάκτηση του μετάλλου αποτελούν δύο σημαντικές παραμέτρους για την ανάπτυξη μιας βιώσιμης και ανταγωνιστικής τεχνολογίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων επιτρέποντας τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους. Σε αρκετές περιπτώσεις το προσροφητικό υλικό δεν ανακυκλώνεται με αποτέλεσμα να απαιτεί την εφαρμογή τεχνικών διαχείρισης – επεξεργασίας πριν την τελική του διάθεση. Η απευθείας διάθεση ενός προσροφητή ως απόβλητο (σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων) δεν αποτελεί περιβαλλοντικά βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα επιλογή.

2.4.1 Δυνατότητα ανάκτησης του χαρτιού

Το χαρτί εφημερίδας χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, σε σχέση με άλλα προϊόντα χάρτου προερχόμενα από χημική χαρτόμαζα, καθώς και από μεγάλη διαθεσιμότητα και αφθονία στη φύση λόγω της κυτταρινούχας σύστασής του. Λαμβάνοντας υπόψη τα σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη που συνδέονται με την ανακύκλωση του χαρτιού, τεχνικές διαχείρισης όπως η συλλογή και η ανάκτηση του με σκοπό την ανακύκλωση, την επαναχρησιμοποίηση ή κάποια εναλλακτική χρήση του κρίνονται απαραίτητες.

Το γεγονός ότι τα φυσικά πολυμερή (βιοπολυμερή) είναι βιοαποδομήσιμα αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα σε ότι αφορά τη μακροχρόνια εφαρμογή τους ως προσροφητικά μέσα καθώς η επαναχρησιμοποίησή τους προϋποθέτει συνεχείς διεργασίες αναγέννησης (Guibal, 2004). Παρ'όλα αυτά, η κυτταρίνη παρουσιάζει υψηλή χημική σταθερότητα και μηχανικές αντοχές ενώ οι ίνες χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα και αντοχή στη διόγκωση γεγονός που αποδίδεται στην κρυσταλλική της δομή (Sionkowska et al., 2002). Επιπλέον, οι κυτταρινούχες ίνες παρουσιάζουν περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα και ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Σε γενικές γραμμές η αναγέννηση ενός προσροφητή και συνεπώς η ανάκτηση του προσροφημένων μεταλλικών ιόντων, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέσο εκρόφησης, την τιμή του pH που λαμβάνει χώρα η διεργασία, το είδος του μετάλλου και τη φύση των δεσμών μεταξύ των βαρέων μεταλλών και του προσροφητή (μηχανισμός προσρόφησης).

Η μείωση του pH οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού εκρόφησης των κατιόντων και συνεπώς σε υψηλά ποσοστά αναγέννησης του προσροφητή. Στην περίπτωση των κυτταρινούχων υλικών και συγκεκριμένα του χαρτιού, η επίδραση της μείωσης του pH στην αύξηση της απόδοσης της εκρόφησης οφείλεται στην εκλεκτικότητα της κυτταρίνης ως προς τα πρωτόνια σε σχέση με άλλα κατιόντα. Συγκεκριμένα, σε όξινο περιβάλλον, η παρουσία των ανταγωνιστικών υδρογονοκατιόντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της επιφάνειας του προσροφητή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων της κυτταρίνης οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα υδρογονοκατιόντα απωθώντας στη συνέχεια τα δεσμευμένα ιόντα μετάλλων από την επιφάνεια του προσροφητή (Oh et al., 2005). Επιπλέον, το χαμηλό pH ευνοεί τη διαλυτοποίηση των μετάλλων που έχουν καταβυθιστεί στην επιφάνεια του προσροφητή (επιφανειακή κατακρήμνιση) (Zhou & Haynes, 2010).

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την εκρόφηση των μεταλλικών ιόντων είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος ευνοεί την διεργασία

της εκρόφησης λόγω της ύπαρξης ανταγωνιστικών κατιόντων (π.χ. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , H^+) τα οποία είναι ιοντοεναλλάξιμα ως προς τα ιόντα των βαρέων μετάλλων. Επιπλέον, η αύξηση της ιοντικής ισχύος οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων του ηλεκτρολύτη (π.χ. Cl^- , NO_3^-) με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ αυτών και των εκροφούμενων μετάλλων. Κατα συνέπεια, τα μέταλλα βρίσκονται στην υγρή φάση υπό τη μορφή σύμπλοκων ενώσεων. Σε υψηλή ιοντική ισχύ, η συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που περιβάλλει τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες ευνοεί την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων (Yuan et al., 2007; Xu & Zhao, 2005). Επιπλέον, η σύσταση της υγρής φάσης μπορεί να επηρεάσει την εκρόφηση των ιόντων από έναν προσροφητή, λόγω των διαφόρων υποκαταστατών (οργανικών και ανόργανων) οι οποίοι σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τα βαρέα μέταλλα.

Στις περισσότερες μελέτες, ο ρυθμός εκρόφησης των μετάλλων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό προσρόφησης τους. Σε προσροφητές με υψηλή συγγένεια ως προς συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα, η εκρόφηση των ιόντων καθίσταται δύσκολη.

Η αναγέννηση ενός προσροφητή επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους οι οποίες περιλαμβάνουν: αλλαγή του pH μεταβάλλοντας η χημική κατάσταση του διαλύματος και την μορφή των μετάλλων, τη χρήση κατάλληλων χημικών μέσων εκρόφησης ευνοώντας την αντικατάσταση του προσροφημένου μετάλλου με κάποιο άλλο για το οποίο ο προσροφητής παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (Lesmana et al., 2009) και τη θερμική επεξεργασία (αύξηση της θερμοκρασίας).

Στις περιπτώσεις όπου τα μεταλλικά ιόντα συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς σε έναν προσροφητή, κρίνεται απαραίτητη η χρήση κατάλληλων διαλυμάτων αναγέννησης για παράδειγμα ισχυρών συμπλοκοποιητών και οργανικών οξέων όπως οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες (EDTA). Βασικό κριτήριο στη επιλογή ενός μέσου εκρόφησης είναι να μην έχει καταστροφική δράση στη δομή του προσροφητή οδηγώντας σε μείωση της προσροφητικής του ικανότητας, να είναι αποτελεσματικό ώστε να μην απαιτείται υψηλή συγκέντρωση και μεγάλη ποσότητα αυτού, να έχει χαμηλό κόστος και να μην επιβαρύνει το περιβάλλον. Στα είδη των μέσων εκρόφησης που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες αναγέννησης περιλαμβάνονται κυρίως τα οργανικά και ανόργανα οξέα και οι σύμπλοκες ενώσεις (Gong et al., 2005; Hashim et al., 2000).

2.4.2 Ανασκόπηση εκρόφησης μετάλλων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά

Τη σταθερότητα των συμπλόκων μεταξύ των ιόντων Zn^{2+} και των λειτουργικών ομάδων χημικά τροποποιημένου χαρτιού εφημερίδας που έχει απομελανωθεί εξέτασαν οι Chakravarty et al. (2007) μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος προσρόφησης με τη προσθήκη αραιών διαλυμάτων HCl και NaOH . Η βέλτιστη τιμή pH στην οποία επιτυγχάνεται μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση (93%) ιόντων Zn^{2+} είναι 2.1, διαπιστώνοντας ότι οι σύμπλοκες ενώσεις μεταξύ των ιόντων και του χαρτιού είναι ασταθείς σε όξινο περιβάλλον.

Όπως προαναφέρθηκε, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της αναγέννησης αποτελεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του προσροφητή σε διαδοχικούς κύκλους ρόφησης-εκρόφησης (Sugiyama et al., 2008). Μετά την αναγέννηση ο προσροφητής πρέπει να επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση, αναφορικά με τη μορφολογία και την αποτελεσματικότητά του. Ωστόσο, κατά την αναγέννηση υπάρχει ο κίνδυνος καταστροφής της δομής του ή ακόμα και απώλειας της προσροφητικής του ικανότητας. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στη βιβλιογραφία όπου παρατηρείται καταστροφή της δομής των υλικών ή μείωση της απόδοσής τους λόγω της χρήσης ισχυρών οξέων ή βάσεων.

Οι Pehivan et al. (2009) στη μελέτη αντιστρεψιμότητας της προσρόφησης ιόντων Pb από κέλυφος φουντουκιού και αμυγδάλου, χρησιμοποίησαν ως μέσο εκρόφησης 0.1 M HCl για τη διεξαγωγή 3 κύκλων αναγέννησης. Η ποσοστιαία εκρόφηση των ιόντων Pb παρουσίασε μείωση σε ποσοστό 20-30% μετά το πέρας των κύκλων αναγέννησης.

Στη μελέτη εκρόφησης των ιόντων Cu από ενεργό ιλύ των Hammaini et al. (2007), χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl, λόγω της ικανότητάς του να αποτρέπει τη δημιουργία δυσδιάλυτων ενώσεων (ιζημάτων) των μετάλλων, καθώς και ο ισχυρός υποκαταστάτης EDTA λόγω του σχηματισμού σταθερών συμπλόκων και της αντοχής του στη βιοδιάσπαση / βιοαποδόμησης. Το HCl παρά το γεγονός ότι επιτυγχάνει ακαριαία ποσοστιαία αποδέσμευση 85-100% εντός των 10 πρώτων λεπτών, ωστόσο καταστέλλει την προσροφητική ικανότητα της ιλύος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εφαρμοστεί σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης. Αντίθετα, το EDTA σε συγκέντρωση 1mM επιτυγχάνει πλήρη εκρόφηση των μετάλλων, ενώ παράλληλα επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση της ιλύος για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιορισμένο ωστόσο αριθμό (3) διαδοχικών κύκλων.

2.5 Χημική τροποποίηση

Η χημική τροποποίηση (chemical modification) ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού σε ορισμένες περιπτώσεις κρίνεται απαραίτητη καθώς ενισχύει τη δομική αντοχή, τη φυσική σταθερότητα και την ικανότητα δέσμευσης μεταλλικών ιόντων που συνιστούν ρύπους των υγρών αποβλήτων (Kamel et al., 2006). Η χημική τροποποίηση ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού περιλαμβάνει κυρίως μία αντίδραση αντικατάστασης ή συμπολυμερισμού μεταξύ των δραστικών ομάδων (υδροξύλια, καρβοξύλια, καρβονύλια, κ.ά.) των πολυμερών ενώσεων του υλικού (κυτταρίνης, ημικυτταρινών, λιγνίνης) και ενός χημικού αντιδραστηρίου με ή χωρίς την παρουσία καταλυτών. Κατά τη χημική τροποποίηση σχηματίζονται αμοιβαίοι (κοινοί) δεσμοί μεταξύ του υλικού και του αντιδραστηρίου.

2.5.1 Χημική τροποποίηση κυτταρίνης

Η μη επεξεργασμένη κυτταρίνη χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή προσροφητική ικανότητα σε βαρέα μέταλλα καθώς και από αμφίβολη φυσική σταθερότητα. Συνεπώς, η χημική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τις ιδιότητες της όπως η υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα, η ελαστικότητα, η προσροφητική ή ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η θερμική αντίσταση και η αντίσταση σε μικροβιολογικές επιθέσεις (McDowall et al., 1984).

Δύο βασικές πρακτικές έχουν εφαρμοστεί για την μετατροπή της κυτταρίνης σε χημικές ενώσεις ικανές να προσροφήσουν ιόντα των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η πρώτη αφορά στην απευθείας τροποποίηση της αλυσίδας της με την προσθήκη συμπλοκοποιητών (χηλικών ενώσεων) ή λειτουργικών ομάδων οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς με τα μεταλλικά ιόντα. Οι προκύπτουσες κυτταρινούχες δομές οδηγούν στην ανάπτυξη νέων προσροφητικών μέσων τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα βαρέα μέταλλα συγκριτικά με την καθαρή κυτταρίνη. Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών οφείλεται σε κάποιο βαθμό στην απομάκρυνση διαλυτών οργανικών ουσιών μικρού ή μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. ταννίνες) αποδεσμεύοντας ενεργές θέσεις προσρόφησης οι οποίες είναι διαθέσιμες για την δέσμευση μεταλλικών ιόντων (Wafwoyo et al., 1999).

Η εισαγωγή επιλεγμένων μονομερών στη κυτταρινούχα αλυσίδα αποτελεί μια εναλλακτική πρακτική η οποία περιλαμβάνει είτε την άμεση εισαγωγή ενεργών ομάδων που έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν μέταλλα, είτε την επακόλουθη μετατροπή των μακρομοριακών αλυσίδων σε ενεργές ομάδες ή άτομα αυτών οι οποίες σχηματίζουν χηλικές ενώσεις. Η χημική δραστηριότητα της κυτταρίνης αποδίδεται στην υψηλή δραστηριότητα των υδροξυλομάδων οι οποίες αντιδρούν μερικώς ή πλήρως με άλλες ομάδες (Klemm et al., 2005).

Στις ξηρές ίνες χαμηλής υγρασίας, μεταξύ των γειτονικών μορίων της κυτταρίνης, αναπτύσσονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις λόγω της παρουσίας υδροξυλομάδων οι οποίες βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά της αλυσίδας σχηματίζοντας ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Οι ανακτημένες ίνες της κυτταρίνης περιέχουν 250-500 επαναλαμβανόμενες μονάδες ανά αλυσίδα (Klemm et al., 2002). Η μοριακή αυτή δομή προσδίδει στην κυτταρίνη χαρακτηριστικές ιδιότητες όπως η υδροφιλικότητα, η χημική αποικοδόμηση και η χειρομορφία.

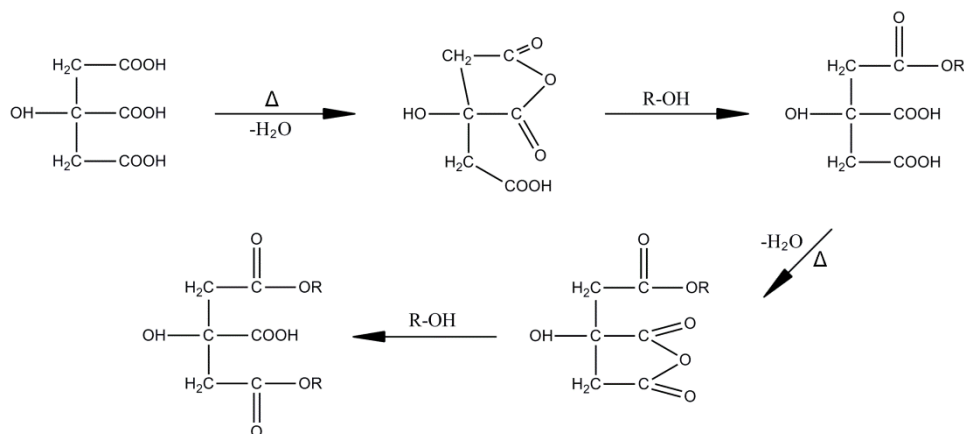
Οι δομικές μονάδες της β-D γλυκοκυτταρινόζης περιέχουν ένα βασικό υδροξύλιο και δύο δευτερεύοντα. Οι ενεργές ομάδες που εισάγονται κατά την τροποποίηση, σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τα εν λόγω υδροξύλια μέσα από χημικές αντιδράσεις και μηχανισμούς όπως η εστεροποίηση, η καρβοξυλίωση, η αιθεροποίηση, η αλογόνωση, η οξείδωση, η τροποποίηση με οξέα και με φορμαλδεΐδη.

2.5.2 Εστεροποίηση λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Η τροποποίηση λιγνοκυτταρινούχων υλικών με τη χρήση πολυκαρβοξυλικών οξέων έχει πολλαπλά οφέλη δεδομένου ότι ενισχύει την προσροφητική ικανότητα των υλικών για την δέσμευση βαρέων μετάλλων, αυξάνει τη χημική τους σταθερότητα και βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες (π.χ. αντοχή στη διαβροχή προϊόντων χάρτου και υφασμάτων) λόγω του σχηματισμού εστερικών σταυροειδών συνδέσμων (ενδοδιασύνδεση- crosslinking) μεταξύ των κυτταρινούχων αλυσίδων (Trask-Morrell et al., 1991; Yang & Xu, 1998).

Σε μια αντίδραση εστεροποίησης συμμετέχουν οργανικά οξέα τα οποία χαρακτηρίζονται από την παρουσία περισσότερων από τρεις χαρακτηριστικές ομάδες καρβοξυλίου (πολυκαρβοξυλικά οξέα). Τα καρβοξυλικά οξέα σχηματίζουν ανυδρίτες κάτω από συνθήκες θέρμανσης και στη συνέχεια δεσμεύονται με λιγνοκυτταρινούχα και πρωτεϊνούχα υλικά (Marshall et al., 2000).

Η εστεροποίηση αποτελεί μία θερμοχημική αντίδραση κατά την οποία σχηματίζονται εστερικοί δεσμοί μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων των οξέων και των υδροξυλίων της κυτταρίνης (Σχήμα 2.2). Για να πραγματοποιηθεί η τροποποίηση της δομής ενός υλικού, βασική προϋπόθεση είναι η δημιουργία δύο ή περισσότερων εστερικών σταυροειδών συνδέσμων (crosslinking) ανά μόριο οξέος. Η αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια ενός τροποποιημένου κυτταρινούχου υλικού οφείλεται στο γεγονός ότι στο μόριο του ανυδρίτη κιτρικού οξέος που έχει δεσμευτεί στην κυτταρινούχα αλυσίδα του προσροφητή υπάρχουν δύο επιπλέον διαθέσιμες ενεργές θέσεις (-COOH) για τη δέσμευση μεταλλικών κατιόντων. Οι υψηλές θερμοκρασίες τροποποίησης και οι μεγάλοι χρόνοι επαφής του προσροφητή και του χημικού μέσου (κιτρικό οξύ), μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία ενός ακόμη δεσμού μεταξύ ενός δεύτερου καρβοξυλικού οξέος και της αλυσίδας της κυτταρίνης αυξάνοντας περαιτέρω τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης κατιόντων.



Σχήμα 2.2: Μηχανισμός εστεροποίησης

Το κιτρικό οξύ είναι ένα αρκετά διαδεδομένο μέσο τροποποίησης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, ωστόσο δεν έχει εφαρμοστεί σε προϊόντα χάρτου.

Το κιτρικό οξύ αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους χηλικούς συμπλοκοποιητές λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει σταθερές σύμπλοκες ενώσεις με τα μεταλλοκατιόντα. Το εν λόγω πολυ (τρι) καρβοξυλικό οξύ παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων οξέων καθώς είναι βιοαποδομήσιμο και χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα, χαμηλό κόστος και μη καταστρεπτική δράση ως προς τη δομή των υλικών.

Η χρήση του κιτρικού οξέος σε διεργασίες τροποποίησης διαφόρων κυτταρινούχων υλικών συνοψίζεται στις ακόλουθες μελέτες.

Οι Marshall et al. (2000) βρήκαν ότι το κιτρικό οξύ αποτελεί το πιο αποτελεσματικό μέσο τροποποίησης κελύφων σόγιας επιτυγχάνοντας μέγιστη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα Cu συγκριτικά με άλλα δικαρβοξυλικά οξέα (μηλεϊνικό οξύ, μηλικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ-βουτανιοδιϊκό οξύ, τρυγικό οξύ).

Οι McSweeney et. Al. (2006) μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών εστεροποίησης στην ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας ξύλου λεύκας σε ιόντα Cu. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου επαφής, στις οποίες το ξύλο παρουσιάζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα (13.4 mg/g), είναι 130 °C και 2 ώρες αντίστοιχα.

Οι Low et al. (2004) μετέτρεψαν το κιτρικό οξύ σε άνυδρη μορφή προσδίδοντας θερμότητα, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τα υδροξύλια της κυτταρίνης του ξυλοπολτού σχηματίζοντας εστερικούς δεσμούς. Κατά την θερμοχημική αντίδραση της εστεροποίησης, οι καρβοξυλικές ομάδες εισάγονται στην κυτταρινούχα δομή του υλικού, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του ξυλοπολτού σε ιόντα μολύβδου (82.64 mg/g). Αυτό αποδίδεται στον αυξημένο αριθμό ενεργών κέντρων προσρόφησης καθώς και στις υψηλότερες τιμές αρνητικού φορτίου της επιφάνειας του υλικού (κατά απόλυτη τιμή). Οι συνθήκες τροποποίησης όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ξύλου είναι θερμοκρασία 140°C, χρόνος επαφής 30 λεπτά και συγκέντρωση κιτρικού οξέος 1.2 M.

Ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία χημικής τροποποίησης, οι Marchetti et al. (2000) τροποποίησαν τον πολτό ξύλου χρησιμοποιώντας τον ανυδρίτη ηλεκτρικού οξέος (βουτανιοδιϊκό οξύ) παρουσία ενός αριθμού καταλυτών. Η εισαγωγή καρβοξυλικών

ομάδων στην δομή του πολτού οδήγησε σε σημαντική αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας σε ιόντα Cd (169 mg/g).

Ωστόσο, η εφαρμογή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών ως μέσα προσρόφησης περιορίζεται κυρίως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω της εκχύλισης διαλυτών οργανικών ουσιών από την επιφάνειά τους. Διάφορες μέθοδοι τροποποίησης έχουν αναπτυχθεί συμβάλλοντας στον περιορισμό του φαινομένου αυτού καθώς και στην αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των εν λόγω υλικών. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται η τροποποίηση με φορμαλδεΐδη (CH_2O) (Deshkara et al. 1990), θειικό οξύ (H_2SO_4) (Baes et al. 1996; Kratochvil et al. 1997), καυστικό νάτριο (NaOH) (Seki et al., 1997; Zhang et al., 1998; Rios et al., 1999; Soo-Hong & Park, 2003; Lee & Rowell, 2004), οξυχλωριούχο φώσφορο (POCl_3) (Maranon & Sastre, 1992) καθώς και η έκχυση με νερό (κρύο/ζεστό) (Seki et al. 1997; Zhang et al. 1998; Lee and Rowell 2004).

Οι Sciban et al., (2006) παρατήρησαν ότι η τροποποίηση πριονιδίων, προερχόμενων από δύο διαφορετικούς τύπους ξύλου, με φορμαλδεΐδη δεν προκαλεί μείωση στη προσροφητική τους ικανότητα σε ιόντα Cu και Zn σε αντίθεση με το καυστικό νάτριο. Αντίθετα, η προσθήκη φορμαλδεΐδης συμβάλλει στη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) των ξεπλυμάτων. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος της επεξεργασίας με φορμαλδεΐδη, ως μέσο τροποποίησης προτείνεται το NaOH .

Οι Marshall & John (1996) βρήκαν ότι η χημική τροποποίηση αγροτικών προϊόντων, όπως το κέλυφος σόγιας και ο βαμβακόσπορος, με διάλυμα NaOH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειάς τους λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου τροποποίησης και των πηκτικών ουσιών. Η χημικά τροποποιημένη σόγια με 0.1N NaOH παρουσίασε αύξηση της προσροφητικής της ικανότητας κατά 26% σε ιόντα Zn συγκριτικά με τη μη τροποποιημένη.

Επιπλέον, οι Marshall et. Al. (1999) ανέπτυξαν μια μέθοδο χημικής τροποποίησης σε κέλυφος σόγιας ακολουθώντας δύο στάδια τροποποίησης αρχικά με 0.1N NaOH (πρώτο στάδιο) και στη συνέχεια με κιτρικό οξύ (δεύτερο στάδιο) διαφορετικών συγκεντρώσεων. Αποτέλεσμα της διεργασίας τροποποίησης ήταν η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού σε ιόντα Cu^{2+} από 0.68 σε 2.44 mmole/g.

Οι Wing et al. (1996 a, b; 1997) τροποποίησαν άμυλο και παραπροϊόντα κόκκων δημητριακών με κιτρικό οξύ επιτυγχάνοντας αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας σε ιόντα Cu(II). Η εισαγωγή μεγαλύτερου αριθμού καρβοξυλικών ομάδων, με την εφαρμογή υψηλότερων συγκεντρώσεων κιτρικού οξέος, ευνόησε την αντίδραση των προσροφητών με τα κατιόντα μετάλλων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Wing et al. (1996a), σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμπύκνωσης σχηματίζεται ένας επιπλέον ανυδρίτης κιτρικού οξέος ο οποίος αντιδρά με μια υδροξυλομάδα δημιουργώντας σταυροειδή δεσμό με δύο μόρια αμύλου ή κυτταρίνης.

Οι Chandraghatgi & Englezos (2008) χρησιμοποίησαν υδροχλωρικό οξύ (HCl 6N) ως μέσο απομάκρυνσης των περιεχόμενων μεταλλοκατιόντων που βρίσκονται δεσμευμένα στις ίνες χημικής χαρτόμαζας (kraft) και θερμομηχανικού πολτού καθώς και τον ισχυρό υποκαταστάτη DTPA. Μέσα από την μέθοδο επεξεργασίας χαρτιού, οι ίνες μετατρέπονται σε πρωτονιωμένη μορφή απαλλαγμένες από μεταλλοκατιόντα τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με το DTPA. Η θερμομηχανικός πολτός παρουσίασε αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον χημικό ως προς την απομάκρυνση μετάλλων Ni, Zn, Pb και Cu από συνθετικά υδατικά διαλύματα.

2.6 Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων

Στην παρούσα ενότητα αναλύονται οι παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση των μετάλλων σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά όπως το χαρτί εφημερίδας. Η αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την εφαρμογή της μηχανικής χαρτόμαζας σε βιομηχανική κλίμακα. Η απόδοση των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες που σχετίζονται τόσο με το διάλυμα όπου πραγματοποιείται η προσρόφηση, τα μέταλλα που προσροφώνται όσο και με τους προσροφητές. Στους παράγοντες αυτούς περιλαμβάνονται το pH του διαλύματος, το είδος του μετάλλου, η αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, η σύσταση της υγρής φάσης και η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η συγκέντρωση και το είδος του προσροφητή. Η μεμονωμένη ή/και η συνεργιστική δράση των διαφορετικών παραγόντων στην απόδοση της προσρόφησης έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές μέσω της διενέργειας πειραμάτων διαλείποντος έργου και τα ευρήματά τους συνοψίζονται στην ενότητα αυτή.

2.6.1 pH υγρής φάσης

Το pH του διαλύματος αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους των διεργασιών της προσρόφησης και της βιορόφησης, καθώς επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή, το είδος και τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειάς του, το βαθμό ιονισμού, τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων (Reddad et al., 2002; Ansari et al., 2011; Dimirkou, 2007; Hui et al., 2005; Lin & Yang, 2002).

Σε όξινο περιβάλλον, οι δραστικές ομάδες του στερεού πρωτονιώνονται και η επιφάνειά του αποκτά μεγαλύτερο θετικό φορτίο. Επιπλέον, ο βαθμός ιονισμού των ομάδων είναι μικρός με αποτέλεσμα ένας μικρός αριθμός αρνητικά φορτισμένων ομάδων να είναι διαθέσιμος για την προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων. Η ισχυρή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση (άπωση) μεταξύ των ινών και των ιόντων, εμποδίζει τα μεταλλοκατίοντα να πλησιάσουν την επιφάνεια του στερεού και έτσι η έλξη τους είναι μικρή. Επιπλέον, σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει σημαντικός ανταγωνισμός μεταξύ των κατιόντων και των πρωτονίων για την κατάληψη των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Επομένως, σε όξινο περιβάλλον, οι κατιοντικοί εναλλάκτες όπως οι ίνες του χαρτιού παρουσιάζουν χαμηλό αρνητικό φορτίο επιφάνειας λόγω της πρωτονίωσης των λειτουργικών τους ομάδων με αποτέλεσμα να επικρατούν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή ενώ παρατηρείται αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων ευνοώντας την ηλεκτροστατική έλξη και προσρόφηση των κατιόντων (Lee & Rowell, 2004; Pehlivan & Arslan, 2007). Κατά την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια ενός στερεού, το pH του διαλύματος μειώνεται λόγω της απελευθέρωσης των πρωτονίων από την επιφάνεια του στερεού και της αντικατάστασης αυτών από ίσο αριθμό μεταλλοκατιόντων.

Στις περισσότερες μελέτες η εύρεση του ισοηλεκτρικού σημείου (pH_{zpc} – zero point charge) επιτρέπει τον προσδιορισμό της ελάχιστης τιμής του pH στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Στο ισοηλεκτρικό σημείο ο προσροφητής εξισορροπεί ανάμεσα στην ανιονική και την κατιονική του μορφή παρουσιάζοντας μηδενικό επιφανειακό φορτίο (ηλεκτρικά ουδέτερος). Για τιμές pH μικρότερες από το pH_{zpc} , το στερεό παρουσιάζει θετικό φορτίο επιφάνειας λόγω της πρωτονίωσης των λειτουργικών ομάδων του και ευνοείται η έλξη των μεταλλικών ανιόντων. Αντίθετα, η αύξηση pH σε τιμές μεγαλύτερες του pH_{zpc} συμβάλλει στην αποπρωτονίωση των ομάδων της επιφάνειας του στερεού με αποτέλεσμα να

επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες και να ευνοείται η έλξη των μεταλλικών κατιόντων (Parida et al., 1996)

Ο υπολογισμός του ισοηλεκτρικού σημείου γίνεται με βάση την εξίσωση Smoluchowski, η οποία συνδέει την πτώση της πίεσης κατά μήκος του στρώματος με τις φυσικές/ηλεκτρικές ιδιότητες του υγρού μέσου και τη γεωμετρία του κελιού μέτρησης.

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \times \frac{\eta L}{\epsilon \epsilon_0 Q R} \quad (2.1)$$

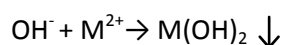
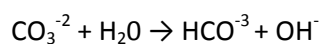
όπου η το ιξώδες μέσου, Δp η διαφορά πίεσης, ϵ_0 η διαπερατότητα κενού, ϵ η διηλεκτρική σταθερά μέσου, L/Q σταθερά του κελιού, ΔU η διαφορά δυναμικού.

Το pH του διαλύματος προσρόφησης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το φορτίο των κυτταρινούχων ινών του χαρτιού. Το φορτίο των ινών παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην συσσώρευση των σωματιδίων όσο και στον βαθμό επίδρασης των διαφόρων προσθέτων του χαρτιού στις τελικές του ιδιότητες (Bhardwaj & Nguyen 2005). Επιπρόσθετα, το φορτίο συνδέεται στενά με τον σχηματισμό και τη συνοχή των ινών και των πληρωτικών υλικών κατά τις διεργασίες της μορφοποίησης, του πρεσαρίσματος και της ξήρανσης του χαρτιού. Οι κυτταρινούχες ίνες όταν βρίσκονται σε διασπορά σε ένα διάλυμα (αιώρημα ινών), εμφανίζουν αρνητικό φορτίο λόγω της παρουσίας ιονισμένων όξινων ομάδων των ημικυτταρινών και της λιγνίνης (Bhardwaj et al. 2007). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι ημικυτταρίνες περιέχουν αρνητικά φορτισμένες ενεργές ομάδες, η αύξηση του αριθμού των ιονισμένων καρβοξυλικών ομάδων μέσα από τις διεργασίες της πολτοποίησης και της απομελάνωσης οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση του ανιονικού χαρακτήρα του χαρτιού (Mathews et al. 2004). Ο αριθμός των φορτισμένων ομάδων εξαρτάται από το είδος των ινών (την προέλευσή τους) ενώ η κατανομή του φορτίου εξαρτάται σημαντικά από τις αλλαγές στη μορφολογία των ινών (Bhardwaj et al. 2007).

Το pH δεν επηρεάζει μόνο τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων και την επιφανειακή δομή του στερεού, αλλά και τη μορφή και τη διαθεσιμότητα των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης (Esposito et al., 2002; Yang & Volesky, 1999). Συγκεκριμένα, σε υψηλές τιμές pH η διαλυτότητα των μετάλλων μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να ευνοείται η δημιουργία δυσδιάλυτων μεταλλικών συμπλόκων τα οποία καθιζάνουν ή παραμένουν σε αιώρηση οδηγώντας σε μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα και συνεπώς σε μείωση της προσρόφησης. Επιπλέον, τα μέταλλα σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες οι οποίες μπορεί να καθιζάνουν υπό τη μορφή ιζήματος.

Ο βαθμός υδρόλυσης, καθίζησης και ο σχηματισμός μεταλλικών συμπλόκων εξαρτώνται από την τιμή του pH, το είδος του μετάλλου και την ιοντική ισχύ του διαλύματος (Hui et al., 2005).

Λόγω της παρουσίας ανθρακικών ενώσεων στο χαρτί (ανθρακικό ασβέστιο, ανθρακικό μαγνήσιο), οι ενώσεις των μετάλλων που συνήθως καθιζάνουν σε υψηλές τιμές του pH είναι ανθρακικά άλατα και υδροξείδια αυτών που επικάθονται στην επιφάνεια του στερεού (υδρολυτική καθίζηση). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Σε γενικές γραμμές, η διαλυτότητα των μετάλλων μειώνεται σε pH μεγαλύτερο του 8 με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος αυτών να απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης με αποτέλεσμα η ρόφηση να έχει πολύ μικρή συνεισφορά. Έτσι λοιπόν, επιτυγχάνεται μεγάλη ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου ενώ η προσροφηθείσα ποσότητα αυτού ανά μονάδα μάζας προσροφητή είναι μικρή, δεδομένου ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης έχει μειωθεί σημαντικά. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της διαλυτότητας του μετάλλου στην υγρή φάση σε πραγματικές συνθήκες, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις διαφέρει από τη θεωρητική τιμή ακόμα και στα υδατικά διαλύματα μετάλλων.

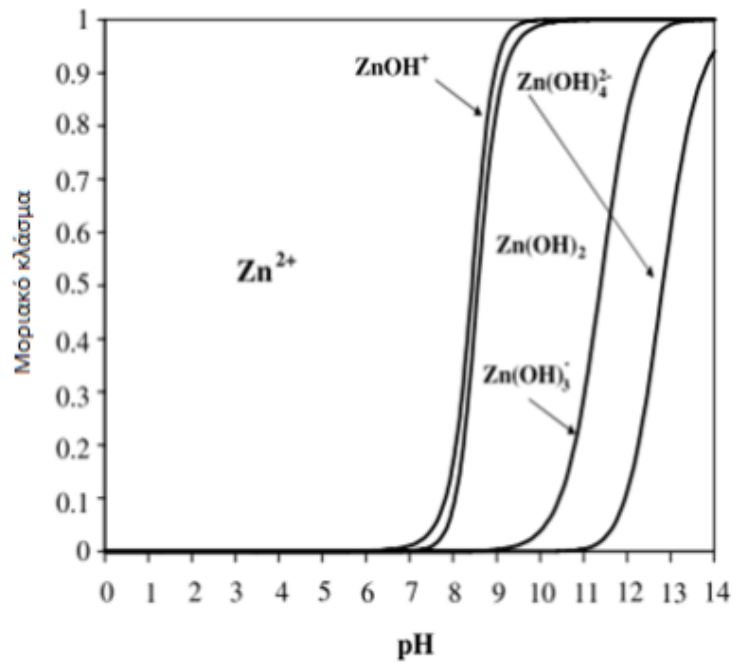
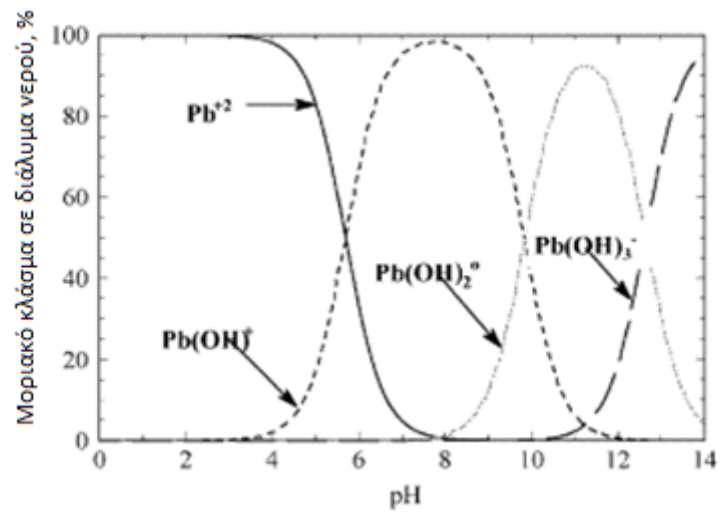
Στις περιπτώσεις όπου η διαλυτότητα είναι μικρότερη από την θεωρητική, λαμβάνει χώρα η συγκαταβύθιση των μεταλλικών ιόντων λόγω του σχηματισμού μεταλλικών υδροξειδίων σε τιμές pH μικρότερες από αυτές που προβλέπονται. Αντίθετα, στις περιπτώσεις όπου η διαλυτότητα είναι μεγαλύτερη από την θεωρητική λαμβάνουν χώρα ημιτελείς αντιδράσεις σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων και κολλοειδών σχηματισμών μεταξύ των διαφόρων υποκαταστατών και των μετάλλων.

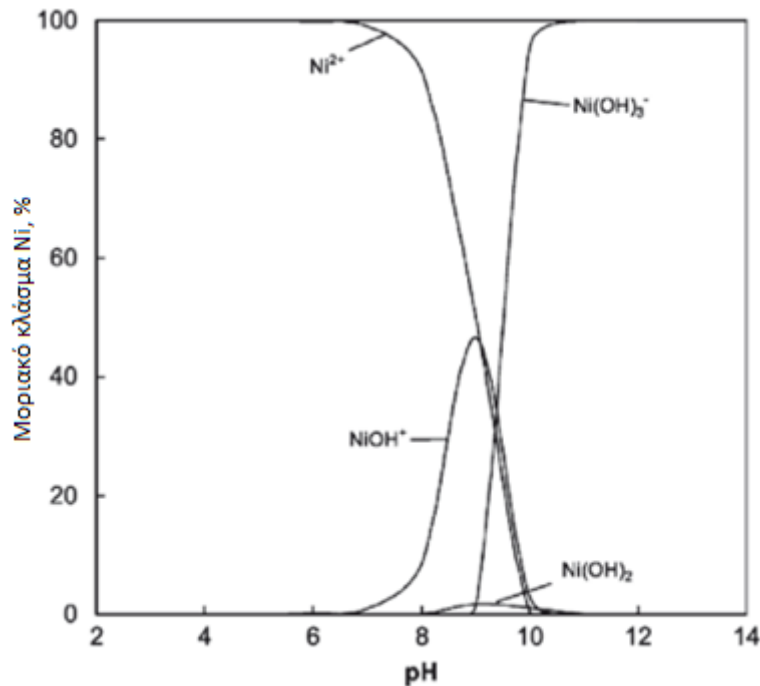
Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η εύρεση της βέλτιστης τιμής pH όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη προσρόφηση του μετάλλου κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική.

Σε ένα μεγάλο αριθμό ερευνητικών μελετών η προσρόφηση πραγματοποιείται σε ελαφρά όξινο περιβάλλον, εύρους pH 5-6. Συγκεκριμένα, στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Zn και Cu από τροποποιημένο χαρτί εφημερίδας (Chakravarty et al., 2007 & 2008), η μέγιστη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε τιμές pH 5.5 και 5.8 αντίστοιχα. Σε μελέτες όπου εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα λιγνοκυτταρινούχων υλικών, η μέγιστη προσρόφηση ιόντων Pb επιτυγχάνεται σε υψηλότερες τιμές pH 6-7 ενώ σε $pH \leq 3$ παρατηρούνται χαμηλότερες απομακρύνσεις (Pehlivan et al., 2009).

Τα παρακάτω διαγράμματα κατανομής των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα βασίζονται στις σταθερές υδρόλυσής τους (Σχήμα 2.3) (Baes & Mesmer, 1976). Η μορφή των μετάλλων είναι η ίδια τόσο σε μονοσυστατικά διαλύματα όσο και σε πολυσυστατικά. Συγκεκριμένα, η κυρίαρχη μορφή του μολύβδου για $pH \leq 4$ ενώ τα κατιόντα $Pb(OH)^+$ αρχίζουν να σχηματίζονται σε pH μεγαλύτερο του 4. Η παρουσία του μολύβδου ως $Pb(OH)_2$ και $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ξεκινά σε $pH > 8$.

Σε pH μικρότερο του 7 ο ψευδάργυρος βρίσκεται κυρίως στη μορφή Zn^{2+} , ενώ σε μεγαλύτερες τιμές pH ξεκινά η υδρόλυσή του στις μορφές $ZnOH^+$ και $Zn(OH)_2$ ($pH \geq 7$), $Zn(OH)_3^-$ ($pH \geq 9$), $Zn(OH)_4^{2-}$ ($pH \geq 11$).





Σχήμα 2.3: Κατανομή των μορφών των μετάλλων Pb, Zn και Ni συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^{\circ}\text{C}$

Πηγή: Cayllahua et al., 2009; Wu et al., 2008; Vásquez et al., 2007; Berber-Mendoza et al., 2006; Baraket, 2005

2.6.2 Είδος μετάλλου

Το είδος του μετάλλου έχει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης. Η εκλεκτικότητα ενός προσροφητή ως προς συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα οφείλεται στη πορώδη δομή, το φορτίο της επιφάνειας, τον αριθμό και το είδος των λειτουργικών του ομάδων.

Στις ιδιότητες των μετάλλων που επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης περιλαμβάνονται: η ιοντική ακτίνα και η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος, η ηλεκτραρνητικότητα (electronegativity), η ενθαλπία ενυδάτωσης (enthalpy), η εντροπία ενυδάτωσης (entropy of hydration), η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, η δυνατότητα πόλωσης (polarizability), το δυναμικό ιονισμού - πυκνότητα φορτίου (ionization potential), η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity), οι σταθερές υδρόλυσης (hydrolysis constants), (Zhou & Haynes, 2010).

Τα ιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα καθώς περιβάλλονται από μόρια νερού. Ο αριθμός των μορίων του νερού είναι μεγαλύτερος όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και όσο μεγαλύτερο το φορτίο των μετάλλων. Όσο περισσότερα μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του τόσο πιο αργά κινείται. Επιπλέον, το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα επηρεάζουν σημαντικά τη διάχυσή τους στον προσροφητή. Σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων του μετάλλου, η διάχυση των ιόντων είναι πιο αργή σε σχέση με διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων.

Η μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα ενός μεταλλικού ιόντος συνδέεται με την υψηλότερη εκλεκτικότητα του προσροφητή ως προς αυτό προκαλώντας ταχύτερο κορεσμό των θέσεων

προσρόφησης (Hui et al., 2005). Επιπλέον, η μεγάλη ιοντική ακτίνα ευνοεί το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ιόντων και των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού (Lau et al. 1999). Η μικρότερη ακτίνα ενυδάτωσης του ιόντος συνδέεται με τη μεγαλύτερη ευκολία πρόσβασης στους πόρους και την επιφάνεια του προσροφητή.

Τα βαρέα μέταλλα με υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τον προσροφητή πιο εύκολα μέσω της ιοντοεναλλαγής. Η εκλεκτικότητα των προσροφητών ως προς ένα μέταλλο εξαρτάται άμεσα από τη σταθερά της εξίσωσης Langmuir (K_L) η οποία αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή.

Όταν η ρόφηση χαρακτηρίζεται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (ιοντοεναλλαγή), τα μεταλλικά ιόντα με την μικρότερη ιοντική ακτίνα δεσμεύονται με ισχυρότερους δεσμούς στην επιφάνεια του προσροφητή. Οι ιοντικές ιδιότητες των μετάλλων συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 2.2: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων

Ιόν	Ιοντική ακτίνα (Å)	Ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα (Å)	Δυναμικό ιονισμού	Ενθαλπία ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ηλεκτραρνητικότητα Pauling
Zn ²⁺	0.74	4.30	2.70	-494.8	-484.6	1.65
Ni ²⁺	0.69	4.04	3.17	-509.7	-494.2	1.91
Cu ²⁺	0.82	4.19	1.9	-507.8	-498.7	1.90
Cd ²⁺	0.95	4.26	2.8	-431.6	-419.2	1.69
Pb ²⁺	1.32	4.01	1.65	-432	-354	2.33
Cr ³⁺	0.65	4.61	4.62	-1470.1	-1047	1.66
Na ⁺	0.95	7.9	1.05	-100.7	-202	0.93
K ⁺	1.33	5.32	0.75	-80.8	-184	0.82
Ca ²⁺	0.99	9.6	1.01	-394	-588	1.00
Mg ²⁺	0.71	10.8	1.54	-459	-662	1.31

Μια άλλη σημαντική ιοντική ιδιότητα που επηρεάζει την δέσμευση ενός μετάλλου είναι η ηλεκτραρνητικότητα η οποία εκφράζει την τάση του ατόμου να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Τα ιόντα με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα δεσμεύονται με ισχυρότερους δεσμούς στην επιφάνεια ενός στερεού. Το δυναμικό ιονισμού σχετίζεται με την ισχυρότερη έλξη των ιόντων στον προσροφητή στις θέσεις που εμφανίζουν υψηλή πυκνότητα φορτίου (Mohan et al., 2006). Η ενέργεια ενυδάτωσης ενός κατιόντος είναι υπεύθυνη για την αποβολή μορίων νερού που το περιβάλλουν καθώς αυτό διαχέεται στο στερεό. Το ιόν με τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης μπορεί να απελευθερωθεί πιο εύκολα και γρήγορα από τα μόρια νερού που το περιβάλλουν.

2.6.3 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ενός μετάλλου στην απόδοση της προσρόφησης αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών εργασιών. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από παραμέτρους όπως η διαθεσιμότητα των ενεργών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητή και η ικανότητα των ομάδων αυτών να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα, κυρίως στις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων ενός μετάλλου, στις πλείστες των περιπτώσεων, οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά

μονάδα μάζας στερεού (προσοροφητική ικανότητα εκφρασμένη σε mg/g) και σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου. Σε ένα διάλυμα μετάλλου υψηλής αρχικής συγκέντρωσης, ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης είναι μεγάλος δεδομένου ότι περισσότερα ιόντα είναι διαθέσιμα για προσρόφηση σε δεδομένη μάζα του προσροφητή. Σαν αποτέλεσμα, η ποσοστιαία προσρόφηση μειώνεται λόγω του σταδιακού κορεσμού των ενεργών θέσεων ωστόσο η προσροφούμενη ποσότητα του μετάλλου ανά μονάδα μάζας στερεού αυξάνεται. Όταν στο στερεό επέλθει κορεσμός, η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου δεν οδηγεί σε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας στερεού. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητή, η οποία εκφράζει τη μέγιστη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων για την οποία επέρχεται πλήρης κορεσμός, αποτελεί σημαντική παράμετρο για την επιλογή ενός κατάλληλου μέσου προσρόφησης. Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους του υγρού οριακού στρώματος (film thickness) το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού σωματιδίου. Κατά συνέπεια, σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, η αντίσταση στη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος αυξάνεται με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια του στερεού (Moussavi & Khosravi, 2010).

Επιπλέον, ο βαθμός κατακρήμνισης ενός μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωσή του. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων, ο μηχανισμός προσρόφησης που επικρατεί αφορά στη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων στην επιφάνεια του προσροφητή ο οποίος χαρακτηρίζεται από μικρό βαθμό κάλυψης. Σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων, ουσίες και συσσωματώματα επικάθονται στην επιφάνεια ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπου έχει επέλθει κορεσμός των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης, ο κυρίαρχος μηχανισμός αφορά στην επιφανειακή κατακρήμνιση.

2.6.4 Συγκέντρωση προσροφητή

Δεδομένου ότι η προσρόφηση αποτελεί κυρίως μια επιφανειακή διεργασία, η διαθέσιμη επιφάνεια του προσροφητή η οποία συνδέεται άμεσα με την συγκέντρωσή του επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή της. Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός προσροφητή οδηγεί σε αύξηση της ενεργής επιφάνειας και κατ'επέκταση σε περισσότερες διαθέσιμες ενεργές θέσεις διασύνδεσης του στερεού με το μέταλλο για την διεργασία της προσρόφησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δεσμεύεται μεγαλύτερη ποσότητα μεταλλικών ιόντων οδηγώντας σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού μειώνεται, γεγονός που καθιστά τη διεργασία λιγότερο αποτελεσματική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, τα διαθέσιμα ιόντα του μετάλλου μπορεί να είναι ανεπαρκή για την πλήρη κάλυψη των ελεύθερων θέσεων πρόσδεσης, με αποτέλεσμα ένα μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο χωρίς να έχει φτάσει στο σημείο κορεσμού και συνεπώς η πρόσληψη του μετάλλου να είναι μικρή ανά μονάδα μάζας στερεού. Επιπλέον, οι θέσεις πρόσδεσης λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του προσροφητή παρεμβάλλονται λόγω των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων σχηματίζοντας μεταξύ τους συσσωματώματα (Ramesh et al, 2007; Gadd et al., 1988). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση του προσροφητή ως προς τα ιόντα μετάλλων γεγονός που οφείλεται στη μείωση της συνολικής ενεργής επιφάνειάς του.

Αντίθετα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, για τις ίδιες τιμές όγκου και συγκέντρωσης υγρής φάσης, λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των μεταλλικών ιόντων η συγκέντρωση ιόντων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων. Ωστόσο, η ποσοστιαία απομάκρυνση είναι μικρότερη καθώς οι θέσεις πρόσδεσης είναι ανεπαρκείς για την προσρόφηση των ιόντων.

Τα λιγνοκυτταρινούχα πορώδη υλικά, λόγω της μεγάλης ενεργής επιφάνειας, επιτρέπουν σε μεγάλο όγκο υδατικών διαλυμάτων να εισέλθει στα κυτταρικά τοιχώματα. Η προσροφητική ικανότητα ενός τέτοιου υλικού δεν εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του. Τα εν λόγω υλικά χακτηρίζονται από υψηλή διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης η οποία κατόπιν μηχανικής κατεργασίας (π.χ. άλεση) αυξάνεται σε μικρό βαθμό (Rowell, 2006).

2.6.5 Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν εστιάσει στη μελέτη της προσρόφησης σε μονοσυστατικά συστήματα ενώ η μελέτη της προσρόφησης σε ανταγωνιστικό περιβάλλον (πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων) λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών ιόντων είναι αρκετά περιορισμένη. Ωστόσο, η μελέτη της συμπεριφοράς ενός προσροφητή σε μονοσυστατικά διαλύματα ενός μετάλλου δεν είναι απόλυτα αντιπροσωπευτική, καθώς η απόδοσή του διαφοροποιείται σημαντικά όταν εφαρμοστεί στην εκροή μιας βιομηχανικής μονάδας (πολυσυστατικό διάλυμα).

Η απόδοση ενός προσροφητή δεν εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητές του (πορώδης δομή, ειδική επιφάνεια, ενεργές ομάδες κλπ.) και τις φυσικοχημικές παραμέτρους του διαλύματος, αλλά κυρίως από τη σύστασή του και συγκεκριμένα τη συγκέντρωση και το είδος των ανταγωνιστικών ιόντων (ανιόντων και κατιόντων), την εκλεκτικότητα και τη συγγένεια του προσροφητή ως προς αυτά. Σε ένα πολυσυστατικό διάλυμα η προσρόφηση γίνεται ανταγωνιστική καθώς τα ιόντα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των διαθέσιμων ενεργών θέσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του προσροφητή για τη δέσμευση ενός μετάλλου από πολυσυστατικό διάλυμα σε σχέση με αυτή που παρουσιάζει σε ένα μονοσυστατικό διάλυμα. Η ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται με τη διεργασία της προσρόφησης σε ένα μονοσυστατικό διάλυμα υπολογίζεται από τους ερευνητές ότι είναι διπλάσια από αυτή που επιτυγχάνεται σε ένα πολυσυστατικό διάλυμα (ανταγωνιστική προσρόφηση) (Denizli, 2000).

Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης ενός προσροφητή για τη δέσμευση ενός μετάλλου εξαρτάται κυρίως από την εκλεκτικότητα και τη συγγένεια του προσροφητή ως προς κάθε ανταγωνιστικό ιόν, τη συγκέντρωση και τις ιοντικές ιδιότητες του μετάλλου. Η σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων εξαρτάται από το δυναμικό ιονισμού, την ηλεκτραρνητικότητα και τον βαθμό ενυδάτωσής τους (McBride, 1989). Ορισμένες μελέτες βασίζονται στη διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας των μετάλλων για να ερμηνεύσουν την εκλεκτικότητα των προσροφητών ως προς αυτά. Συγκεκριμένα, οι Mohan et al. (2006) απέδωσαν τη διαφορά της προσροφητικής ικανότητας της λιγνίνης σε ιόντα Cu και Cd στην ενυδατωμένη ακτίνα, την ιοντική ακτίνα και την ηλεκτραρνητικότητα. Η ιοντική ακτίνα χρησιμοποιείται κυρίως σε μελέτες βιορόφησης για την ερμηνεία της σειράς εκλεκτικότητας ορισμένων μεταλλικών ιόντων. Παρόλα αυτά, στη μελέτη των T. Derçi et al. (2012) ο παράγοντας αυτός δεν συσχετίζεται με τη σειρά εκλεκτικότητας του ενεργού άνθρακα ως προς τα ιόντα Pb(II) και Zn(II).

Σε πολυσυστατικά διαλύματα, μέταλλα όπως ο Zn επηρεάζονται περισσότερο από τον Pb, λόγω της μεγαλύτερης συγγένειας και αλληλεπίδρασης των ιόντων Pb με τον προσροφητή τα οποία καταλαμβάνουν τον μεγαλύτερο αριθμό θέσεων προσρόφησης (T. Derçi et al., 2012; Zhang, 2011; Lv et al., 2005). Σύμφωνα με τους Minceva et al. (2008), η ενθαλπία ενυδάτωσης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην ερμηνεία της σειράς εκλεκτικότητας των μεταλλικών ιόντων σε έναν προσροφητή. Έτσι λοιπόν, στη μελέτη των Derçi et al. (2012), ο Pb λόγω της μεγάλης ιοντικής ακτίνας και του μεγαλύτερου ατομικού αριθμού σε σχέση με τον Zn, έχει μεγαλύτερη ενθαλπία ενυδάτωσης με αποτέλεσμα να εμφανίζει μεγαλύτερη προσβασιμότητα στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.

Οι Lu & Xu (2009) απέδωσαν τη σειρά εκλεκτικότητας διαφορετικών τύπων χύματος ως προς τα μέταλλα πολυσυστατικού διαλύματος, στους συντελεστές κατανομής (k_d) οι οποίοι εκφράζουν την κινητικότητα των ιόντων στο διάλυμα ακολουθώντας δύο διαφορετικές σειρές Pb>Cu>Zn>Cd και Pb>Cu>Cd>Zn. Ο υψηλός συντελεστής κανανομής ενός μετάλλου υποδηλώνει τη δημιουργία ισχυρών δεσμών με την επιφάνεια του προσροφητή. Επιπλέον, σε υλικά κυτταρινούχας δομής με βασικές λειτουργικές ομάδες τα καρβοξυλικά ανιόντα ($-COO^-$), οι σταθερές σχηματισμού συμπλόκων των δισθενών μεταλλικών ιόντων ακολουθούν την εξής σειρά: Pb>Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Ca>Mg (Bunting & Thong, 1970).

Στις περισσότερες μελέτες η σειρά εκλεκτικότητας των μεταλλικών ιόντων βάσει του συντελεστή κατανομής είναι Zn>Cd>Ni. Παρά το γεγονός ότι η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων υφίσταται συνήθως μείωση στα πολυσυστατικά σε σχέση με τα μονοσυστατικά διαλύματα, ωστόσο η σειρά προσρόφησης μπορεί να παραμένει ίδια. Οι Antoniadis et al. (2007) βρήκαν ότι ο συντελεστής κατανομής των μετάλλων σε χύμα τροποποιημένο με ιλύ τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά Zn>Cd>Ni. Επιπλέον, σε διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων δεν είναι σημαντική (Antoniadis et al., 2007; Saha et al., 2002).

2.6.6 Ιοντική ισχύς διαλύματος και σύσταση υγρής φάσης

Η απόδοση μιας διεργασίας όπως η προσρόφηση επηρεάζεται σημαντικά από το μέσο στο οποίο λαμβάνει χώρα. Στην πλειοψηφία των μελετών, η προσρόφηση σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά διενεργείται σε υδατικά διαλύματα εμπλουτισμένα με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων. Η προσροφητική χωρητικότητα ενός υλικού σε υδατικό περιβάλλον δεν είναι αντιπροσωπευτική καθώς η συμπεριφορά του παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, όταν εφαρμόζεται σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων διαφορετικής ιοντικής ισχύος λόγω της σύνθετης χημικής τους σύστασης. Επιπλέον, η εξέταση της απόδοσης του προσροφητή για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μετέπειτα εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Ο βαθμός που επιδρά η σύσταση της υγρής φάσης και η ιοντική ισχύς στη διεργασία της προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Η ιοντική ισχύς εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα ενός διαλύματος και αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Στα υγρά απόβλητα εκτός από τα συνήθη βαρέα μέταλλα περιέχονται και άλλα ανταγωνιστικά κατιόντα όπως το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^+ , τα οποία καθορίζουν την ιοντική ισχύ του διαλύματος, και ορισμένα ανιόντα τα οποία έχουν την τάση να παρεμποδίζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων Na στα υγρά απόβλητα οδηγεί σε αύξηση της ιοντικής ισχύος. Η επίδραση των ιόντων Na είναι σημαντική καθώς ανταγωνίζονται με ιόντα όπως ο Zn και το Ni τα οποία συγκρατούνται με ασθενείς δεσμούς.

Ωστόσο, τα ιόντα που δεσμεύονται με ισχυρούς δεσμούς στις θέσεις προσρόφησης δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος (Stumm & Morgan, 1996). Τα ιόντα Na δεν δεσμεύεται στον προσροφητή με ομοιοπολικούς δεσμούς και συνεπώς δεν ανταγωνίζονται άμεσα τα ιόντα βαρέων μετάλλων για τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Παρ'όλα αυτά υπάρχει ανταγωνισμός για τη δημιουργία δεσμών ηλεκτροστατικής φύσεως με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή.

Σε υψηλές τιμές pH, οι αποπρωτονιομένες λειτουργικές ομάδες του προσροφητή είναι αρνητικά φορτισμένες με αποτέλεσμα να έλκουν ηλεκτροστατικά τα μεταλλικά κατιόντα. Στα υγρά απόβλητα, λόγω της συνύπαρξης μίγματος αλάτων, η ιοντική ισχύς είναι υψηλή. Στην περίπτωση αυτή, οι θέσεις προσρόφησης περιβάλλονται από τα αντισταθμιστικά ιόντα του ηλεκτρολύτη (αντίθετου φορτίου-counter ions) χάνοντας μερικώς το φορτίο τους με αποτέλεσμα την εξασθένηση της δημιουργίας δεσμών μέσω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η εξασθένηση συνεπάγεται αδρανοποίηση του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής μεταξύ των βαρέων μετάλλων και του προσροφητή.

Η μεταβολή της ιοντικής ισχύος επηρεάζει την προσρόφηση των ιόντων με τους ακόλουθους τρόπους: (i) μεταβάλλοντας το διεπιφανειακό δυναμικό και συνεπώς τη δραστηριότητα των ιόντων του ηλεκτρολύτη, (ii) επηρεάζοντας την ανταγωνιστικότητα μεταξύ των ιόντων του ηλεκτρολύτη και των διαθέσιμων προς ρόφηση ιόντων για τις ελεύθερες θέσεις πρόσδεσης, (iii) δημιουργώντας ζεύγη ιόντων ή χηλικές/σύμπλοκες ενώσεις (Chen, 1996).

Επίσης το οργανικό φορτίο των αποβλήτων έχει επίδραση στη δέσμευση των ιόντων καθώς αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες μπορούν να καθιζάνουν. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα μειώνεται σημαντικά.

Τα ιόντα με μεγαλύτερο φορτίο επιβαρύνουν σε μεγάλο βαθμό την ιοντική ισχύ λόγω των εντονότερων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται. Τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος όταν έλθουν σε επαφή με την επιφάνεια του προσροφητή, δεσμεύονται περιβαλλόμενα από μια ηλεκτρική διπλοστοιβάδα λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος λόγω της συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και της μείωσης των δυνάμεων άπωσης (Phillips et al., 2004; Xu & Zhao, 2005).

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων του ηλεκτρολύτη και των βαρέων μετάλλων, τη μεταβολή στο pH του διαλύματος, τις αλλαγές στη δραστηριότητα των μετάλλων και στο διεπιφανειακό δυναμικό ή στις αλλαγές των ιδιοτήτων της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της ιοντικής ισχύος οδηγεί σε μείωση της απόδοσης των διεργασιών της ρόφησης και της ιοντοεναλλαγής ενός συστήματος (Greene et al., 1987; Ramelow et al., 1992). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μειωμένη δραστηριότητα των μετάλλων της υγρής φάσης, στην αλλαγή του επιφανειακού φορτίου του προσροφητή και στον αυξημένο ανταγωνισμό των ιόντων του ηλεκτρολύτη (Zhou & Haynes, 2010).

Η μείωση της δραστηριότητας των μεταλλικών κατιόντων κατά την αύξηση της ιοντικής ισχύος ενός διαλύματος, αναφορικά με την δημιουργία χημικών δεσμών στην επιφάνεια του προσροφητή, αποδίδεται επίσης στις σύμπλοκες ενώσεις που δημιουργούν με τα ανιόντα του διαλύματος στα οποία συνήθως περιλαμβάνονται τα SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- . Κατά συνέπεια, η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση μειώνεται όπως επίσης και η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού.

Επιπρόσθετα, η παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών (ligands) στα υγρά απόβλητα και σε άλλα υδάτινα συστήματα επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά του προσροφητή, καθώς επιδρά τόσο στην απομάκρυνση του μετάλλου, όσο και στις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητή (Doula & Ioannou, 2003). Η απόδοση του προσροφητή είναι συνήθως μικρότερη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στους εξής παράγοντες: (i) στην παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών που δεσμεύονται από τον προσροφητή καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις προσρόφησης, (ii) στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, όπως είναι το Ca^{2+} , το K^+ , το Mg^{2+} , η NH_4^+ κ.ά. για τα οποία τα μέσα προσρόφησης παρουσιάζουν σημαντική εκλεκτικότητα. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν έναν αριθμό ενεργών θέσεων προσρόφησης (Langella et al., 2000). Οι υποκαταστάτες λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς τα βαρέα μέταλλα για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης καθώς δημιουργούν σύμπλοκα τα οποία δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή. Στα υγρά απόβλητα, η δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών/ανόργανων υποκαταστατών καθώς και των συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των αιωρούμενων στερεών και κolloειδών σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης για προσρόφηση και συνεπώς τη μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Παρ'όλα αυτά, ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ του μετάλλου και ουσιών των υγρών αποβλήτων συνήθως συμβάλλει στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή η δημιουργία διαλυτών συμπλόκων θεωρείται ανταγωνιστική της δημιουργίας επιφανειακών συμπλόκων με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μειώνεται (Karvelas et al., 2003).

2.7 Μοντέλα κινητικών και ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης

2.7.1 Ισόθερμες ισορροπίας

Ως ισόθερμη ρόφησης ορίζεται η εξίσωση ή η καμπύλη που συνδέει τη συγκέντρωση της ουσίας που έχει ροφηθεί στη στερεά φάση με τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα, όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Η ισορροπία της διεργασίας προσρόφησης συνήθως περιγράφεται από ένα μοντέλο ισόθερμων (εμπειρικό, μηχανιστικό), οι παράμετροι του οποίου εκφράζουν τις ιδιότητες της επιφάνειας και τη συγγένεια (affinity) του μέσου προσρόφησης σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Η ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας εκφράζει το μηχανισμό ρόφησης και είναι απαραίτητη για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος ρόφησης (Ho et al., 2002). Η ισόθερμη προσρόφησης εξάγεται όταν η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο προσροφητικό υλικό είναι ίση με αυτή που εκροφάται. Η απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης μπορεί να γίνει σε διάγραμμα όπου δίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου σε ισορροπία στην υγρή φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου σε ισορροπία στη στερεά φάση. Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιείται εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (D-R). Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται στις γραμμικές μορφές των εξισώσεων.

Στην παρούσα διατριβή οι ισόθερμες εξάγονται μεταβάλλοντας την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, διατηρώντας σταθερές άλλες κρίσιμες παραμέτρους του συστήματος, όπως το pH, η θερμοκρασία, η ιοντική ισχύς του διαλύματος καθώς και την αναλογία της μάζας προσροφητή προς τον όγκο του διαλύματος. Τα

πειράματα ισόθερμων προσρόφησης στοχεύουν στην αξιολόγηση της απόδοσης των δύο ειδών χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) ως προς τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων καθώς και στον προσδιορισμό της εκλεκτικότητάς τους ως προς τα μεταλλικά ιόντα.

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους των ισόθερμων ισορροπίας αποτελεί το pH. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης το pH της υγρής φάσης τείνει να μεταβληθεί λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Αυτό οφείλεται στη σύσταση του προσροφητή και τον μηχανισμό δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων στον προσροφητή. Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν ότι το pH πρέπει να ελέγχεται κατά τη διάρκεια όλης της διεργασίας έως ότου να επέλθει η ισορροπία, ενώ σε άλλες μελέτες γίνεται χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων διατηρώντας τη τιμή του pH σταθερή. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιείται συνεχής έλεγχος και ρύθμιση του pH καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης.

2.7.1.1 Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές μελέτες για την ποσοτικοποίηση και τη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών. Η εξίσωση βασίζεται στις εξής παραδοχές: μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογενής επιφάνεια του προσροφητή όπου όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι ομοιογενείς, πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες. Επιπλέον, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που προσροφώνται σε γειτονικές θέσεις προσρόφησης στο στερεό, ενώ όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί προσρόφηση άλλων ιόντων στην ίδια θέση. Η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό πλήρωσης των ενεργών θέσεων προσρόφησης (Febrianto et al., 2009).

Η εξίσωση Langmuir μεταπίπτει σε γραμμική μορφή σε χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων η οποία εκφράζεται από τη σχέση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.2)$$

Η μη γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης είναι:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

όπου q_m είναι η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό – μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (mg/g), q_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία (mg/g), C_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία (mg/l), K_L είναι η σταθερά της εξίσωσης Langmuir (l/mg) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Οι παράμετροι q_m και K_L της εξίσωσης (2.2) προσδιορίζονται από το διάγραμμα C_e/q_e συναρτήσεως του C_e . Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης, ενώ η παράμετρος K_L σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης. Η παράμετρος q_m προσδιορίζεται από την κλίση της γραμμικής εξίσωσης ενώ K_L από την τετμημένη επί της αρχής (vertical intercept).

Υψηλό q_m και απότομη αρχική κλίση ισόθερμης (υψηλό K_L) χαρακτηρίζουν ένα προσροφητικό υλικό ως αποδοτικό (Vijayaraghavan & Yun, 2008; Kratochvil & Volesky, 1998).

Η αδιάστατη σταθερά R_L της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.4)$$

Ανάλογα με τις τιμές της παραμέτρου R_L η ισόθερμη μπορεί να χαρακτηριστεί ως γραμμική ($R_L=1$), μη ευνοϊκή ($R_L>1$), ευνοϊκή ($0<R_L<1$) και μη αντιστρεπτή ($R_L=0$).

2.7.1.2 Freundlich

Το μοντέλο Freundlich είναι εμπειρικό και χρησιμοποιείται για να περιγράψει την πολυστρωματική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες (Freundlich, 1906). Το μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχει άνιση κατανομή της ενέργειας (Freundlich, 1926) μεταξύ των θέσεων προσρόφησης η οποία φθίνει εκθετικά (Ho et al., 2002). Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων προσρόφησης, δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα από την εξίσωση Langmuir. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_w = K_F C_e^n \quad (2.5)$$

η γραμμική μορφή της οποίας είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

όπου, K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$) και n οι παράμετροι της εξίσωσης Freundlich. Η παράμετρος K_F δίνει μία ένδειξη της σχετικής προσροφητικής ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Park et al., 2010; Davis et al., 2003), ενώ η σταθερά n αποτελεί μέτρο της συγγένειας (affinity) μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Υψηλές τιμές της σταθεράς n υποδηλώνουν ευνοϊκή φυσική προσρόφηση καθώς και τη δημιουργία ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης. Οι παράμετροι της εξίσωσης (2.6) προσδιορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ με το $\ln C_e$.

2.7.1.3 Dubinin – Radushkevich

Η εξίσωση Dubinin – Radushkevich (D-R) είναι πιο γενική από αυτή του Langmuir, καθότι δεν θεωρεί ομοιογενή επιφάνεια ούτε σταθερή ενέργεια προσρόφησης (Shah et al., 2009; Malik et al., 2005; Dubinin & Radushkevich, 1947).

Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.7)$$

η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.9)$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T είναι η θερμοκρασία (K), C_e η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση στην ισορροπία (g ουσίας/g διαλύματος), ε είναι το δυναμικό προσρόφησης (sorption potential) του Polanyi ($J \text{ mol}^{-1}$), η σταθερά β σχετίζεται με τη μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ανά mol προσροφημένης ουσίας καθώς αυτή μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια της στερεής φάσης.

Η μέση ενέργεια E ($J \text{ mol}^{-1}$) υπολογίζεται από τη σχέση (Hasany & Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.10)$$

Οι παράμετροι β και q_m της εξίσωσης 2.8 προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη της εξίσωσης του διαγράμματος $\ln q_e$ και ε .

Μέσα από την εφαρμογή της εξίσωσης του μοντέλου D-R μπορεί να προσδιοριστεί η διεργασία απομάκρυνσης των ιόντων από τη στερεή φάση και συγκεκριμένα η φύση της προσρόφησης (φυσική/χημική) ή αν λαμβάνει χώρα ιοντοεναλλαγή.

Συγκεκριμένα, για τιμές μέσης ελεύθερης ενέργειας E (mean free energy) $8 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή (Miretzky et al., 2010; Ho et al., 2002; Argun et al, 2007), ενώ σύμφωνα με ορισμένες μελέτες ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η χημειορόφηση (Ho et al., 2002). Αντίθετα, όταν η μέση ελεύθερη ενέργεια E έχει τιμή μικρότερη από 8 kJ/mol , τότε τα ιόντα δεσμεύονται μέσω της φυσικής προσρόφησης (Hasany et al., 1996).

Η χαρακτηριστική καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης D-R σχετίζεται με τη δομή του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η προσέγγιση του Polanyi για την προσρόφηση υποθέτει σταθερό όγκο θέσεων προσρόφησης κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή και την ύπαρξη δυναμικού προσρόφησης σε αυτές τις θέσεις. Οι θέσεις προσρόφησης που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του στερεού χαρακτηρίζονται από ίδιο δυναμικό προσρόφησης. Το τελευταίο εξαρτάται από το είδος του προσροφητή και του μετάλλου (Miretzky et al., 2010).

2.7.2 Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης (προσρόφησης-εκρόφησης)

Η απόδοση μιας διεργασίας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την κινητική του φαινομένου και συγκεκριμένα από τον ρυθμό αυτού. Σε ένα σύστημα προσρόφησης ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο αποτελεί ο ρυθμός δέσμευσης του εκάστοτε ρυπαντή στην

επιφάνεια του στερεού. Ο σχεδιασμός ενός συστήματος, ιδιαίτερα οι διαστάσεις ενός αντιδραστήρα, και ο χρόνος επαφής μεταξύ του μετάλλου στην υγρή φάση και του στερεού εξαρτώνται άμεσα από την κινητική του φαινομένου που λαμβάνει χώρα (Ho et al., 2002; Yusof et al., 2010).

Η κινητική της προσρόφησης και οι παράμετροι αυτής όπως ο ρυθμός προσρόφησης του μετάλλου και ο χρόνος ισορροπίας, θεωρούνται απαραίτητα στοιχεία για την επιλογή των βέλτιστων λειτουργικών συνθηκών μιας βιομηχανικής εφαρμογής (Yusof et al., 2010). Επιπλέον, η μελέτη της κινητικής μπορεί να υποδείξει το μηχανισμό της προσρόφησης η οποία περιλαμβάνει διάχυση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή ή/και χημική αντίδραση. Τα εξεταζόμενα μοντέλα κινητικής είναι η εξίσωση πρώτης τάξης και η δεύτερης τάξης. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για την εξέταση της κινητικής της προσρόφησης, καθότι αποτελούν απλά μοντέλα και η εφαρμογή τους είναι απλή χωρίς να απαιτεί τη χρήση πολύπλοκων υπολογιστικών εργαλείων. Η εξέταση της προσαρμογής της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιείται με την επιλογή κατάλληλης μεθόδου. Συνήθως, για την επίλυση των γραμμικών μορφών των εξισώσεων χρησιμοποιείται η μέθοδος της γραμμικής παλινδρόμησης.

Η εξίσωση Lagergren πρώτης τάξης αποτελεί την παλαιότερη εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας που προσροφάται στο στερεό. Η διαφορική της μορφή εκφράζεται από την σχέση (Ho, 2004; Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.11)$$

όπου q_e (mg/g) η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση στην ισορροπία, q_t (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό σε χρόνο t , k_1 (min^{-1}) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης πρώτης τάξης.

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.11 για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t=t$ καταλήγει στην ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.12)$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης 2.12 είναι:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.13)$$

Οι παράμετροι k_1 και q_e προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t .

Η σταθερά k_1 εκφράζει το ρύθμο προσρόφησης δηλαδή πόσο γρήγορα φτάνει στο σύστημα σε ισορροπία. Οι αυξημένες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Σε ένα μεγάλο πλήθος ερευνών η εξίσωση πρώτης τάξης δεν φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα καθ'όλη τη χρονική διάρκεια του φαινομένου (Aksu & Kabasakal, 2004; Ho & McKay 1999).

Η εξίσωση πρώτης τάξης που περιγράφει την εκρόφηση των μετάλλων από το προσροφητικό μέσο είναι η ακόλουθη:

$$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad (2.14)$$

όπου q_{0d} (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση κατά την έναρξη της εκρόφησης τη χρονική στιγμή $t=0$ (min), q_{td} (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση σε χρόνο t , q_{ed} (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία μετά την ολοκλήρωση της εκρόφησης, k_{1d} (min^{-1}) είναι ο ρυθμός της εκρόφησης.

Για τον σαφή καθορισμό των διεργασιών προσρόφησης/εκρόφησης, σημειώνεται ότι στη μελέτη της εκρόφησης οι συγκεντρώσεις του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία και σε χρόνο t εκφράζονται με τα σύμβολα q_{ed} και q_{td} αντίστοιχα, ενώ στα πειράματα προσρόφησης τα αντίστοιχα σύμβολα είναι q_e και q_t .

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης δεύτερης τάξης που περιγράφει την προσρόφηση είναι η ακόλουθη (Ho & McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.15)$$

Από την παραπάνω εξίσωση (2.15) με ολοκλήρωση για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t=t$ προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.16)$$

Η γραμμική μορφή της είναι η εξής:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.17)$$

όπου k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Οι σταθερές q_e και k_2 της εξίσωσης (2.17) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος t/q_t συναρτήσεως του χρόνου t . Η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει διεργασίες όπου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός της χημικής ρόφησης (chemisorption) η οποία συνδέεται με τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών και την ανταλλαγή ιόντων (Wang & Sun, 2007).

Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h_0) υπολογίζεται από τις τιμές των παραμέτρων k_2 και q_e που προκύπτουν από την εξίσωση της κινητικής δεύτερης τάξης σύμφωνα με τη σχέση:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (2.18)$$

Η εξίσωση δεύτερης τάξης που περιγράφει την εκρόφηση των μετάλλων από το προσροφητικό μέσο είναι η ακόλουθη:

$$q_{td} = q_d + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d} - t} \quad (2.19)$$

όπου k_{2d} ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι ο ρυθμός εκρόφησης των μεταλλικών ιόντων από το προσροφητικό μέσο.

2.7.3 Εξίσωση διάχυσης

Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στη στερεή φάση πραγματοποιείται λόγω διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης. Η μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή στη στερεή φάση είναι μια πολύπλοκη διεργασία, στην οποία αρχικά τα ιόντα διαπερνούν το υγρό οριακό στρώμα που περικλείει τα σωματίδια του στερεού, στη συνέχεια κατευθύνονται προς την επιφάνεια όπου κάποιο ποσοστό αυτών προσροφάται στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων ενώ ένα μικρότερο ποσοστό δεσμεύεται στο εσωτερικό τους.

Συγκεκριμένα, η προσρόφηση ενός ρυπαντή σε ένα στερεό περιλαμβάνει τα ακόλουθα συνεχή στάδια (Hubbe et al., 2007):

1. Μεταφορά του μεταλλικού ιόντος από το διάλυμα στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού (bulk solution transport).
2. Διάχυση του ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια στερεού (boundary layer diffusion) στην επιφάνεια του στερεού.
3. Ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion) του ιόντος στην επιφάνεια (surface diffusion) και στο εσωτερικό (pore diffusion) των πόρων του σωματιδίου.
4. Προσρόφηση του ιόντος σε ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του στερεού. Το στάδιο αυτό θεωρείται αντίδραση ισοροπίας.

Ο ρυθμός της διεργασίας ελέγχεται από το πιο αργό στάδιο (rate-controlling step). Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, τα στάδια που ορίζουν συνήθως τη διεργασία είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση (στάδιο 3) και η διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (στάδιο 2).

Για την εύρεση του μηχανισμού διάχυσης χρησιμοποιείται η εξίσωση του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης των Weber-Morris (Weber & Morris, 1963):

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (2.20)$$

όπου k_{id} είναι η σταθερά που εκφράζει το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης και προσδιορίζεται από την κλίση του διαγράμματος q_t συναρτήσεως του $t^{1/2}$. Η σταθερά C αποτελεί ένδειξη του πάχους οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του μέσου προσρόφησης. Όταν η τιμή της σταθεράς C είναι μηδέν, η ευθεία του διαγράμματος q_t με το $t^{1/2}$ περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε ο ρυθμός προσρόφησης ορίζεται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση η οποία αποτελεί το μοναδικό ελέγχον στάδιο της διεργασίας.

Οι θετικές τιμές της σταθεράς C υποδηλώνουν τη συνεισφορά της διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στη διεργασία προσρόφησης (Hameed, 2009). Σε αρκετές ερευνητικές μελέτες προσρόφησης ιόντων Pb, Zn και ιόντων CN⁻ (Moussavi & Khosravi, 2010; Derci, 2012), ο ρυθμός ενδοσωματιδιακής διάχυσης k_{id} αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων αποκαλύπτοντας τη μειωμένη διάχυση των ιόντων στους πόρους του στερεού. Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση του πάχους οριακού στρώματος και επομένως σε μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού (Sze & McKay, 2010). Συνεπώς, σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων η διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος έχει σημαντικότερη επίδραση (Kalavathy et al., 2005; Kannan & Sundaram, 2001).

Η ύπαρξη στο διάγραμμα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης δύο ή περισσότερων γραμμικών περιοχών οφείλεται σε δύο ή περισσότερα στάδια διάχυσης τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης (Wang & Li, 2009; Hameed, 2009). Η πρώτη γραμμική περιοχή αποδίδεται στη μεταφορά μάζας στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού λόγω διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, ενώ οι υπόλοιπες περιοχές αποδίδονται στη διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του προσροφητικού υλικού. Μέσα στα στερεά σωματίδια και διαμέσου του προσκολλημένου στρώματος υγρού η μεταφορά μάζας μπορεί να γίνει αποκλειστικά με διάχυση (diffusion). Το πάχος του υγρού οριακού στρώματος είναι συνήθως της τάξης των 10^{-3} έως 10^{-2} cm, και μειώνεται όσο ισχυρότερη είναι ανάδευση. Η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα μπορεί να είναι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας όταν ισχύουν τα ακόλουθα: (i) χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης, (ii) μικρά σωματίδια στερεού, (iii) αραιό διάλυμα και (iv) μεγάλη συγκέντρωση ιόντων προς εναλλαγή στον προσροφητή (Inglezakis & Roulouros, 2006; Mohan et al., 2006).

2.7.4 Ανάλυση σφάλματος στα πειράματα ισορροπίας και κινητικής

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις των ισόθερμων και κινητικής ελέγχεται με τον προσδιορισμό του στατιστικού σφάλματος χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{(q_{e,expi} - q_{e,mod.i})^2}{q_{e,mod.i}} \right) \quad (2.21)$$

όπου $q_{e,expi}$ (mg/g) και $q_{e,mod.i}$ (mg/g) είναι οι πειραματικές και οι προβλεπόμενες από τις εξισώσεις των ισόθερμων και κινητικών αντίστοιχα συγκεντρώσεις των μεταλλικών κατιόντων που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού στην ισορροπία και N είναι ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων. Το χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων ισορροπίας και κινητικών. Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για την επαλήθευση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων εκρόφησης στις εξισώσεις ισορροπίας (όπου $q_e = q_{ed}$).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1 Μεθοδολογία

Βασικός ερευνητικός στόχος της διατριβής είναι η διερεύνηση της εφαρμογής δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας προερχόμενη από χρησιμοποιημένο χαρτί εφημερίδας (παλαιόχαρτο) ως μέσο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Πρωταρχικό στάδιο για την επίτευξη αυτού του στόχου αποτελεί ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη και η εφαρμογή ενός κατάλληλου προσροφητικού μέσου το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και υψηλή απόδοση ως προς τη δέσμευση βαρέων μετάλλων.

Τόσο η παρασκευή του μελετούμενου μέσου προσρόφησης (μηχανική κατεργασία) όσο και η χημική μέθοδος τροποποίησης πραγματοποιούνται με στόχο την ελαχιστοποίηση της χρήσης χημικών αντιδραστηρίων και κατά συνέπεια του συνολικού κόστους παρασκευής και εφαρμογής. Η επιλογή του χαρτιού εφημερίδας (δημοσιογραφικό χαρτί) ως πρώτη ύλη για την προετοιμασία του μέσου προσρόφησης βασίζεται στα ακόλουθα κριτήρια: (i) το χαμηλό κόστος παραγωγής της μηχανικής χαρτόμαζας, (ii) το υψηλό ποσοστό κλάσματος του χαρτιού εφημερίδας στη συνολική σύσταση των αστικών στερεών απορριμμάτων (18%), (iii) το υψηλό ποσοστό μικροϊνιδίων της μηχανικής χαρτόμαζας σε σχέση με την χημική χαρτόμαζα το οποίο συνδέεται με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο αριθμό διαθέσιμων λειτουργικών ομάδων προσρόφησης, (iv) το υψηλό αρνητικό φορτίο επιφάνειας των ινών μηχανικής χαρτόμαζας (Susilo et al., 2005). Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό συνολικό κόστος της διεργασίας απομελάνωσης (ενεργειακό κόστος, κατανάλωση νερού, κόστος χημικών αντιδραστηρίων) καθώς και τις περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις λόγω της δημιουργίας ρευμάτων υγρών αποβλήτων στα στάδια πολτοποίησης και έκπλυσης-επίπλυσης η εν λόγω διατριβή εστιάζει στη χρήση μη απομελανωμένης χαρτόμαζας ως πρώτη ύλη για την προετοιμασία ενός αποδοτικού και βιώσιμου μέσου προσρόφησης.

Συγκεκριμένα, για τον σχεδιασμό του προσροφητικού μέσου πραγματοποιήθηκαν διερευνητικά πειράματα ώστε να καθοριστεί και να επιλεγεί ο βέλτιστος τύπος ομογενοποίησης του χαρτιού εφημερίδας ο οποίος οδηγεί στα ελάχιστα δυνατά πειραματικά σφάλματα εξασφαλίζοντας αξιοπιστία, επαναληψιμότητα και αντιπροσωπευτικότητα των αποτελεσμάτων. Το τελικό σύστημα προσρόφησης ολοκληρώθηκε με τον καθορισμό κατάλληλων αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (batch reactors).

Προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα συστατικά του χαρτιού και οι λειτουργικές ομάδες που εμπλέκονται στη διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται λεπτομερής χαρακτηρισμός του χαρτιού με τη χρήση των μεθόδων FT-IR, XRF, XRD, TOC, SEM-EDX. Ο προσδιορισμός των μετάλλων που περιέχονται στις ίνες του χαρτιού πραγματοποιείται με διεργασίες χώνευσης σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους. Το επιφανειακό φορτίο των ινών προσδιορίζεται έμμεσα από το ζ-δυναμικό (ηλεκτροφορητική κινητικότητα).

Η προσροφητική ικανότητα του χαρτιού ως προς τα ιόντα βαρέων μετάλλων εξετάζεται διενεργώντας εργαστηριακά πειράματα προσρόφησης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων διερευνάται σε δύο διαφορετικά είδη υγρής φάσης, τα οποία περιλαμβάνουν υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα. Η αποτίμηση της απόδοσης επιτυγχάνεται εξετάζοντας την επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων: (i) pH του διαλύματος, (ii) συγκέντρωση του προσροφητή, (iii) αρχική συγκέντρωση και είδος του μετάλλου, (iv) παρουσία αιωρούμενων στερεών στην

υγρή φάση, (ν) χρόνος επαφής του προσροφητή με το διάλυμα. Η επίδραση κάθε παραμέτρου στη διεργασία απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων από τον προσροφητή διερευνάται με τη μεταβολή της εξεταζόμενης παραμέτρου, διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές στο μέτρο που αυτό είναι δυνατό. Παράλληλα, μελετάται η κινητική της προσρόφησης, ώστε να διερευνηθεί ο μηχανισμός δέσμησης των μετάλλων από τη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και να προσδιοριστεί ο ρυθμός προσρόφησης και ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία. Η εξέταση αυτή διενεργείται με τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων κινητικής με υφιστάμενες εξισώσεις κινητικής και διάχυσης. Επίσης, η ισορροπία του συστήματος εξετάζεται εφαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα σε υφιστάμενες εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας.

Στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης διαχείρισης των υγρών αποβλήτων διερευνάται η αναγέννηση της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και η επαναχρησιμοποίησή της χρησιμοποιώντας κατάλληλα διαλύματα εκρόφησης. Τα πειράματα εκρόφησης πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Στοχεύοντας στη βελτίωση της απόδοσης της χαρτόμαζας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, διερευνάται η εφαρμογή μιας απλής μεθόδου χημικής τροποποίησης βασισμένη στην αντίδραση εστεροποίησης. Παρά το γεγονός ότι η εφαρμογή των πολυκαρβοξυλικών οξέων σε προϊόντα χάρτου είναι αρκετά περιορισμένη, ωστόσο η δράση τους συνδέεται με πολλαπλά οφέλη.

Τέλος, για την ολοκλήρωση μιας συνολικής εικόνας της απόδοσης του χαρτιού εφημερίδας, κρίνεται απαραίτητη η μέλετη της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στην διεργασία της προσρόφησης.

3.2 Παρασκευή μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας

3.2.1 Προπαρασκευαστικά πειράματα καθορισμού του τελικού μέσου προσρόφησης

Ως πρώτη ύλη για την προετοιμασία του μελετούμενου μέσου προσρόφησης επιλέγεται το τυπωμένο χαρτί εφημερίδας το οποίο συνιστά δευτερογενή μηχανική χαρτόμαζα αποτελούμενη από παρθένες (πρωτογενείς) και ανακυκλωμένες (δευτερογενείς) ίνες. Λαμβάνοντας υπόψη την ανομοιογένεια ως προς τη χημική σύσταση μεταξύ των εντύπων με διαφορετική ημερομηνία κυκλοφορίας ακόμα και μεταξύ της ίδιας παρτίδας χαρτιού, γίνεται συλλογή εντύπων εφημερίδας συγκεκριμένου εκδοτικού οίκου με ημερομηνίες κυκλοφορίας μιας εβδομάδας. Η παρασκευή μεγάλης ποσότητας μη απομελανωμένης δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας αποσκοπεί στην εξασφάλιση επαρκούς ποσότητας για την διεξαγωγή ενός κύκλου πειραμάτων, διατηρώντας κατά αυτόν τον τρόπο σταθερές τις ιδιότητες της πρώτης ύλης προκειμένου να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν κατά την ολοκλήρωση του εκάστοτε πειραματικού κύκλου.

Για τον σχεδιασμό του προσροφητικού μέσου και τον τελικό καθορισμό αυτού, πραγματοποιούνται οι ακόλουθοι τύποι ομογενοποίησης του χαρτιού εφημερίδας:

α) Ομογενοποίηση Τύπου Α

Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται αυτούσια εφημερίδα με υγρασία 7.3% (ποσοστό υγρασίας σε ισορροπία ως προς τις συνθήκες του περιβάλλοντος) η οποία υποβάλλεται σε τεμαχισμό (σχίσσιμο με το χέρι) σε τεμαχίδια διαστάσεων περίπου 2.5 x 3.00 cm.

β) Ομογενοποίηση Τύπου Β

Ποσότητα εφημερίδας 100g τεμαχίζεται σε κομμάτια διαστάσεων 4mm x 45mm με τη βοήθεια καταστροφέα εγγράφων (strip cut shredder, Fellowes, PS-62C). Στην τεμαχισμένη ποσότητα εφημερίδας προστίθενται 3 l απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 25°C ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες 3.3%. Το αιώρημα ινών-νερού τοποθετείται σε συσκευή πολτοποίησης για 13 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί ως προς τα περιεχόμενα μελάνια. Μετά το τέλος της πολτοποίησης το αιώρημα διηθείται υπό κενό με ηθμό Buchner διαμέσου διηθητικού χαρτιού. Η χαρτόμαζα (χαρτοπολτός) σε μορφή “πίτας” τοποθετείται για φύλαξη σε ψυγείο. Στα πειράματα προσρόφησης η υγρή χαρτόμαζα γνωστής υγρασίας περιβάλλεται από οθόνη πολυαμιδίου σχηματίζοντας ένα πουγκί –σφουγγάρι.

γ) Ομογενοποίηση Τύπου Γ

Ακολουθείται παρόμοια διαδικασία ομογενοποίησης με την προηγούμενη (Τύπος Β), παρατείνοντας τον χρόνο πολτοποίησης με σκοπό να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση της χαρτόμαζας ως προς την περιεχόμενη συγκέντρωση των μελανιών στην επιφάνεια των ινών. Η διάρκεια πολτοποίησης που επιλέγεται είναι 20 λεπτά, καθώς μετά το τέλος της διεργασίας επιτυγχάνεται ομογενοποίηση ως προς την κατανομή των σιγμάτων μελάνης στις ίνες. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό του υδατικού αιωρήματος ινών και τοποθέτηση της παραχθείσας χαρτόμαζας σε φούρνο αέρα στους 50°C για 24h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.

δ) Ομογενοποίηση Τύπου Δ

Το προϊόν της ομογενοποίησης Τύπου (Γ) έχοντας αποκτήσει σταθερή φυσική υγρασία, τοποθετείται σε συσκευή άλεσης (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) ώστε να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp).

Τα δείγματα μηχανικής χαρτόμαζας που προήλθαν από τις παραπάνω διαδικασίες ομογενοποίησης, εξετάζονται ως προς την ικανότητα δέσμευσης ιόντων Zn από υδατικά διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 5, 10, 20 mg/l σε pH=4. Τα πειράματα μελέτης απμάκρυνσης ιόντων Zn από τη μηχανική χαρτόμαζα πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch systems) εργαστηριακής κλίμακας. Ως αντιδραστήρες επιλέγονται δοχεία υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (High Density Polyethylene - HDPE) όγκου 250 cm³. Στις παραπάνω διαδικασίες οι διαφορετικά κατεργασμένες χαρτόμαζες περιβάλλονται από οθόνες πολυαμιδίου. Οι αντιδραστήρες υπόκεινται σε συνεχή ανάδευση μέσα σε ανακινούμενο υδατόλουτρο (Infors HT, Aquatron, CH-4103, Bottmingen). Η επιλογή του πολυαμιδίου βασίζεται στα παρακάτω κριτήρια:

- (i) Η οθόνη να έχει υδρόφιλο χαρακτήρα ώστε η περικλειόμενη σε αυτή χαρτόμαζα να διαβρέχεται επαρκώς από το υδατικό διάλυμα του μετάλλου. Επιπλέον να υπάρχει καλή κυκλοφορία του διαλύματος μέσα από τα ανοίγματα της οθόνης χωρίς να διαφεύγουν ίνες χαρτόμαζας προς την υγρή φάση. Για την μελέτη αναγέννησης της χαρτόμαζας, το αρχικό ξηρό βάρος της θα πρέπει να παραμείνει σταθερό χωρίς να υπάρχουν απώλειες κατά τον διαχωρισμό της υγρής φάσης από τη στερεή. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί μια μεμβράνη που θα συγκρατεί τη χαρτόμαζα κατά την επαφή της με το υδατικό διάλυμα των μετάλλων.
- (ii) Το πολυαμίδιο να μην αλληλεπιδρά με τα ιόντα Zn, ώστε να μην λαμβάνει χώρα η εισροή ιόντων Zn από την υδατική φάση σε αυτό και η εκροή αυτών από την οθόνη στο διάλυμα.

Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, όπου μεταλλικά κατιόντα όπως το χρώμιο και το κοβάλτιο συγκρατούνται με χημικούς δεσμούς σε συνθετικά πολυμερή (πολυαμίδια, πολυεστέρες). Συγκεκριμένα, τα ιόντα καδμίου δύνανται να αλληλεπιδρούν με τα τοιχώματα των υάλινων και πλαστικών δοχείων συγκεκριμένων πολυμερών, σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς (King et al., 1947; Douglas & Tucker, 2001). Για το λόγο αυτό, διεξάγονται προκαταρκτικά πειράματα διερεύνησης της πιθανής δέσμευσης ιόντων Zn στην οθόνη πολυαμιδίου και στα τοιχώματα των δοχείων πολυαιθυλενίου μέσα στα οποία εισάγεται το σύστημα υδατικού διαλύματος Zn – χαρτόμαζας.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης προσρόφησης ιόντων Zn από τις μηχανικά τροποποιημένες χαρτόμαζες, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες διαδικασίες ομογενοποίησης, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- (i) Δεν παρατηρείται δέσμευση ιόντων Zn από τα τοιχώματα των δοχείων πολυαιθυλενίου (HDPE), γεγονός που επιτρέπει τη χρήση των δοχείων ως αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.
- (ii) Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ιόντων Zn, μετά την επαφή του υδατικού διαλύματος με το αυτούσιο τυπωμένο χαρτί εφημερίδας (ομογενοποίηση τύπου Α), παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην ανομοιογένεια των διαφόρων τμημάτων της εφημερίδας ως προς τη χημική τους σύσταση, τα περιεχόμενα σε αυτά μελάνια και τα πρόσθετα (πληρωτικά) υλικά. Συγκεκριμένα, στα τυπωμένα τμήματα ενός φύλλου εφημερίδας, και κυρίως στους τίτλους των άρθρων, η περιεκτικότητα των μελανιών είναι υψηλότερη σε σχέση με τα ατύπωτα τμήματα (πλαίσιο εφημερίδας). Επιπλέον, τα έγχρωμα τμήματα παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων σε σχέση με τα ασπρόμαυρα (Tucker et al., 2000). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, κρίνεται απαραίτητη η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος χαρτιού και η ομοιογενοποίησή του ελαχιστοποιώντας στο μέγιστο δυνατό τις σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύστασή του χαρτιού εφημερίδας.
- (iii) Η οθόνη πολυαμιδίου δεν παρουσιάζει ροφητική ικανότητα ως προς τα ιόντα Zn σε καμία τιμή συγκέντρωσης και pH διαλύματος, ωστόσο συμβάλλει στη μείωση της προσροφητικής ικανότητας των τροποποιημένων δειγμάτων χαρτιού (διαδικασίες Β, Γ, Δ) σε ποσοστό 10-13%. Η μείωση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η οθόνη δυσχεραίνει την κυκλοφορία του υδατικού διαλύματος ιόντων Zn μέσα από τις ελεύθερες διεσπαρμένες ίνες της χαρτόμαζας μειώνοντας την επιφάνεια επαφής μεταξύ αυτών. Η χαρτόμαζα βρίσκεται συσσωρευμένη μέσα στην οθόνη παρουσιάζοντας μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια, ενώ κατά την ανακίνηση, η κυκλοφορία του νερού μέσα από τις ίνες περιορίζεται μέσα στο χώρο της οθόνης πολυαμιδίου παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της προσρόφησης. Κατά συνέπεια, στον τελικό καθορισμό του συστήματος προσρόφησης δεν περιλαμβάνεται η χρήση της οθόνης απλουστεύοντας τον σχεδιασμό του προσροφητικού μέσου χωρίς να απαιτείται να χρειαστεί να υπεισέλθουμε σε θέματα γεωμετρίας, που απαιτεί η χρήση της οθόνης πολυαμιδίου σχετικά με τον όγκο του πουργκιού και την κυκλοφορία του νερού μέσα από τις ίνες της χαρτόμαζας.
- (iv) Η ανομοιογένεια ως προς την περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα χαρτόμαζας της ομογενοποίησης Τύπου Β, προκαλεί μεγάλη διασπορά στα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Zn. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η χρήση ξηρής χαρτόμαζας, κατόπιν ξήρανσης, σύμφωνα με τη διαδικασία της ομογενοποίησης Γ.

- (v) Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ανά μονάδα μάζας ροφητικού μέσου επιτυγχάνεται με την ομογενοποίηση Τύπου Δ (fluffy χαρτόμαζα), γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη ειδική επιφάνεια της χαρτόμαζας και συνεπώς στο μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω συμπεράσματα, ως βέλτιστος τύπος επεξεργασίας του χαρτιού εφημερίδας επιλέγεται η ομογενοποίηση Τύπου Δ καθώς οδηγεί σε μέγιστη προσροφητική ικανότητα του χαρτιού εφημερίδας εξασφαλίζοντας παράλληλα επαναλήψιμα και αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα.

Συνοψίζοντας, η προετοιμασία της Μηχανικά Κατεργασμένης Χαρτόμαζας (ΜΚΧ) προερχόμενης από χαρτί εφημερίδας περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- (i) Αντιπροσωπευτικό δείγμα εντύπων εφημερίδας ποσότητας 100 g, το οποίο προέρχεται από τον ίδιο εκδοτικό οίκο με διαφορετικές ημερομηνίες έκδοσης/κυκλοφορίας (μιας εβδομάδας), τεμαχίζεται σε ισομεγέθεις λωρίδες με τη χρήση μηχανήματος καταστροφής χαρτιών.
- (ii) Η τεμαχισμένη εφημερίδα εισάγεται με απιονισμένο νερό όγκου 3 l σε πολτοποιητή για τη δημιουργία αιωρήματος ινών ξηρού βάρους 3.3%. Ο πολτοποιητής τίθεται σε λειτουργία και πραγματοποιείται μηχανική επεξεργασία του πολτού για περίπου 20 λεπτά.
- (iii) Ο μη απομελανωμένος χαρτοπολτός, σε μορφή αιωρήματος, απομακρύνεται από τον πολτοποιητή και οδηγείται σε ηθμό Buchner για υπό κενό διήθηση όπου απομακρύνεται ο μεγαλύτερος όγκος νερού. Η διηθημένες ποσότητες χαρτόμαζας μοιράζονται σε πλαστικά δοχεία και κόβονται σε μικρά περίπου ισομεγέθη κομμάτια.
- (iv) Αφού επαναληφθεί η παραπάνω διαδικασία για τρεις ακόμα νέες ποσότητες παλαιόχαρτου (ποσότητας 100 g έκαστη), οι προκύπτουσες χαρτόμαζες τοποθετούνται σε κοινό πλαστικό δοχείο και αναμιγνύονται έτσι ώστε να προκύψει ένα ομογενές μίγμα αυτών. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η λήψη δειγμάτων σταθερής συστάσεως χαρτόμαζας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.
- (v) Η συνολική παραχθείσα χαρτόμαζα τοποθετείται σε φούρνο αέρα για ξήρανση στους 50°C μέχρι σταθεροποίησης του βάρους της.
- (vi) Η ξηρή χαρτόμαζα εισάγεται σε μηχανή άλεσης (αναμεικτήρα) όπου γίνεται λεπτός καταμερισμός και αποϊνωση ώστε να αποκτήσει χνουδωτή υφή.
- (vii) Τέλος, η χαρτόμαζα αποθηκεύεται σε πλαστικά δοχεία τα οποία τοποθετούνται προς φύλαξη σε σκοτεινό μέρος ώστε να αποφευχθεί η έκθεσή της στο φως προκαλώντας κιτρίνισμα στην επιφάνειά της.

3.3 Παρασκευή χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ

Το γεγονός ότι τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παρουσιάζουν υψηλή απόδοση για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων, περιορίζει την ευρύτερη εφαρμογή τους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Βασικό στόχο της παρούσας διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη μιας μεθόδου χημικής τροποποίησης η οποία οδηγεί στην ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας.

Λαμβάνοντας υπόψη τη χημική φθορά που μπορεί να υποστεί η κυτταρίνη στο χαρτί, κατόπιν προσθήκης ισχυρών οξέων (όξινη υδρόλυση) όπως το υδροχλωρικό και το θειικό, ως μέσο χημικής τροποποίησης επιλέγεται το ασθενές οργανικό οξύ κιτρικό οξύ. Επιπλέον, στην περίπτωση όπου η κυτταρίνη έλθει σε επαφή με πυκνά και θερμά οξέα, μπορεί να αποικοδομηθεί φτάνοντας μέχρι την πλήρη υδρόλυση. Αραιά ή ασθενή οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και την ισχύ του οξέος, μπορούν να υδρολύσουν μερικά την κυτταρίνη και έτσι να μειώσουν το μήκος των μακρομορίων της ελαττώνοντας παράλληλα την αντοχή και την ελαστικότητα του χαρτιού και αυξάνοντας την ψαθυρότητά του (Sistach, 1996).

Η παρασκευή της Χημικά Τροποποιημένης Χαρτόμαζας (ΧΤΧ) περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- (i) Αρχικά παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα κιτρικού οξέος συγκεντρώσεων 0.5, 1, 2 N με διάλυση του ένυδρου κιτρικού άλατος σε απιονισμένο νερό.
- (ii) Κιτρικό οξύ όγκου 400 ml προστίθεται σε ποσότητα 10 g μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας η οποία παρασκευάζεται σύμφωνα με τον τύπο ομογενοποίησης Δ που περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.1. Το αιώρημα ινών-κιτρικού οξέος τοποθετείται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως όγκου 1 l και στη συνέχεια υπόκειται σε συνεχή ανάδευση με χρήση μηχανικού αναδευτήρα Heidolph τύπου RZR1 για 1 ώρα υπό συνθήκες θέρμανσης (90°C). Η αναλογία μάζας χαρτιού (g) προς όγκο κιτρικού οξέος (ml) που επιλέγεται είναι 1:40. Η επιλογή της θερμοκρασίας τροποποίησης βασίζεται σε σχετικές βιβλιογραφικές πηγές σύμφωνα με τις οποίες η αντίδραση της εστεροποίησης πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασιακό εύρος 80-150 °C.
- (iii) Στη συνέχεια, το αιώρημα τοποθετείται σε φούρνο αέρα για μία νύχτα στους 40 °C.
- (iv) Ακολουθεί ξέπλυμα του ξηρού πολτού με απιονισμένο νερό όγκου 2 l για την απομάκρυνση της περίσσειας κιτρικού οξέος το οποίο δεν έχει δεσμευτεί χημικά στις ίνες της χαρτόμαζας. Το αιώρημα διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner με τη χρήση φίλτρου Whatman.
- (v) Η διηθημένη χαρτόμαζα τοποθετείται σε φούρνο αέρα για ξήρανση στους 50°C για 12 ώρες.
- (vi) Τέλος, η παραχθείσα χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα εισάγεται σε μηχανή άλεσης ώστε να αποκτήσει την ίδια υφή με τη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (σύμφωνα με τον τύπο ομογενοποίησης Δ).

3.4 Πολτοποίηση παλαιόχαρτου

Η πολτοποίηση (ινοποίηση) αποτελεί πρωταρχικό στάδιο της διεργασίας ανακύκλωσης που υφίσταται κάθε είδος παλαιόχαρτου. Πρόκειται για μια απλή φυσική-μηχανική κατεργασία κατά την οποία μεγάλη ποσότητα νερού προστίθεται υπό συνθήκες ανάδευσης μετατρέποντας το χαρτί σε υδατικό αιώρημα ελεύθερων ινών. Το αιώρημα μπορεί να μετατραπεί ξανά σε χαρτί, είτε αμέσως είτε αφού υποστεί περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. καθαρισμό, απομελάνωση, λεύκανση, κ.ά.). Επιπλέον, η πολτοποίηση συνιστά βασικό στάδιο προεπεξεργασίας μέσα από το οποίο επιτυγχάνεται ομογενοποίηση του χαρτιού ως προς τη σύστασή του και μετατροπή αυτού σε αιώρημα ινών. Κατά το στάδιο αυτό αξιοποιείται η μηχανική και η θερμική ενέργεια με ή χωρίς τη προσθήκη διαφόρων αντιδραστηρίων. Σε μία διεργασία ανακύκλωσης, η προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων και βοηθητικών υλών γίνεται στο αιώρημα των ινών που προκύπτει από το στάδιο της πολτοποίησης έχοντας ως στόχο να υποβοηθήσουν την παραγωγή της πρωτογενούς

χαρτόμαζας προσδίδοντας παράλληλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν. Στα πρόσθετα αυτά περιλαμβάνονται οι βαφές, οι χρωστικές ουσίες, οι κόλλες, οι ρητίνες, το ανθρακικό ασβέστιο, ο καολινίτης, το οξείδιο του τιτανίου, το άμυλο, αντιαφριστικά και πολλά ακόμη. Το είδος και η περιεκτικότητα των παραπάνω προσθέτων εξαρτώνται από τα επιθυμητά τελικά χαρακτηριστικά του χαρτιού και κυμαίνονται συνήθως από 0 έως 40% κ.β.

Στην παρούσα διατριβή, η πολτοποίηση πραγματοποιήθηκε σε ουδέτερο περιβάλλον (pH = 6.5 - 7) σε θερμοκρασία 25°C με χρονική διάρκεια 20 min κάνοντας χρήση απεσταγμένου νερού χωρίς την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, ελαχιστοποιώντας το κόστος της κατεργασίας. Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην ανάπτυξη συστημάτων ουδέτερης πολτοποίησης μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό τη χρήση χημικών. Η ινοποίηση της μηχανικής χαρτόμαζας πραγματοποιείται συνήθως σε χαμηλή θερμοκρασία, 30 έως 40°C καθώς σε υψηλότερη έχει την τάση να αποκτά γρήγορα καστανό χρώμα.

Αναγκαία συνθήκη για μία αποτελεσματική πολτοποίηση αποτελεί η διόγκωση των ινών η οποία υποβοηθείται με την αύξηση της τιμής του pH του αιωρήματος. Για τον λόγο αυτό, σε γενικές γραμμές, η πολτοποίηση πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον με την προσθήκη καυστικού νατρίου (σε ποσότητα 0.8-1.5% κ.β. επί ξηρού παλαιόχαρτου). Η πολτοποίηση των εφημερίδων και των περιοδικών πραγματοποιείται σε τιμές pH από 8 έως 10 (Borchardt, 2006).

Κατά τη διαβροχή του χαρτιού, οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ινών αίρονται και δημιουργούνται νέοι μεταξύ της κάθε ίνας και των μορίων νερού. Οι ίνες ενυδατώνονται καθώς περιβάλλονται από μόρια νερού με αποτέλεσμα να προκαλείται αύξηση της ευκαμψίας τους και διόγκωση αυτών σε ποσοστό έως και 56%.

Ο πολτοποιητής που χρησιμοποιείται στην παρούσα έρευνα για την κατεργασία του χαρτιού εφημερίδας έχει την εμπορική ονομασία Maelstrom (του οίκου "Thwing –Albert Instrument Company", Philadelphia, USA) και είναι εφοδιασμένος με ισχυρό αναδευτήρα ειδικής κατασκευής ο οποίος επιτυγχάνει την έντονη ανάδευση του μίγματος νερού – χαρτιού χωρίς να προκαλεί σημαντική καταπόνηση και κατάτμηση των φυτικών ινών. Λόγω της εφαρμογής της μηχανικής ενέργειας, οι ενυδατωμένες ίνες απελευθερώνονται από τον επίπεδο ιστό του χαρτιού και μετατρέπονται σε ένα υδατικό αιώρημα ελευθέρων ινών χωρίς να καταπονούνται μηχανικά. Η συσκευή του πολτοποιητή αποτελείται από χαλύβδινο κυλινδρικό κάδο εσωτερικής διαμέτρου 20 cm και ύψους 25 cm. Στον πυθμένα του κάδου περιστρέφεται γύρω από κατακόρυφο άξονα (έκκεντρα ως προς τον κυλινδρικό πυθμένα) οριζόντιος δίσκος διαμέτρου 13 cm ο οποίος φέρει κάθετα 8 σταθερά μικρά πτερύγια. Η περιστροφική κίνηση μεταφέρεται μέσω ιμάντα από ηλεκτρικό κινητήρα ισχύος 0,25 hp. Στον πυθμένα του κάδου υπάρχει σφαιρική βάνα εξαγωγής του πολτού. Στο εσωτερικό τοίχωμα του κάδου και σε ύψος περίπου 17 cm από τον πυθμένα, υπάρχουν τέσσερα κεκλιμένα ημικυκλικά πτερύγια μικρού πλάτους, τοποθετημένα σταυρωτά, ώστε η δύνη που παράγεται από την περιστροφή του δίσκου να ανακόπτεται και έτσι να δημιουργείται ένα ρεύμα επιστροφής από την επιφάνεια προς τον πυθμένα και από την περιφέρεια προς το κέντρο με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ομοιογενούς παχύρευστου πολτού. Ο ωφέλιμος όγκος του κάδου (ο όγκος κάτω από τα ημικυκλικά πτερύγια) είναι 5,3 l (Φιλιππακοπούλου, 2007). Μετά το τέλος της πολτοποίησης των χαρτιών εφημερίδας, τα μελάνια διασπείρονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια των ινών του αιωρήματος. Ένα σημαντικό ποσοστό των περιεχόμενων μελανιών μεγέθους μεγαλύτερο από 40-60 μm που είναι υδατοδιαλυτά και ορατά από το ανθρώπινο μάτι, απομακρύνεται κατά την διήθηση υπό κενό του αιωρήματος ινών. Στο τέλος της διήθησης ο παραγόμενος χαρτοπολτός δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας αποκτά μια γκρίζα απόχρωση λόγω των μελανιών

που παραμένουν στις ίνες τα οποία καθίστανται αόρατα δια γυμνού οφθαλμού και έχουν μέγεθος μικρότερο από 40-60 μm . Τα περιεχόμενα στις εφημερίδες μελάνια αποτελούνται από πολύ μικρά σωματίδια (μελάνια offset).

3.5 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων

Τα υπό εξέταση βαρέα μέταλλα είναι: Pb^{2+} , Zn^{2+} και Ni^{2+} . Η υγρή φάση (διάλυμα προσρόφησης) στα πειράματα μελέτης απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων στη μηχανική χαρτόμαζα περιλαμβάνει υδατικά διαλύματα (μονοσυστατικά/πολυσυστατικά) και προσομοιωμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα που περιέχουν τα παραπάνω μέταλλα.

Η παρασκευή ενός πρότυπου υδατικού διαλύματος μετάλλου πραγματοποιείται με διάλυση του νιτρικού άλατος αυτού σε απιονισμένο νερό. Η επιλογή των νιτρικών αλάτων βασίζεται στην υψηλή διαλυτότητα και τη σχετική ουδετερότητα των νιτρικών (NO_3^-) αναφορικά με τη συμπλοκοποίηση. Τα εν λόγω ιόντα παραμένουν σε ιοντική μορφή στο διάλυμα. Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} αρχικής συγκέντρωσης 1000 mg/l (stock solution) χρησιμοποιούνται τα εξής νιτρικά άλατα: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ακολουθούν κατάλληλες (διαδοχικές) αραιώσεις των προτύπων διαλυμάτων, σύμφωνα με τον νόμο αραιώσης Ostwald, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Τα πολυστοιχειακά διαλύματα μετάλλων, τα οποία περιέχουν και τα τρία μέταλλα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις, παρασκευάζονται με προσθήκη κατάλληλου όγκου πρότυπου διαλύματος του κάθε μετάλλου. Στα μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων κάθε μέταλλο προστίθεται ξεχωριστά στην επιθυμητή συγκέντρωση (10-1000 mg/l). Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής αναλυτικής ακρίβειας και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck.

Για την μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα πραγματοποιούνται πειράματα σε τυπικά πρωτοβάθμια αστικά υγρά απόβλητα τα οποία έχουν υποστεί κατάλληλη προεπεξεργασία, που περιλαμβάνει εσχάρωση με εσχάρους των 20 mm, εξάμμωση και πρωτοβάθμια καθίζηση. Τα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με τα μελετούμενα βαρέα μέταλλα (προσθήκη νιτρικών αλάτων τους) και χαρακτηρίζονται στην παρούσα διατριβή ως προσομοιωμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Οι διαδικασίες παρασκευής των βιομηχανικών υγρών περιγράφονται ακολούθως:

- (i) Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα (υγρή φάση) εμπλουτίζονται με το νιτρικό άλας του εκάστοτε μετάλλου και υπόκεινται σε διήθηση διαμέσου μεμβρανών Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm , για την εύρεση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα λύματα σε δεδομένη τιμή pH. Οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από αδρανή επιφάνεια με αποτέλεσμα τα μέταλλα να διαπερνούν τη μεμβράνη. Επιπλέον, το μέγεθος πόρων των μεμβρανών είναι μεγαλύτερο από αυτό των διαλυτών μετάλλων στη μορφή ενυδατωμένων ιόντων ή μικρομοριακών συμπλόκων. Το διήθημα, απαλλαγμένο από τα αιωρούμενα στερεά και τα αδιάλυτα μέταλλα, αποτελεί την υγρή φάση στην οποία προστίθεται η μηχανική χαρτόμαζα για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων μέσω της διεργασίας προσρόφησης. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Το pH του αιωρήματος ιών – υγρού αποβλήτου ρυθμίζεται με προσθήκη HNO_3 και NaOH .

- (ii) Η συνεισφορά της προσρόφησης μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων διερευνάται χρησιμοποιώντας ανεπεξέργαστα αστικά υγρά απόβλητα που λαμβάνονται από την εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αφήνονται να καθιζάνουν για αρκετές ώρες. Το υπερκείμενο υγρό αφαιρείται και το υγρό που παραμένει (υγρή φάση), το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη συγκέντρωση TSS, εμπλουτίζεται με το νιτρικό άλας κάθε μετάλλου (Ni, Zn και Pb) στην επιθυμητή συγκέντρωση χωρίς να προηγηθεί διήθηση με μεμβράνες. Το υπερκείμενο υγρό χρησιμοποιείται ως αραιωτικό μέσο, ώστε να μην αλλοιωθούν τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη της χαρτόμαζας (στερεή φάση) και ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή.

3.6 Μετρήσεις τυπικών παραμέτρων

Στην παρούσα ενότητα περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων σε υγρά δείγματα, κατόπιν επεξεργασίας τους με τα μελετούμενα μέσα προσρόφησης.

3.6.1 Χρώμα

Το περιεχόμενο των επεξεργασμένων δειγμάτων σε χρώμα προσδιορίζεται φωτομετρικά σύμφωνα με τη μέθοδο πλατίνας – κοβαλτίου (platinum-cobalt test method). Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους ASTM D 1209, APHA 2120B, DIN 53409 (Hongve & Åkesson, 1996). Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων του χρώματος, εξαρτάται από το μέγεθος της κυψελίδας. Συγκεκριμένα, το εύρος συγκεντρώσεων που ανιχνεύεται κυμαίνεται από 0–500 mg Pt/l (κυψελίδα μεγέθους 10 mm) και 0–500 mg Pt/l (κυψελίδα μεγέθους 10 mm). Το δείγμα διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman (0.45 μm) και το διήθημα εισάγεται στην κυψελίδα. Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται φωτομετρικά σε μήκος κύματος 340 nm με χρήση φωτόμετρου Spectroquant Nova 60 της Merck.

3.6.2 Ολικό άζωτο (TN)

Η μέτρηση του ολικού αζώτου (TN) στα υγρά δείγματα πραγματοποιείται με χρήση του οργάνου TOC (TOC-V) με τη μονάδα TNM-1 της Shimadzu. Η μέθοδος μέτρησης βασίζεται στις οδηγίες του εγχειριδίου λειτουργίας του οργάνου. Η μέθοδος TNM-1, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D5176 βασίζεται στην ανάφλεξη-οξειδωση του δείγματος και ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720 °C. Το δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) το οποίο οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) παρουσία όζοντος και ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας. Για την παρασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς του TN, 7.219 g νιτρικού καλίου (KNO₃) διαλύονται σε 1 l υπερκάθαρου νερού. Το αντιδραστήριο του KNO₃ πριν τη χρήση του ξηραίνεται για 3 h στους 105-110°C και τοποθετείται σε αφυγραντή. Το πρότυπο διάλυμα περιέχει TN σε συγκέντρωση 1000 mg/l και στη συνέχεια αραιώνεται κατάλληλα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις, ώστε να δημιουργηθεί η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Το πρώτο σημείο της καμπύλης αναφοράς λαμβάνεται με μέτρηση υπερκάθαρου νερού με μηδενική συγκέντρωση TN. Για τον έλεγχο της μεθόδου τα πρότυπα διαλύματα TN (10 – 100 mg/l) μετρώνται ως δείγματα, με αποδεκτή τιμή απόκλισης της τάξης του 3%.

3.6.3 COD

Οι μετρήσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) πραγματοποιούνται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρίας Merck (Spectroquant COD test) για εύρος συγκεντρώσεων 4-40 mg/l, 10-150 mg/l, 50-500 mg/l, 25-1500 mg/l και 300-3500 mg/l (αντίστοιχοι κωδικοί 1.14560.0001, 1.14540.0001, 1.14690.0001, 1.14690.0001, 1.14541.0001, 1.14691.0001), ανάλογα με την εκτιμώμενη συγκέντρωση του δείγματος. Η ανάλυση στηρίζεται στην κλασσική μέθοδο οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων παρουσία διχρωμικού καλίου (Μέθοδος 5220D, APHA, 1998). Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος (2 ή 3 ml, ανάλογα με το είδος των έτοιμων αντιδραστηρίων) εισάγεται στο φιαλίδιο του COD που περιέχει τα αντιδραστήρια. Παράλληλα, ίδια ποσότητα απιονισμένου νερού τοποθετείται σε άλλο φιαλίδιο, για την παρασκευή του τυφλού δείγματος (blank). Κατόπιν τα φιαλίδια ανακινούνται και τοποθετούνται για χώνευση στους 148°C για δύο ώρες σε θερμοαντιδραστήρα (C-TECH / 1540). Μετά τη χώνευση τα φιαλίδια αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και τοποθετούνται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova60, της Merck για μέτρηση. Πρώτα διενεργείται η μέτρηση του τυφλού δείγματος, βάσει της οποίας πραγματοποιείται διόρθωση της μέτρησης του προς ανάλυση δείγματος. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης COD. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται από όξινο φθαλικό κάλιο (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5KO_4$).

3.6.4 Προσδιορισμός μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου VARIAN AA240FS Fast Sequential. Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα διαδοχικής μέτρησης μετάλλων σε διαλύματα που περιέχουν περισσότερα του ενός μέταλλου. Η ανάλυση πραγματοποιείται βάσει της πρότυπης μεθόδου 3111, 3111 A των πρότυπων μεθόδων (APHA, 1998).

Πριν τη διενέργεια της μέτρησης των μετάλλων πραγματοποιείται οξίνιση των δειγμάτων με χρήση HNO_3 0.5N, σε pH μικρότερο του 3, που ευνοεί την ατομοποίηση αυτού. Η οξίνιση του προς ανάλυση δείγματος γίνεται με τον ίδιο τύπο και την ίδια συγκέντρωση οξέος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς.

Αρχικά, για την βαθμονόμηση του οργάνου παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις αυτών για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς. Η επιλογή των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται με βάση τη γραμμική περιοχή μέτρησης του κάθε μετάλλου. Τα πρότυπα της καμπύλης αναφοράς παρασκευάζονται με χρήση έτοιμων πυκνών πρότυπων διαλυμάτων (1000 mg/l) μετάλλων (MERCK). Στον ακόλουθο πίνακα δίνεται η γραμμική περιοχή του κάθε μετάλλου, τα πρότυπα διαλύματα μετάλλου που παρασκευάζονται για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ΑΡΗΑ, 1998)

Μέταλλο	Γραμμική περιοχή (mg/l)	Πρότυπα καμπύλης αναφοράς (mg/l)	Όριο ανίχνευσης (mg/l) μεθόδου AAS φλόγας
Pb	0-10	0, 2.5, 5, 10	0.05
Ni	0-6	0, 1.5, 3, 6	0.02
Zn	0-1	0, 0.2, 0.4, 0.8, 1	0.005
Cu	0-4	0, 1, 2, 4	0.01
K	0-1	0, 0.25, 0.5, 1	0.005
Na	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.002
Ca	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.003
Mg	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.0005
Mn	0-4	0, 1, 2, 4	0.01
Fe	0-4	0, 1, 2, 4	0.02
Cr	0-5	0, 1.5, 2.5, 5	0.02
Cd	0-1	0, 0.25, 0.5, 1	0.002

3.7 Πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης

Η Μηχανικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα (ΜΚΧ) εφαρμόζεται σε πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης και στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.

Τα πειράματα προσρόφησης με την χρήση ΜΚΧ πραγματοποιούνται σε περιβάλλον μονοσυστατικών και πολυσυστατικών υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων των μετάλλων Pb, Ni και Zn. Η Χημικά Τροποποιημένη Χαρτόμαζα (ΧΤΧ) εφαρμόζεται στα πειράματα προσρόφησης μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα.

Η συγκέντρωση των δύο ειδών χαρτόμαζας MKX και ΧΤΧ στην προσρόφηση είναι 10 g/l ενώ στην εκρόφηση και στους κύκλους αναγέννησης διαφοροποιείται σύμφωνα με τις βέλτιστες τιμές που αντιστοιχούν σε μέγιστη απόδοση.

Τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης των μεταλλικών ιόντων σε/από τα μελετούμενα προσροφητικά μέσα πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (πλαστικά δοχεία υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου – HDPE) οι οποίοι υπόκεινται σε συνεχή ανάδευση μέσα σε ανακινούμενο υδατόλουτρο στα 170 rpm σε θερμοκρασία 25°C. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας προσρόφησης, ο διαχωρισμός του επεξεργασμένου υγρού (υδατικά διαλύματα - υγρά απόβλητα) από τη MKX πραγματοποιείται με διήθηση υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που περιέχεται σε αυτό. Ακολουθεί ελαφρά έκπλυση της χαρτόμαζας έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι επιφανειακές επικαθίσεις, καθώς και η ποσότητα του μετάλλου που βρίσκεται ακόμα στην υγρή φάση. Η χαρτόμαζα ξηραίνεται στους 40°C και τοποθετείται σε ξηραντήρα. Στη συνέχεια υπόκειται σε μηχανική κατεργασία ώστε να πραγματοποιηθεί αποϊνωση και να αποκτήσει την αρχική της μορφή (χνουδωτή υφή).

Η φορτισμένη MKX με το εκάστοτε μέταλλο (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) εισάγεται στο διάλυμα εκρόφησης και παραμένει σε αυτό υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C έως ότου να επέλθει ισορροπία. Τα διαλύματα εκρόφησης που εξετάζονται και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους είναι: HNO_3 , HCl , $NaCl$, KCl και κιτρικό οξύ (CA) σε συγκεντρώσεις 0.05N, 0.1 N, 0.5 N και 1N. Όταν η εκρόφηση των μετάλλων από τη MKX προσεγγίζει την ισορροπία, η χαρτόμαζα ξεπλένεται ώστε να απομακρυνθεί το διάλυμα εκρόφησης από την επιφάνειά της, ξηραίνεται στους 40°C και τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου να χρησιμοποιηθεί στον επόμενο κύκλο προσρόφησης/εκρόφησης. Το διάλυμα αναγέννησης που παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκρόφησης εφαρμόζεται για την εξέταση της αναγέννησης της MKX (διαδοχικοί κύκλοι ρόφησης-εκρόφησης), της κινητικής εκρόφησης και για την εύρεση του βέλτιστου όγκου εκρόφησης. Συνολικά διενεργούνται 10 κύκλοι προσρόφησης/εκρόφησης και τρεις επαναλήψεις αυτών.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων κινητικής προσρόφησης/εκρόφησης, σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται όγκος διαλύματος 0.5 ml και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί/εκροφηθεί μέχρι να επέλθει ισορροπία. Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία είναι μικρότερος από το 4% του συνολικού όγκου του διαλύματος.

3.8 Πειραματική διαδικασία μελέτης της επίδρασης των παραμέτρων στην απομάκρυνση των μετάλλων

3.8.1 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου

Αρχικά, παρασκευάζονται μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα των εξεταζόμενων μετάλλων και υγρά απόβλητα που εμπλουτίζονται με σταθερή συγκέντρωση ιόντων τους σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στην Ενότητα 3.5. Ακολουθεί ρύθμιση του pH των διαλυμάτων σε σταθερή τιμή 4-4.5 ώστε να αποφευχθεί τυχόν κατακρήμιση των μεταλλικών ιόντων, κυρίως στα διαλύματα υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων. Ποσότητα διαλύματος διηθείται διαμέσου μεμβράνης Whatman (0.45 μm) για τον προσδιορισμό της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση. Συγκέντρωση χαρτιού (MKX, ΧΤΧ) 10 g/l εισάγεται σε δοχείο υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE, batch

systems) στο οποίο προστίθεται διάλυμα μετάλλου όγκου 100 ml. Ακολουθεί ρύθμιση του pH του αιωρήματος ινών – διαλύματος μετάλλου σε σταθερή τιμή 6. Το αιώρημα υπόκειται σε ανάδευση για 2 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 25°C στα 170 rpm προκειμένου να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Μετά το τέλος της διεργασίας, ακολουθεί διήθηση διαμέσου μεμβράνης Whatman. Το διήθημα συλλέγεται και ανιχνεύεται το περιεχόμενό του σε μέταλλα.

3.8.2 Ισόθερμες ισορροπίας

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας είναι η ακόλουθη: Σταθερή συγκέντρωση χαρτόμαζας (10 g/l) (ξηρή μάζα) προστίθεται σε δοχεία υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE, batch systems) όγκου 1000 ml και αναμειγνύεται με 500 ml διαλύματος (υγρή φάση) που περιέχει το υπό εξέταση μέταλλο στο εύρος συγκεντρώσεων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα Pb 50-1000 mg/l, Ni 20-600 mg/l και Zn 10-500 mg/l. Το εύρος συγκεντρώσεων των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων είναι: Pb 50-1000 mg/l, Ni 20-600 mg/l και Zn 100-1100 mg/l. Τα υδατικά διαλύματα μετάλλων και τα εμπλουτισμένα μονοσυστατικά υγρά απόβλητα παρασκευάζονται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.5.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή 6 με προσθήκη αμελητέου όγκου 1 M NaOH και 1 M HNO₃ ενώ πραγματοποιείται συνεχής έλεγχος της τιμής του. Τα δοχεία διατηρούνται στην επιθυμητή θερμοκρασία (25±2 °C) ενώ υπόκεινται σε συνεχή ανάδευση μέσα σε ανακινούμενο υδατόλουτρο με ταχύτητα ανάδευσης 170 rpm για μία ημέρα. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 έως 1 ml δείγματος από την υγρή φάση και διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman (0.45 μm) με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει σε αυτή. Η κατάσταση ισορροπίας επιβεβαιώνεται όταν η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στην υγρή φάση παραμένει σταθερή για τουλάχιστον τέσσερα δείγματα. Η συνολική ποσότητα των δειγμάτων που λαμβάνονται δεν ξεπερνά το 2.5% του συνολικού όγκου του μίγματος. Ο όγκος αυτός θεωρείται αμελητέος, καθώς δεν επηρεάζει το σύστημα ισορροπίας. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις επαναλήψεις. Η συγκέντρωση q_e (mg/g) του μετάλλου που προσροφάται στη χαρτόμαζα στην ισορροπία υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης 3.24 από το πηλίκο της διαφοράς μεταξύ της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση (διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης) και της τελικής συγκέντρωσης αυτού που απομένει στην υγρή φάση στο χρόνο ισορροπίας, προς τη συγκέντρωση της χαρτόμαζας (g/l).

3.8.3 pH υγρής φάσης προσρόφησης

Η επίδραση του pH της υγρής φάσης στην απομάκρυνση των μετάλλων μελετάται σε υδατικά διαλύματα εφαρμόζοντας ως μέσο προσρόφησης τις δύο χαρτόμαζες MKX και XTX και σε υγρά απόβλητα εφαρμόζοντας τη MKX. Αρχικά, πραγματοποιείται εμπλουτισμός των δειγμάτων με σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου και οξίνιση με προσθήκη αμελητέου όγκου πυκνού διαλύματος HNO₃ ώστε να αποφευχθεί η κατακρήμνιση των μετάλλων. Η απαιτούμενη ρύθμιση του pH των δειγμάτων στο εύρος 3–9 πραγματοποιείται πάντοτε μετά την προσθήκη της χαρτόμαζας στα δείγματα των υδατικών διαλυμάτων και των υγρών αποβλήτων. Για τον προσδιορισμό της αρχικής διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων, μετά τη ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή, το δείγμα διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm και ακολουθεί μέτρηση της περιεχόμενης

συγκέντρωσής του σε μέταλλα. Η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιείται με προσθήκη αμελητέου όγκου 0.1 M NaOH και HNO₃ ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή του όγκου του διαλύματος.

Οι διεργασίες της προσρόφησης/ιοντοεναλλαγής λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης του αιωρήματος ιών –διαλύματος μετάλλου για 2 ώρες στα 170 rpm και σε θερμοκρασία 25°C. Κατά την επαφή των ιών με τα διαλύματα μετάλλων πραγματοποιείται συνεχής έλεγχος του pH και ρύθμιση αυτού όταν αυτό απαιτείται.

3.8.4 Είδος και συγκέντρωση χαρτόμαζας

Τα δύο διαφορετικά είδη χαρτόμαζας που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω των διεργασιών της προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής είναι η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα MKX και η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα ΧΤΧ με κιτρικό οξύ (CA) διαφορετικών συγκεντρώσεων προερχόμενες από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας. Η περιγραφή των εν λόγω προσροφητών πραγματοποιείται στις Ενότητες 3.2 και 3.3. Η απόδοση της κάθε χαρτόμαζας για την απομάκρυνση των υπό εξέταση μετάλλων από υδατικά διαλύματα μετάλλων (εφαρμογή MKX, ΧΤΧ) και υγρά απόβλητα (εφαρμογή MKX) εξετάζεται με τη διενέργεια πειραμάτων προσρόφησης σε συστήματα διαλείποντος έργου ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.7 για διαφορετικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές είναι το pH του διαλύματος, το είδος και η συγκέντρωση του μετάλλου και η παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα, η σύσταση της υγρής φάσης και η πιθανή παρουσία ουσιών και άλλων ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά με το μέταλλο, η συγκέντρωση της χαρτόμαζας, ο χρόνος επαφής της χαρτόμαζας με το μέταλλο. Ο βαθμός επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα της κάθε χαρτόμαζας πραγματοποιείται μεταβάλλοντας κάθε φορά μία μόνο παράμετρο και διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Η επίδραση της συγκέντρωσης του μέσου τροποποίησης (κιτρικό οξύ) στην απόδοση της μηχανικής χαρτόμαζας εξετάζεται επιλεκτικά μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στη μελέτη των ισόθερμων ισορροπίας.

Οι συγκεντρώσεις των δύο τύπων χαρτόμαζας που εξετάζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα κυμαίνονται από 0.5–10 g/l. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται στην Ενότητα 3.7 διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους όπως το pH και τη θερμοκρασία της υγρής φάσης, το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου και τον χρόνο επαφής.

3.8.5 Κινητική προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη MKX και τη ΧΤΧ πραγματοποιείται σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων και υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα τα οποία στην παρούσα διατριβή χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικά υγρά απόβλητα (προσομοιωμένα). Μέσα από την μελέτη της κινητικής πραγματοποιείται έλεγχος της εφαρμογής των μοντέλων κινητικής αντίδρασης και του μοντέλου διάχυσης που επιτρέπει τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης των ιόντων στη στερεά φάση. Τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και στα υγρά απόβλητα η κινητική της προσρόφησης του Pb, του Ni και του Zn μελετάται εφαρμόζοντας τη MKX και εξετάζεται σε pH 6, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) σε συνθήκες πλήρους ανάδευσης (170 rpm).

Δείγματα λαμβάνονται από το υπερκείμενο του αιωρήματος ιών ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, διηθούνται και ανιχνεύεται η περιεχόμενη συγκέντρωσή τους σε μέταλλο. Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία είναι μικρότερος από το 2% του συνολικού όγκου του διαλύματος. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν 3 φορές. Η συγκέντρωση q_t (mg/g) του μετάλλου που προσροφάται στις χαρτόμαζες υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης 3.24 ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση του εκάστοτε μετάλλου υπολογίζεται από την εξίσωση 3.23. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τα πειράματα της κινητικής εφαρμόζονται στις εξισώσεις των μοντέλων πρώτης και δεύτερης τάξης που δίνονται στην Ενότητα 2.7.2 για τον προσδιορισμό των συντελεστών τους, καθώς και στην εξίσωση του μοντέλου διάχυσης (ενδοσωματιδιακή διάχυση) (Ενότητα 2.7.3) για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των μετάλλων στη στερεά φάση και των υπόλοιπων σταθερών των μοντέλων αυτών.

3.9 Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα

Η εφαρμογή προϊόντων χάρτου ως μέσα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (αστικά/βιομηχανικά) είναι αρκετά περιορισμένη. Ωστόσο, η μελέτη της απόδοσης του χαρτιού ως μέσο προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, όπου η ιοντική ισχύς του διαλύματος λόγω της συνύπαρξης διαφόρων συστατικών επηρεάζει την συνολική του απόδοση, κρίνεται αναγκαία.

Η επιλογή της μελέτης προσρόφησης μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (προσομοιωμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα) βασίζεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε αυτά είναι συνήθως χαμηλές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι ένα μέρος των μετάλλων που περιέχεται στα υγρά απόβλητα απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης μέσω της κατακρήμνισης και της προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων (Ziolko et al., 2011; Oliver & Cosgrove; 1974). Ωστόσο, στα υγρά απόβλητα ορισμένα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω της επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $Al(OH)_3$), στη μορφή αδιάλυτων ουσιών, ανόργανων συμπλόκων με στερεά και σε ελεύθερες ή οργανικά δεσμευμένες διαλυτές μορφές (δεσμευμένα με οργανικούς υποκαταστάτες σε διαλυτές μορφές). Προκειμένου να μελετηθεί η συνεισφορά του χαρτιού στην απομάκρυνση των μετάλλων, κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση των αδιάλυτων μεταλλικών ιζημάτων/συμπλόκων που παραμένουν σε αιώρηση στα υγρά απόβλητα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα, επιτρέπουν τον εμπλουτισμό τους με κατιόντα του υπό εξέταση μετάλλου στην επιθυμητή τιμή συγκέντρωσης.

Οι παράμετροι που προσδιορίζονται για την ταυτοποίηση των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων και ένα ενδεικτικό εύρος τιμών τους δίνονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ενδεικτικές τιμές παραμέτρων υγρών αποβλήτων

Παράμετρος	Διακύμανση
pH	7.5-8.3
Αγωγιμότητα (mS/cm)	1400-1560
TDS (mg/l)	790
MLSS (mg/l)	92
MLVSS (mg/l)	55
COD (mg/l)	125-375
TC (mg/l)	170-250
IC-CO ₃ ²⁻ (mg/l)	82-104
TOC (mg/l)	90-144
DTC (mg/l)	180-190
DIC (mg/l)	106
DOC (mg/l)	79
Φαινόλες (mg/l)	0.9-1.1
NH ₄ -N (mg/l)	5-50
NO ₂ -N (mg/l)	0.03-1.00
NO ₃ -N (mg/l)	1.0-1.4
TN (mg/l)	67-97
DTN (mg/l)	76
N _{οργανικό} (mg/l)	45-50
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	25-30
P (mg/l)	5-32
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	60-130
Cl ⁻ (mg/l)	78-170

3.10 Βασικοί Υπολογισμοί

3.10.1 Προσδιορισμός υγρασίας ροφητικού μέσου

Ο προσδιορισμός της υγρασίας της εκάστοτε χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) βασίζεται στη πρότυπη μέθοδο TAPPI T 550 om-93 105 °C. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Κάψες αλουμινίου διαμέτρου 5 cm και ύψους 4 cm τοποθετούνται για 2 ώρες σε φούρνο αέρα στους 105±2°C και στη συνέχεια σε ξηραντήρα για 30 λεπτά μέχρι σταθεροποίησης του βάρους. Ακολουθεί ζύγιση και καταγραφή του ξηρού τους βάρους (απόβαρο) σε ζυγαριά ακριβείας 1 mg (3 δεκαδικών ψηφίων). Ποσότητα χαρτόμαζας 1g εισάγεται σε ξηρή προζυγισμένη κάψα και ακολούθως σε φούρνο αέρα σε θερμοκρασία 105±2°C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα για 30 λεπτά και στη συνέχεια γίνεται ζύγιση του νέου μικτού της βάρους (απόβαρο και μάζα χαρτιού). Το δείγμα τοποθετείται ξανά στον φούρνο για 1 ώρα, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, μέχρι σταθεροποίησης

του βάρους η οποία επιτυγχάνεται όταν μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων η ποσοστιαία διαφορά των τιμών βάρους δεν υπερβαίνει το 0.1%

Ο υπολογισμός της αρχικής περιεχόμενης υγρασίας της χαρτόμαζας πραγματοποιείται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Ποσοστιαία Υγρασία (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} (100) \quad (3.22)$$

όπου, W_1 : είναι το αρχικό βάρος δείγματος πριν την ξήρανση(g) και W_2 : είναι το τελικό βάρος ξηρού δείγματος μετά την ξήρανση (g).

3.10.2 Υπολογισμοί βασικών παραμέτρων των διεργασιών προσρόφησης-εκρόφησης

Η συνολική απόδοση (% A_M) του μελετούμενου προσροφητικού μέσου ως προς την απομάκρυνση του εκάστοτε μετάλλου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(\%A_M) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.23)$$

όπου: C_0 (mg/l) είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα και C_t (mg/l) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου που μετράται στο τέλος της διεργασίας απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων.

Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (προσροφητική ικανότητα q_t σε mg/g) τη χρονική στιγμή t υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_t = \frac{(C_{\delta 0} - C_t)V}{m} \quad (3.24)$$

όπου: C_0 (mg/l) είναι η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή $t=0$, C_t (mg/l) είναι η τελική συγκέντρωση του μετάλλου που μετράται στο τέλος της διεργασίας, V (l) είναι ο όγκος του διαλύματος και m (g) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού.

Η προσροφητική ικανότητα του υλικού στο εκάστοτε μέταλλο προσδιορίζεται σε συνθήκες ισορροπίας του συστήματος ρόφησης, όταν η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση προσεγγίσει τη συγκέντρωση ισορροπίας ($C_t=C_e$). Ο υπολογισμός αυτός, εμπεριέχει τη συγκέντρωση του μετάλλου που βρίσκεται σε διαλυτή μορφή καθώς στην αρχική τιμή συγκέντρωσης ένα ποσοστό του μετάλλου είναι αδιάλυτο λόγω καταβύθισης ή/και συμπλοκοποίησης. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται μπορεί να εκφραστεί σε διάφορες μονάδες, συγκεκριμένα σε mg μεταλλικών ιόντων ανά γραμμάριο προσροφητή όταν πρόκειται για μηχανικές διεργασίες και σε mmol/g όταν λαμβάνεται υπόψη η στοιχειομετρία και ο μηχανισμός της διεργασίας. Στην παρούσα διατριβή, η απόδοση των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα υδατικά διαλύματα καθώς και από υγρά απόβλητα γίνεται βάσει του υπολογισμού των q_t , q_e και q_m σε mg/g, καθώς οι τιμές που προκύπτουν αποκτούν περισσότερο πρακτική σημασία. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του χαρτιού q_m δίνεται και σε mmol/g ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση της απόδοσής του για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων σε σχέση με άλλους προσροφητές.

Ο συντελεστής κατανομής (ml/g) του κατιόντος που προσροφάται αποτελεί μέτρο της εκλεκτικότητας του προσροφητή και δίνεται από τη σχέση:

$$k_d = \frac{(C_{\delta 0} - C_{\tau})}{C_{\tau}} \times \frac{V}{m} \quad (3.25)$$

Στην περίπτωση της εκρόφησης η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στη χαρτόμαζα σε χρόνο t q_{td} (mg/g) δίνεται από τη σχέση:

$$q_{td} = \frac{(C_{ea} - C_{td})V'}{m} \quad (3.26)$$

όπου C_{ea} (mg/l) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χαρτόμαζα στην ισορροπία και επομένως είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της εκρόφησης, C_{td} (mg/l) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα αναγέννησης σε χρόνο t , V' είναι ο όγκος του διαλύματος αναγέννησης και m είναι η μάζα της χαρτόμαζας. Η συγκέντρωση του μετάλλου που εκροφάται ανά μονάδα μάζας χαρτόμαζας Q_{td} (mg/g) στην υγρή φάση σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{td} = \frac{C_{td}V'}{m} \quad (3.27)$$

Η απόδοση της εκρόφησης (% E) υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(\%)E = \frac{Q_{ed}}{Q_{ea}} \times 100 \quad (3.28)$$

Όπου Q_{ed} (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που απελευθερώνεται από τη ΜΚΧ στο διάλυμα και q_{ea} (mg/g) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στην ισορροπία.

3.11 Μέθοδοι προσδιορισμού δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης των προσροφητών

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται οι αναλύσεις που διενεργούνται στη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (ΜΚΧ) και στη χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα (ΧΤΧ) προερχόμενες από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο χαρακτηρισμός τους.

3.11.1 Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των παραχθέντων τύπων μηχανικής χαρτόμαζας (μηχανικά/χημικά τροποποιημένη) πραγματοποιείται με τη μέθοδο φασματοσκοπείας φθορισμού ακτίνων Χ. Η ανάλυση XRF πραγματοποιείται με τη χρήση οργάνου διασποράς μήκους κύματος (Wavelength - Dispersive XRF) μοντέλου ARL ADVANT XP. Η ανάλυση φθορισμού ακτίνων Χ αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης των υλικών. Το όργανο διαθέτει διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας Χ, η οποία γίνεται βάσει του διαφορετικού μήκους κύματος των

εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών. Η πηγή παράγει πρωτογενή ακτινοβολία ακτίνων Χ, η οποία εξερχόμενη προσπίπτει στο προς ανάλυση δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων Χ των στοιχείων του δείγματος. Το σύστημα ανίχνευσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θέσης των κορυφών της φθοριζόμενης ακτινοβολίας για την ποιοτική ανάλυση, ενώ από τη μέτρηση της έντασης των κορυφών προκύπτει η ημιποσοτική ανάλυση και η σύσταση του δείγματος. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις.

Η προεπεξεργασία του χαρτιού για τη διενέργεια της XRF ανάλυσης περιλαμβάνει ξήρανση σε φούρνο στους 105°C. Τα δείγματα χαρτιού δεν υπόκειται σε περαιτέρω κατεργασία όπως απαιτεί η ανάλυση, καθώς στη προετοιμασία παρασκευής τους περιλαμβάνεται το στάδιο της ομογενοποίησης.

3.11.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Η ανάλυση FT-IR επιτρέπει τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων του χαρτιού οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Επιπλέον, η εν λόγω ανάλυση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις σύμπλοκες ενώσεις που δημιουργούνται μεταξύ των προσροφούμενων μεταλλικών ιόντων και των ενεργών ομάδων, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνει τη χημική τροποποίηση της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ.

Η κύρια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4000 έως 400 κυματαριθμούς, cm^{-1} (κυματαριθμός=1/λ, όπου λ=μήκος κύματος σε cm). Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο, η απόσταση του οποίου μεταβάλλεται κατά λίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Το κυριότερο εξάρτημα είναι το συμβολόμετρο με το κινητό κάτοπτρο. Βάσει του σήματος που εξέρχεται του συμβολομέτρου λαμβάνεται το συμβολόγραμμα που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου και δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Με τη βοήθεια ενός laser He-Ne μετράται η θέση του κινούμενου κατόπτρου. Η τελική εικόνα ενός φάσματος FT-IR είναι η αποκωδικοποίηση του συμβολογράμματος με τον μετασχηματισμό Fourier.

3.11.3 Ολικός άνθρακας (TC, IC)

Ο προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου είναι σημαντικός για το χαρτί καθώς αποτελεί οργανικό υλικό λόγω της κυτταρινούχας δομής του. Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών που περιέχονται στο χαρτί (πληρωτικά υλικά: ανθρακικό ασβέστιο, ανθρακικό μαγνήσιο). Η μέτρηση του ολικού άνθρακα (TC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) στο χαρτί και τα υγρά απόβλητα πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Total Organic Analyzer (TOC-V).

Προσδιορισμός TOC: Το TOC προσδιορίζεται από τη διαφορά του TC με το IC (μέθοδος: TC – IC). Η μέθοδος αυτή συνίσταται για δείγματα που περιέχουν $\text{IC} \leq \frac{1}{2} \text{TC}$.

Προσδιορισμός TC: Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (στους 720°C) στον σωλήνα καύσης και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία, ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

3.11.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM-EDX)

Ο προσδιορισμός της μορφολογίας και της δομής των κυτταρινούχων ινών, καθώς και η ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση αυτών πραγματοποιείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) Quanta 200 της FEI. Το μικροσκόπιο έχει δυνατότητα εστίασης 3.5nm και λειτουργεί σε συνδυασμό με το φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDX). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μία σύγχρονη και ευέλικτη μέθοδος ανάλυσης της μικροδομής των υλικών. Το μικροσκόπιο επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm, ενώ χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Η SEM παρέχει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας, εφαρμόζοντας παράλληλα ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων παρέχοντας τη δυνατότητα διενέργειας ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης του εξεταζόμενου υλικού.

Η ανάλυση SEM-EDX διενεργείται προκειμένου να εξετασθεί η δομή, η μορφολογία και η διάταξη των ινών καθώς και η πιθανή μεταβολή τους πριν και μετά τις διεργασίες τροποποίησης του χαρτιού εφημερίδας. Από την ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση μπορεί να προσδιοριστεί η αναλογία άνθρακα/αζώτου/οξυγόνου (C/N/O).

Η προεπεξεργασία του χαρτιού για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας του μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης περιλαμβάνει ξήρανση στους 105 °C.

3.11.5 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης δεδομένου ότι οι κρυσταλλικές περιοχές του χαρτιού περιθλούν τις ακτίνες Χ (Segal, 1959; Krassig et al., 1961; Nelson, 1961). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν επίσης να ανιχνευτούν υλικά επιβάρυνσης όπως θειικά άλατα, ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του τιτανίου και διάφοροι άργιλοι, υλικά τα οποία είναι επίσης κρυσταλλικά και περιθλούν τις ακτίνες Χ (Beazley, 1991). Η ανάλυση XRD των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ τύπου Siemens, μοντέλο D-5000, το οποίο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-Kα). Η μονάδα λειτουργεί στα 30 mA και στα 40 kV σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ από το δείγμα και εξάγονται διαγράμματα που δείχνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος και περιλαμβάνουν τη σχετική ένταση και τη γωνία εμφάνισης (d-spacings) της κάθε κορυφής.

3.11.6 Επιφανειακό φορτίο (ζ-δυναμικό)

Το επιφανειακό φορτίο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των προϊόντων χάρτου καθώς επηρεάζει τη δομή, τη μορφολογία, την διάταξη των ινών καθώς και την επίδραση των πρόσθετων υλικών στη δομή του χαρτιού (Bhardwaj & Nguyen 2005). Το φορτίο των ινών στα προϊόντα χάρτου παίζει καθοριστικό ρόλο τόσο στη συσσώρευση των σωματιδίων όσο και στο βαθμό επίδρασης των διαφόρων προσθέτων του χαρτιού στις τελικές του ιδιότητες (Bhardwaj & Nguyen 2005). Επιπλέον, συνδέεται στενά με το σχηματισμό και τη συνοχή των ινών και των πληρωτικών υλικών κατά τις διεργασίες της μορφοποίησης, του πρεσαρίσματος και της ξήρανσης του χαρτιού.

Στη διεργασία της προσρόφησης, το επιφανειακό φορτίο καθορίζει την εκλεκτικότητα του χαρτιού ως προς τα μεταλλικά ιόντα ανάλογα με τη τιμή pH του διαλύματος μετάλλου. Οι κυτταρινούχες ίνες όταν είναι διεσπαρμένες στο νερό υπό τη μορφή αιωρήματος, έχουν συνήθως αρνητικό φορτίο λόγω της παρουσίας ιονισμένων όξινων ομάδων των ημικυτταρινών και της λιγνίνης (Bhardwaj et al. 2007). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι ημικυτταρίνες περιέχουν αρνητικά φορτισμένες ενεργές ομάδες, η αύξηση του αριθμού των ιονισμένων καρβοξυλικών ομάδων μέσα από τις διεργασίες της πολτοποίησης και της απομελάνωσης οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση του ανιοντικού χαρακτήρα του χαρτιού (Mathews et al. 2004). Ο αριθμός των φορτισμένων ομάδων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των ινών (την προέλευσή τους) ενώ η κατανομή του φορτίου εξαρτάται από τις αλλαγές στη μορφολογία των ινών (Bhardwaj et al. 2007).

Ένας έμμεσος τρόπος προσδιορισμού του συνολικού φορτίου επιφάνειας ενός προσροφητή είναι η μέτρηση του ζ-δυναμικού (ηλεκτροφορητική κινητικότητα). Από τον προσδιορισμό του μπορεί να υπολογιστεί το ισοηλεκτρικό σημείο (pH_{zpc} —zero point charge) το οποίο σχετίζεται με ηλεκτροκινητικά φαινόμενα και αποτελεί ένδειξη του φορτίου επιφάνειας των ινών, όχι όμως κατά απόλυτη τιμή.

Η ύπαρξη καθαρού φορτίου στην επιφάνεια των σωματιδίων (κολλοειδές) επηρεάζει την κατανομή των ιόντων που υπάρχουν γύρω από το σωματίδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των αντισταθμιστικών ιόντων (counterions) κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου. Συνεπώς, στην περιοχή της διεπιφάνειας σωματιδίου – υγρού σχηματίζεται μία ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Η στοιβάδα αποτελείται από μία εσωτερική περιοχή, η οποία περιλαμβάνει ιόντα δεσμευμένα σχετικά ισχυρά με τη φορτισμένη επιφάνεια και ονομάζεται στοιβάδα Stern και μία εξωτερική (διαχυτική) περιοχή, στην οποία η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων καθορίζεται από μία ισορροπία μεταξύ ηλεκτροστατικών δυνάμεων και τυχαίας θερμικής κίνησης (Steinbrecht et al., 1989). Η εξωτερική περιοχή ονομάζεται στοιβάδα Gouy-Chapman. Το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ της εσωτερικής στοιβάδας Stern και της εξωτερικής διαχυτικής στοιβάδας ονομάζεται ζ-δυναμικό. Το ζ-δυναμικό καθορίζεται από τη μέτρηση της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των φορτισμένων σωματιδίων.

Οι μετρήσεις του ζ-δυναμικού πραγματοποιήθηκαν με συσκευή Zetasizer NanoZS της εταιρίας Malvern Instruments Ltd εφοδιασμένη με κυψελίδα διασταυρούμενης δέσμης ZET 5104. Παρασκευάστηκε μία σειρά υδατικών διαλυμάτων χαρτόμαζας (μηχανικά/χημικά τροποποιημένης) με χρήση απιονισμένου νερού σε συγκέντρωση 0.025% κ.β και θερμοκρασία 25°C. Στα αιωρήματα ινών παραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH σε διαφορετικές τιμές καλύπτοντας το εύρος 3 έως 9. Το ζ-δυναμικό προσδιορίζεται από τις τιμές μετρήσεων της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των φορτισμένων ινών χαρτιού χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta U_E}{\varepsilon} \quad (3.29)$$

όπου U_E η ηλεκτροφορητική κινητικότητα, η το ιξώδες της υγρής φάσης (Pa s) και ε η διηλεκτρική σταθερά.

3.11.7 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) και το πορώδες της μηχανικής χαρτόμαζας, πριν και μετά τη χημική τροποποίηση, προσδιορίζονται μέσω της ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (BET) με τη βοήθεια του οργάνου Quantachrome Autosorb-1-MP. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 77 K.

3.11.8 Προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων στο χαρτί εφημερίδας (χώνευση-δοκιμή έκπλυσης)

Η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα υπόκειται σε διεργασία χώνευσης ώστε τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στις ίνες της να εισέλθουν στη διαλυτή φάση και στη συνέχεια να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους. Επιπλέον, για τον χαρακτηρισμό της χαρτόμαζας ως επικίνδυνο ή μη στερεό αναφορικά με την εκπλυσιμότητα βαρέων μετάλλων, προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά του για την αποδοχή του σε χώρο διάθεσης αποβλήτων, ακολουθείται η εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου EN 12457 για την οποία έχουν καθοριστεί σαφή όρια σύμφωνα με την Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2003/33/ΕΚ.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου VARIAN AA240FS Fast Sequential (Ενότητα 3.6.4).

3.11.8.1 Δοκιμή εκπλυσιμότητας βάσει της Οδηγίας 2003/33/ΕΚ

Η συγκεκριμένη δοκιμή εκπλυσιμότητας πραγματοποιείται στο φυσικό pH του χαρτιού χωρίς τη ρύθμιση αυτού και βασίζεται στην Οδηγία 2003/33/ΕΚ. Δεδομένου ότι η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια συγκριτικά με το χαρτί εφημερίδας, η αναλογία υγρού/στερεού ($L/S = 10$ ml/g) της εν λόγω μεθόδου δεν δύναται να εφαρμοστεί. Για την εφαρμογή της δοκιμής, γίνεται προσαρμογή του λόγου στην τιμή $L/S = 35$ ml/g, δεδομένου ότι ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος διαλύματος για τον πλήρη εμποτισμό 1 g μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας είναι 30-35 ml. Για την διεξαγωγή της μεθόδου γίνεται χρήση υπερκάθαρου νερού. Στο υδατικό αιώρημα των ινών εφαρμόζεται ανάδευση για 24 ώρες.

3.11.8.2 Δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP -EPA

Η δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP βασίζεται στην μέθοδο US EPA 1311 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια. Για τον προσδιορισμό του pH της χαρτόμαζας, ποσότητα 5 g εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως όγκου 500 ml στο οποίο προστίθεται υπερκάθαρο νερό όγκου 175 ml. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για 5 λεπτά και στη συνέχεια μέτρηση της τιμής του pH με pHμετρο MP125 της Mettler Toledo. Ως εκχυλιστικό υγρό επιλέγεται διάλυμα οξικού οξέος

(glacial CH_3COOH), δεδομένου ότι το pH της χαρτόμαζας υπερβαίνει την τιμή 5. Οξικό οξύ όγκου 5.7 ml προστίθεται σε 500 ml υπερκάθαρου νερού, αραιώνοντας σε τελικό όγκο 1l. Το pH του διαλύματος έχει τιμή 2.88 ± 0.05 . Ο ελάχιστος δυνατός όγκος διαλύματος που απαιτείται για τον πλήρη εμποτισμό της χαρτόμαζας, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ανάδευση, είναι 35 ml. Συνεπώς, η αναλογία υγρού/στερεού ($L/S = 20 \text{ ml/g}$) που προβλέπει η οδηγία δεν είναι εφικτή. Για τον λόγο αυτό, όμοια με τη δοκιμή εκπλυσιμότητας 2003/33/ΕΚ, επιλέγεται η αναλογία $L/S = 35 \text{ ml/g}$. Ποσότητα χαρτόμαζας 1g (ξηρό βάρος) και διάλυμα οξικού οξέος όγκου 35 ml εισάγονται σε κλειστό δοχείο και αναδεύονται για 18 ώρες με ταχύτητα $30 \pm 2 \text{ rpm}$. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 2 ώρες. Ακολουθεί διήθηση του υπερκείμενου υγρού (έκπλυμα, leachate) υπό ελαττωμένη πίεση με σύστημα διήθησης της Millipore, χρησιμοποιώντας αντλία κενού τύπου WP6122050 (Millipore) με μεμβράνη Whatman 0.45 μm . Πραγματοποιείται μέτρηση του pH του εκπλύματος. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στο ξέπλυμα, πραγματοποιείται χώνευση με χρήση HNO_3 .

3.11.8.3 Εκπλυσιμότητα με χώνευση και τη χρήση $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Η διαδικασία χώνευσης που ακολουθείται είναι η εξής: ποσότητα δείγματος χαρτιού (0.5 g ξηρού βάρους) τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα (κωνική φιάλη χώνευσης) όπου πραγματοποιείται προσθήκη 4 ml H_2SO_4 καθαρότητας 97%. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε διακριβωμένη συσκευή χώνευσης της HACH (μοντέλο 23130-20, -21) σε θερμοκρασία 440°C και μετά την πάροδο 5 λεπτών γίνεται προσθήκη 16.7 ml διαλύματος H_2O_2 30%. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου, που σηματοδοτείται από τη στιγμή που θα πέσει και η τελευταία σταγόνα αυτού στην κωνική φιάλη ώστε το διάλυμα να γίνει διαυγές, το διάλυμα αφήνεται στη συσκευή χώνευσης επιπλέον ένα λεπτό. Στην περίπτωση που το χρώμα του διαλύματος δεν γίνει διαυγές μετά την προσθήκη του H_2O_2 πραγματοποιείται επιπλέον προσθήκη στο διάλυμα 8.4 ml H_2O_2 . Στη συνέχεια, η κωνική φιάλη απομακρύνεται από τη συσκευή χώνευσης και αφήνεται έως ότου το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος διαμέσου φίλτρων GF/C της Whatman και ογκομέτρηση του διηθήματος. Προκειμένου να επιτευχθεί η παραλαβή όλου του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη, κατά τη διάρκεια της διήθησης του διαλύματος προστίθεται σταδιακά απιονισμένο νερό ώστε ο τελικός όγκος του προς ανάλυση δείγματος να είναι 50 ml. Ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων που περιέχονται σε αυτό, πιθανά κατόπιν κατάλληλης αραιώσης. Η συγκέντρωση κάθε μέταλλου που περιέχεται αρχικά στη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα υπολογίζεται από το πηλίκιο του γινομένου της συγκέντρωσης του μετάλλου που ανιχνεύεται στο διήθημα επί τον τελικό όγκο του διαλύματος που λαμβάνεται από τη διήθηση προς την ποσότητα του δείγματος χαρτόμαζας:

$$C_M = \frac{C_{\delta\eta\theta} \times V_{\delta\eta\theta}}{m_{\text{χαρτ.}}} \quad (3.30)$$

3.11.8.4 Εκπλυσιμότητα με χώνευση και τη χρήση $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

Η διαδικασία χώνευσης που ακολουθείται είναι η εξής: ποσότητα μηχανικής χαρτόμαζας 1 g ξηρού βάρους εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως όγκου 500 ml στο οποίο προστίθενται 10 ml HNO_3 και 2 ml H_2SO_4 . Το αιώρημα ινών υπόκειται σε ήπια θέρμανση σχεδόν μέχρι ξηρού. Στην συνέχεια η θέρμανση διακόπτεται και προστίθενται επιπλέον 5 ml HNO_3 τα οποία

θερμαίνονται μέχρι την πλήρη πέψη. Μετά την πέψη γίνεται σταδιακή προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τελικό όγκο 80 ml ο οποίος διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm. Ακολουθεί προσθήκη απιονισμένου νερού ώστε ο τελικός όγκος του διηθήματος να είναι 100 ml. Τέλος, για τον προσδιορισμό των θειικών SO_4^{2-} , δείγμα όγκου 5 – 20 ml μεταφέρεται σε ογκομετρική φυάλη των 50 ml και πραγματοποιείται εξουδετέρωση με NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνης. Ο προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιείται με ICP-MS και AAS. Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μελετούμενα προσροφητικά μέσα αποτελούν η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (ΜΚΧ) και η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα (ΧΤΧ) με κιτρικό οξύ διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.5 N CA, 1N CA). Τα δύο είδη χαρτόμαζας εξετάζονται ως αυτοτελή μέσα προσρόφησης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Για τον χαρακτηρισμό τους πραγματοποιούνται αναλύσεις που περιγράφονται στην Ενότητα 3.11, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στην ενότητα 4.1.

Τα αποτελέσματα της μελέτης απομάκρυνσης των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων Pb, Zn και Ni από τα δύο είδη χαρτόμαζας αναφορικά με την επίδραση των παραμέτρων προσρόφησης παρουσιάζονται στις ενότητες 4.2 – 4.4.

4.1 Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων

4.1.1 Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης των προσροφητικών μέσων (σε μορφή οξειδίων), όπως προκύπτει από τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό της XRF ανάλυσης.

Πίνακας 4.1: Χημική ανάλυση προσροφητών

Χημικό στοιχείο (Οξείδιο)	Κανονικοποιημένη συνολική χημική σύσταση (% κ.β.)			Χημική σύσταση (% κ.β.) ως προς τα ανόργανα συστατικά		
	ΜΚΧ	ΧΤΧ 0.5N CA	ΧΤΧ 1N CA	ΜΚΧ	ΧΤΧ 0.5N CA	ΧΤΧ 1N CA
Ca (CaO)	1.26	0.11	0.04	33.07 ± 1.34	14.10 ± 0.94	8.51 ± 0.52
Si (SiO ₂)	1.05	0.20	0.14	27.56 ± 0.56	25.64 ± 0.24	29.79 ± 0.41
Al (Al ₂ O ₃)	0.63	0.25	0.13	16.54 ± 0.43	32.05 ± 0.26	27.66 ± 0.37
S (SO)	0.24	0.11	0.08	6.30 ± 0.45	14.10 ± 0.56	17.02 ± 0.64
K (K ₂ O)	0.26	0.07	0.05	6.82 ± 0.23	8.97 ± 0.42	10.64 ± 0.25
Ti (TiO ₂)	0.01	-	-	0.26 ± 0.55	-	-
Fe (Fe ₂ O ₃)	0.15	0.04	0.03	3.94 ± 0	5.13 ± 0.16	6.38 ± 0.18
Mg (MgO)	0.07	-	-	1.84 ± 0.13	-	-
Mn (MnO)	0.14	-	-	3.67 ± 0.32	-	-
C (ολικός)	41.98 ± 0.86	50.72 ± 0.72	54.25 ± 0.62	-	-	-
O	44.04 ± 1.1	44.11 ± 1.04	44.28 ± 0.94	-	-	-
N	2.57 ± 0.98	1.83 ± 1.32	1.67 ± 1.42	-	-	-

*ΜΚΧ: Μηχανικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα, ΧΤΧ 0.5N CA: Χημικά Τροποποιημένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 0.5N, ΧΤΧ 1N CA: Χημικά Τροποποιημένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 1N

Τα αποτελέσματα της παραπάνω στοιχειακής ανάλυσης, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη υλικών επιβάρυνσης και επικάλυψης στο χαρτί εφημερίδας τα οποία περιλαμβάνουν θειικά άλατα, ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο, διοξείδιο του τιτανίου, θεικό αργίλιο-κάλιο και διάφορους άργιλους. Οι συγκεντρώσεις του θείου μπορούν να αποδοθούν στην απορρόφηση χημικών ρύπων της ατμόσφαιρας όπως είναι το διοξείδιο του θείου (SO₂) το

οποίο οξειδώνεται με τη βοήθεια του οξυγόνου του αέρα σε τριοξείδιο του θείου (SO_3) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Οι παραπάνω ενώσεις μετατρέπονται σε ισχυρά ανόργανα οξέα λόγω της οξείδωσης με την υγρασία του αέρα και του χαρτιού (Daniel et al., 1990; De Feber et al., 1998). Τα υψηλά ποσοστά κ.β. ασβεστίου και μαγνησίου οφείλονται στην σκληρότητα του νερού που χρησιμοποιείται στα στάδια προετοιμασίας των προσροφητικών μέσων και στη διεργασία ανακύκλωσης του χαρτιού εφημερίδας η οποία αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή των προσροφητών.

Η μείωση της συνολικής κανονικοποιημένης ποσοστιαίας σύστασης (στήλες 1-3) μεταξύ της μηχανικά κατεργασμένης και της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ (CA) αποδίδεται στο γεγονός ότι οι ανόργανες ενώσεις του χαρτιού, αποτελούμενες από άλατα K, Ca και Mg είναι εκχυλίσιμες ακόμα και από ασθενή οξέα (Buchanan, 1975). Παρ'όλα αυτά οι ποσοστιαίες συστάσεις των ανόργανων συστατικών (στήλες 4-6) στις χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες είναι υψηλότερες από τη μηχανικά κατεργασμένη λόγω της απουσίας των στοιχείων Ti, Mg και Mn. Η παρουσία των ανόργανων συστατικών σε χαμηλές συγκεντρώσεις στη χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι σύμπλοκες ενώσεις που σχηματίζουν ορισμένα μέταλλα όπως ο σίδηρος, χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα με αποτέλεσμα να μην απομακρύνονται πλήρως ακόμα και μετά την προσθήκη κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 1N. Οι αλκαλικές γαίες, όπως το μαγνήσιο και το ασβέστιο, καθώς και μέταλλα όπως ο χαλκός σχηματίζουν λιγότερο σταθερά σύμπλοκα με αποτέλεσμα να απομακρύνονται ευκολότερα. Επιπλέον λόγοι που δυσχεραίνουν την πλήρη απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων είναι ο χαμηλός ρυθμός διάχυσης των ιόντων, η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και η χαμηλή κινητική ενέργεια του συστήματος.

Η μικρή διαφορά στη σύσταση μεταξύ των χημικά τροποποιημένων ινών με διαφορετικές συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος οφείλεται στο γεγονός ότι η τροποποίηση πραγματοποιείται στην ίδια τιμή pH με αποτέλεσμα ο βαθμός πρωτονίωσης των ινών να είναι σχεδόν ο ίδιος. Τα κατιόντα, απομακρύνονται σε μορφή σύμπλοκων ενώσεων με την περίσσεια κιτρικού οξέος κατά το στάδιο ξεπλύματος του χημικά τροποποιημένου χαρτιού. Η αύξηση του ολικού άνθρακα στις χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες οφείλεται στην εισαγωγή των καρβοξυλομάδων κατά την αντίδραση της εστεροποίησης οι οποίες σχηματίζουν εστερικούς δεσμούς με τις υδροξυλικές ομάδες της κυτταρίνης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων προσδιορισμού του ολικού άνθρακα επιβεβαιώνουν την εν λόγω αύξηση. Η μικρή μείωση στο ολικό άζωτο αποδίδεται στην απομάκρυνση αζωτούχων οργανικών ενώσεων του χαρτιού κατά τη χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ.

Η χρήση οξέων θεωρείται μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος απομάκρυνσης ιόντων μαγνησίου, χαλκού, μαγγανίου και ασβεστίου από τον χαρτοπολτό. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται είτε με τον μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής μεταξύ των δεσμευμένων μεταλλοκατιόντων στις ασθενείς όξινες ομάδες των υδρογονανθράκων της λιγνίνης και των υδρογονοκατιόντων H^+ των όξινων διαλυμάτων είτε με υδρόλυση των ανόργανων αλάτων που περιέχονται στις ίνες του χαρτιού.

Οι Chandraghatgi & Englezos (2008) χρησιμοποίησαν υδροχλωρικό οξύ (HCl 6N) και τον χηλικό παράγοντα DTPA για να απομακρύνουν τα περιεχόμενα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται δεσμευμένα στις ίνες της μη απομελανωμένης χημικής χαρτόμαζας (kraft) και του θερμομηχανικού πολτού. Οι ίνες του χαρτιού μετατρέπονται σε πρωτονιωμένη μορφή απαλλαγμένες από μεταλλοκατιόντα ενώ τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με το DTPA.

Τα αλκάλια Na^+ και K^+ σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκες ενώσεις με τα πολυκαρβοξυλικά οξέα τα οποία λειτουργούν ως συμπλοκοποιητές. Η μείωση της κατά βάρος σύστασης των ανόργανων συστατικών στις χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες μπορεί επίσης να αποδοθεί στην ιοντοεναλλάξιμη συμπεριφορά των ιόντων λόγω της μείωσης του pH κατά την προσθήκη του κιτρικού οξέος. Η χημική τροποποίηση πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον (pH=1.6-2) με αποτέλεσμα οι ίνες του χαρτιού να πρωτονιώνονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα πρωτόνια, τα οποία στη συνέχεια αντικαθιστούν τα δεσμευμένα στις ίνες κατιόντα.

4.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Η ανάλυση FT-IR επιτρέπει τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων των επεξεργασμένων χαρτιών εφημερίδας οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX) και της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0.5N και 1N (XTX 0.5N, 1N). Στον Πίνακα 4.2 συνοψίζονται οι λειτουργικές ομάδες που ανιχνεύονται στους προσροφητές.

Πίνακας 4.2: Λειτουργικές ομάδες των προσροφητών MKX, XTX

Κυματριθμός (cm^{-1})	Αντιστοίχιση	Ομάδα
1043 (1000-1100)	Stretching Δόνηση OH Πολυσακχαρίτες	C-O-C
1200	Δόνηση τάσης μεθοξυ- ομάδων, αλειφατικών και φαινολικών υδροξύλιων	C-O
3200-3500	Καρβοξυλικά οξέα	O-H
2849-2916	Αλκαλικές ομάδες (υδροξειδία)	(OH ⁻)
1335	Αλκάλια (δόνηση κάμψης)	CH ₂
1426, 875	Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)	C(=O)(O ⁻) ₂
1730	Εστέρες	R-COO-R'
1718	Αμίδια (πρωτεΐνες)	C=O

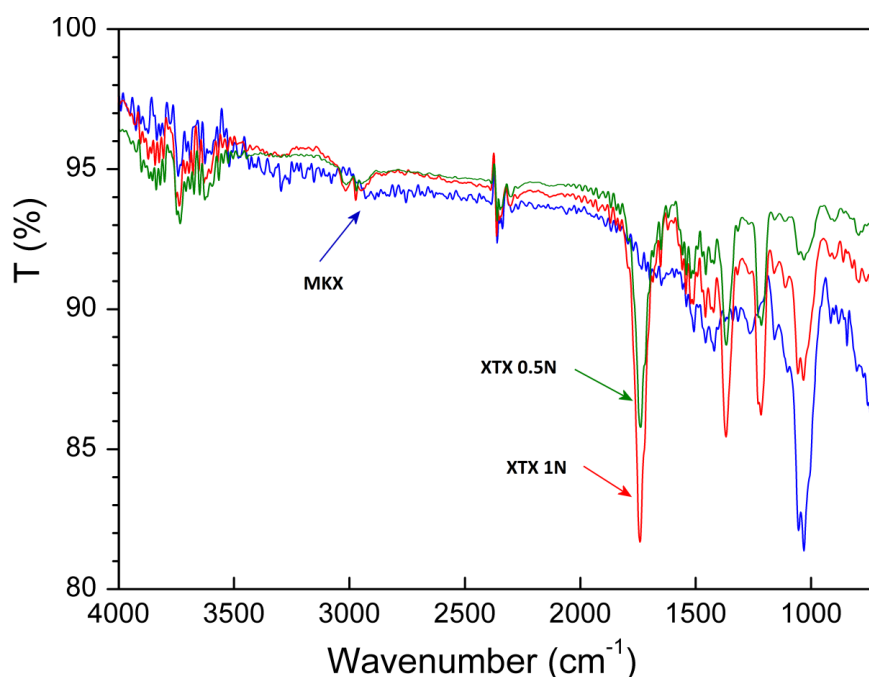
Τα φάσματα των προσροφητικών υλικών παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες λόγω της κυτταρινούχας τους δομής στο εύρος κυματαριθμών 500-4000 cm^{-1} και ταυτίζονται με το φάσμα της καθαρής κυτταρίνης βαμβακιού (Σχήμα 4.1). Τα φάσματα παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές κυτταρίνης στο εύρος 1000-1200 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1000-1100 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των ομάδων C-O-C των μορίων β-D-γλυκόζης και συγκεκριμένα των β-(1-4) γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης (Suflet, et al., 2006). Σε αυτό τον κυματαριθμό, οι χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες (ΧΤΧ) εμφανίζουν μικρότερες εντάσεις κορυφών από τη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (ΜΚΧ) λόγω του σχηματισμού εστερικών δεσμών μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού οξέος και των υδροξυλικών ομάδων της κυτταρίνης. Οι κορυφές στα 1200 cm^{-1} αντιστοιχούν στους δεσμούς C-O λόγω της δόνησης τάσης του αρωματικού δακτυλίου της λιγνίνης και συγκεκριμένα των ενεργών ομάδων της όπως οι μεθοξυ-ομάδες, τα αλειφατικά και τα φαινολικά υδροξύλια (δραστικότερη ομάδα) και οι αιθερικοί δεσμοί διαφόρων τύπων. Οι κορυφές στα 1335 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των υδροξυλικών ομάδων καθώς και στις παλόμενες δονήσεις κάμψης CH_2 . Στα 3500 cm^{-1} εμφανίζονται δονήσεις τάσης υδροξυλίων ενώ οι κορυφές στο εύρος κυματαριθμών 2849-2916 cm^{-1} παρουσιάζονται χαρακτηριστικές κορυφές των αλκαλικών ομάδων (υδροξειδίων). Η κορυφή στα 1640 cm^{-1} αποδίδεται στο ροφημένο νερό στις κυτταρινούχες ίνες. Οι κορυφές στα 3693 cm^{-1} και 3619 cm^{-1} αντιστοιχούν στο καοιλίτη ενώ οι κορυφές στις συχνότητες 1426 cm^{-1} και 875 cm^{-1} αντιστοιχούν στο ανθρακικό ασβέστιο.

Η χημική τροποποίηση η οποία πραγματοποιείται με την αντίδραση της εστεροποίησης επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της κορυφής στα 1730 cm^{-1} λόγω του σχηματισμού εστερικών δεσμών μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού οξέος και του μορίου της κυτταρίνης. Η κορυφή αυτή οφείλεται στις δονήσεις τάσης των εστερικών καρβονυλίων (McSweeney, et al., 2006). Η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών στα 1730 cm^{-1} , μεταξύ των χημικά τροποποιημένων κυτταρινούχων υλικών, αποδίδεται στην αύξηση της συγκέντρωσης κιτρικού οξέος από 0.5N σε 1N η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των σταυροδεσμών και συνεπώς των εστερικών δεσμών που σχηματίζονται. Τα μελετούμενα προσροφητικά μέσα αποτελούνται από καρβοξυλικά οξέα, αμίδια, αλκάλια και πολυσακχαρίτες. Οι ουσίες αυτές έχουν ανιχνευτεί στο χαρτί και σε άλλες ερευνητικές εργασίες.

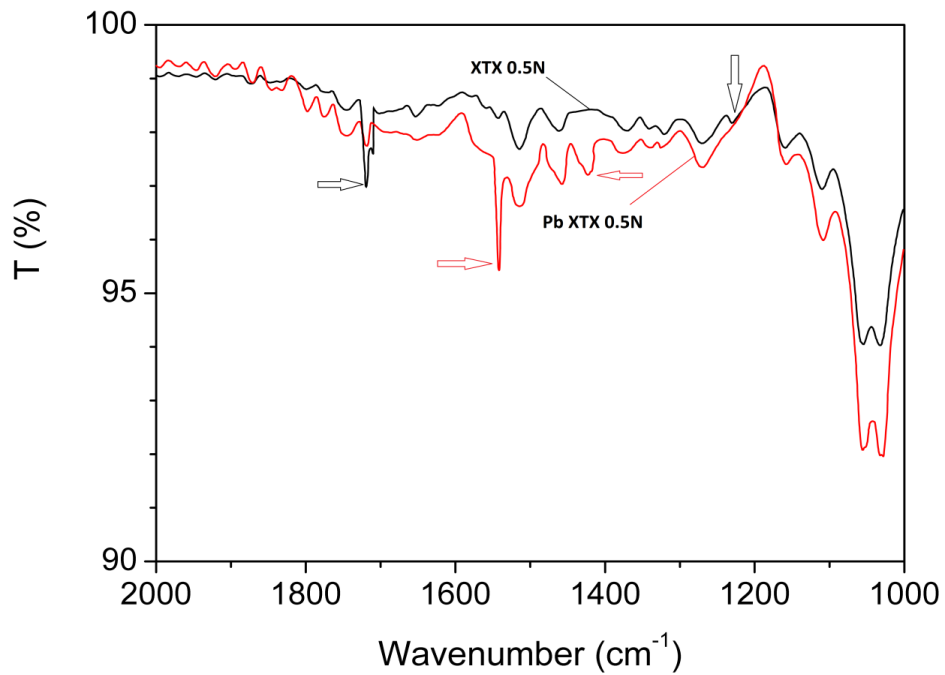
Η ανάλυση FT-IR πραγματοποιήθηκε επίσης για τον προσδιορισμό των δεσμών που δημιουργούνται λόγω της προσρόφησης ιόντων Pb από τις χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες (ΧΤΧ). Σύμφωνα με τα Σχήματα 4.2 και 4.3, τα δύο προσροφητικά μέσα παρουσιάζουν παρόμοια φάσματα πριν και μετά τη διεργασία της προσρόφησης. Ο σχηματισμός νέων κορυφών μετά την προσρόφηση ιόντων Pb επιβεβαιώνει τη σύνθετη φύση του χαρτιού. Ο βαθμός της μετατόπισης των κορυφών στις φορτισμένες χαρτόμαζα με ιόντα Pb μετά την προσρόφηση ($C_0=500 \text{ mg/l}$) αποτελεί ένδειξη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των λειτουργικών ομάδων και των ιόντων Pb. Η μικρής έντασης κορυφή στα 1718 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στους διπλούς δεσμούς των ελεύθερων καρβονυλίων (C=O), παρουσιάζει μετατόπιση στη χαμηλότερη συχνότητα στα 1540 cm^{-1} . Επιπλέον, η κορυφή που αντιστοιχεί στους δεσμούς C-O από τα 1215 cm^{-1} μετατοπίζεται στα 1415 cm^{-1} . Οι μετατοπίσεις αυτές υποδηλώνουν τη δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων των καρβονυλικών ομάδων της κυτταρινούχας δομής (Fourrest & Volesky, 1996). Η μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς υποδηλώνει την μεταβολή των δονήσεων λόγω του σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων των ιόντων Pb. Οι κορυφές μεταξύ των συχνοτήτων 1540 cm^{-1} και 1560 cm^{-1} αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση των καρβοξυλίων υποδηλώνοντας την πρόσδεση των μεταλλικών ιόντων Pb στις καρβοξυλικές ομάδες

σχηματίζοντας σύμπλοκες ενώσεις. Η απόσταση μεταξύ των κορυφών που αντιστοιχούν σε δεσμούς C=O και C-O ($\Delta = \nu_{C=O} - \nu_{C-O}$) συνδέεται με τη σχετική συμμετρία του καρβοξυλικού οξέος και εκφράζει τη φύση των δεσμών των καρβοξυλικών ομάδων (Fuks et al., 2006). Συγκεκριμένα, η απόσταση των εν λόγω δεσμών της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με συγκέντρωση κιτρικού οξέος 0.5N είναι μεγαλύτερη ($\Delta=125 \text{ cm}^{-1}$) από την απόσταση της τροποποιημένης χαρτόμαζας με 1N οξέος ($\Delta=95 \text{ cm}^{-1}$). Η χαμηλότερη τιμή της απόστασης Δ δηλώνει ότι μεγαλύτερος αριθμός καρβοξυλικών ομάδων της τροποποιημένης χαρτόμαζας με 1N κιτρικού οξέος συνδέονται με τα ιόντα Pb για τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων συγκριτικά με την τροποποιημένη χαρτόμαζα με 0.5N κιτρικού οξέος (Liu et al., 2011).

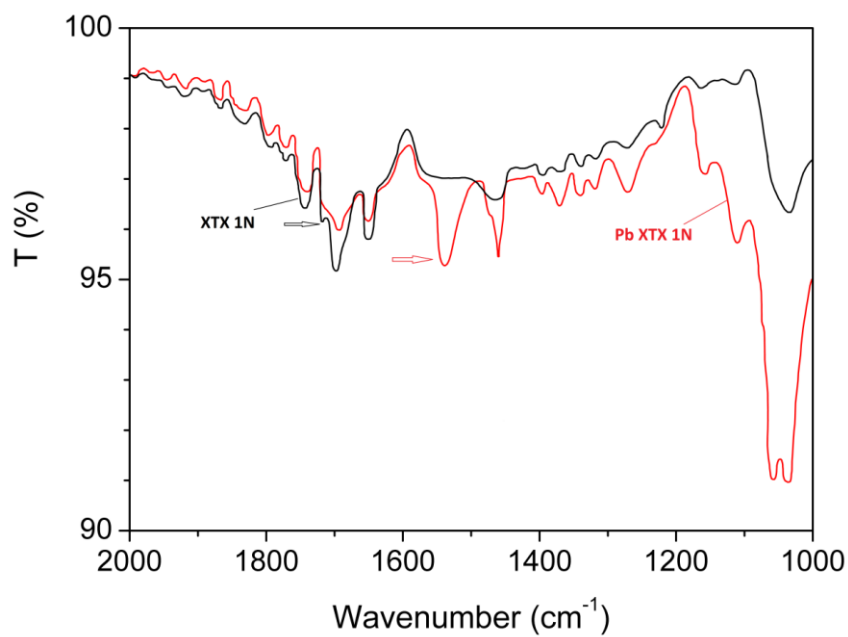
Μετά τη διεργασία προσρόφησης ιόντων Pb, διαπιστώνεται ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στις καρβοξυλομάδες $-\text{COO}^-$ έχουν μικρότερη ένταση σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές πριν την προσρόφηση. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στη συμμετοχή των ομάδων στη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων. Επιπλέον, η μετατόπιση των δονήσεων τάσης των υδροξυλίων από τα 3500 cm^{-1} (πριν την προσρόφηση) στα 3300 cm^{-1} (μετά την προσρόφηση) πιθανώς υποδηλώνει ότι τα υδροξύλια συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών των ιόντων Pb. Οι μεταβολές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές που εξετάζουν τις σύμπλοκες ενώσεις μεταξύ διαφόρων τροποποιημένων κυτταρινούχων υλικών και μεταλλικών ιόντων (Liu et al., 2011; Velazquez-Jimenez et al., 2013).



Σχήμα 4.1: Ανάλυση FT-IR μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX) και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας (XTX) με κιτρικό οξύ



Σχήμα 4.2: Ανάλυση FT-IR χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0.5N πριν (XTX 0.5N) και μετά την προσρόφηση ιόντων Pb (Pb XTX 0.5N)



Σχήμα 4.3: Ανάλυση FT-IR χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1N πριν (XTX 1N) και μετά την προσρόφηση ιόντων Pb (Pb XTX 1N)

4.1.3 Ολικός άνθρακας (οργανικός/ανόργανος)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας TOC προσδιορίζεται με τη μέθοδο από τη διαφορά του TC με το IC (μέθοδος: TC – IC) η οποία συνίσταται για δείγματα που περιέχουν IC $\leq \frac{1}{2}$ TC.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ολικού άνθρακα στα δύο είδη χαρτόμαζας παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.3: Ποσοστιαίες συστάσεις προσροφητών σε άνθρακα

Προσροφητικό υλικό	Ολικός οργανικός άνθρακας TOC (% κ.β.)	Ανόργανος άνθρακας IC (%κ.β.)	Ολικός άνθρακας TC (%κ.β.)
MKX	47.23	0.12	47.35
XTX 0.5N CA	50.72	-	50.72
XTX 1N CA	53.69	-	53.69

Από τα αποτελέσματα της σύστασης της μηχανικής χαρτόμαζας, η οποία έχει κατεργαστεί μηχανικά και χημικά, διαπιστώνεται ότι αποτελείται από υψηλά ποσοστά οργανικού άνθρακα ενώ ο ανόργανος άνθρακας βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω της παρουσίας ανθρακικών αλάτων (CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 , K_2CO_3) στη δομή της. Η εισαγωγή κιτρικού οξέος κατά την χημική τροποποίηση της χαρτόμαζας οδηγεί σε διαλυτοποίηση και απομάκρυνση των ανθρακικών ενώσεων με αποτέλεσμα η ποσοστιαία σύσταση του ανόργανου άνθρακα στη ΧΤΧ να μην είναι ανιχνεύσιμη. Επιπλέον, η χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ (CA) συγκεντρώσεων 0.5N και 1N συμβάλλει σε αύξηση του οργανικού άνθρακα, λόγω της εισαγωγής καρβοξυλομάδων στην αλυσίδα της κυτταρίνης, σε ποσοστά 9.5% και 13.4% αντίστοιχα.

4.1.4 SEM-EDX ανάλυση

Ο προσδιορισμός της μορφολογίας και της δομής της μηχανικής χαρτόμαζας, προερχόμενης από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας, πραγματοποιείται με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Η διαμόρφωση των ινών των δύο ειδών μηχανικής χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) αποτυπώνεται στις εικόνες που λαμβάνονται από το SEM (Σχήμα 4.4).

Η ανάλυση SEM-EDX πραγματοποιείται στην επιφάνεια των ινών στις χαρτόμαζες και στα ευδιάκριτα λευκά στίγματα–συσσωματώματα (spots) που παρατηρούνται στη MKX (Σχήμα 4.4(α)).

Στους Πίνακες 4.4 - 4.6 δίνονται ενδεικτικές αναλύσεις EDX της ποσοστιαίας συνεισφοράς των στοιχείων στην επιφάνεια των κυτταρινούχων ινών των προσροφητών και στα λευκά στίγματα της MKX. Στο Σχήμα 4.5 αποτυπώνεται η δομή και η μορφολογία των ινών της MKX σε χαρακτηριστικές εικόνες SEM.

Πίνακας 4.4: Ανάλυση SEM-EDX στην **επιφάνεια των ινών** της ΜΚΧ

Στοιχείο	Ποσοστιαία συνεισφορά (%)
C	44.7-55.8
N	2.0-2.6
O	43.1–47.8
Na	0.2-0.4
Mg	0.2-0.4
Al	0.04–3.9
Si	0.2-5.8
S	0.4-1.3
Cl	0.3-0.5
K	1.6-2.2
Ca	0.14-9.1
Fe	0.8

Πίνακας 4.5: Ανάλυση SEM-EDX στα **άσπρα στίγματα** των ινών (spots) της ΜΚΧ

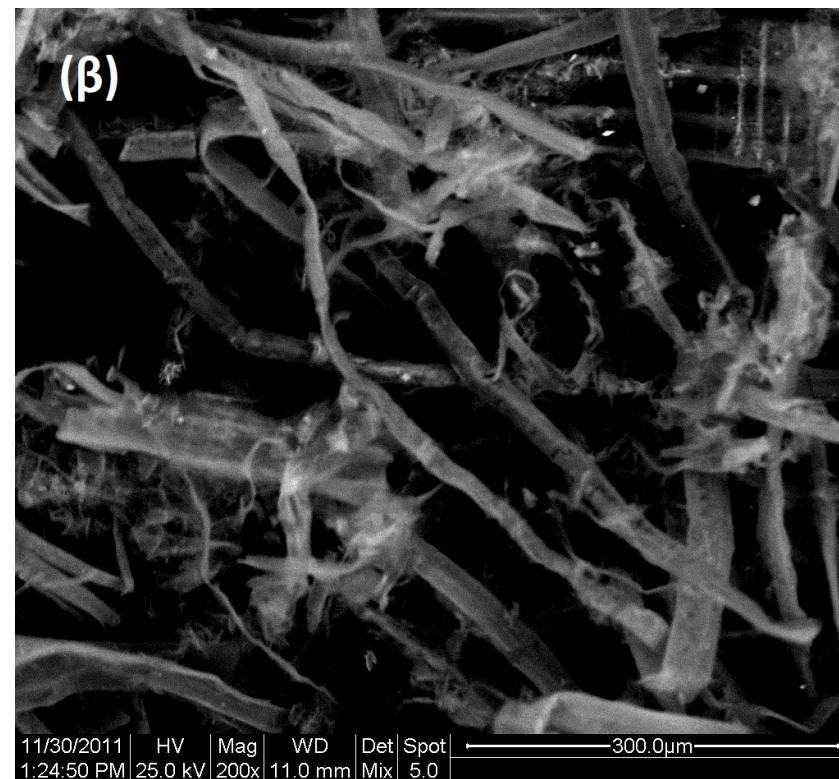
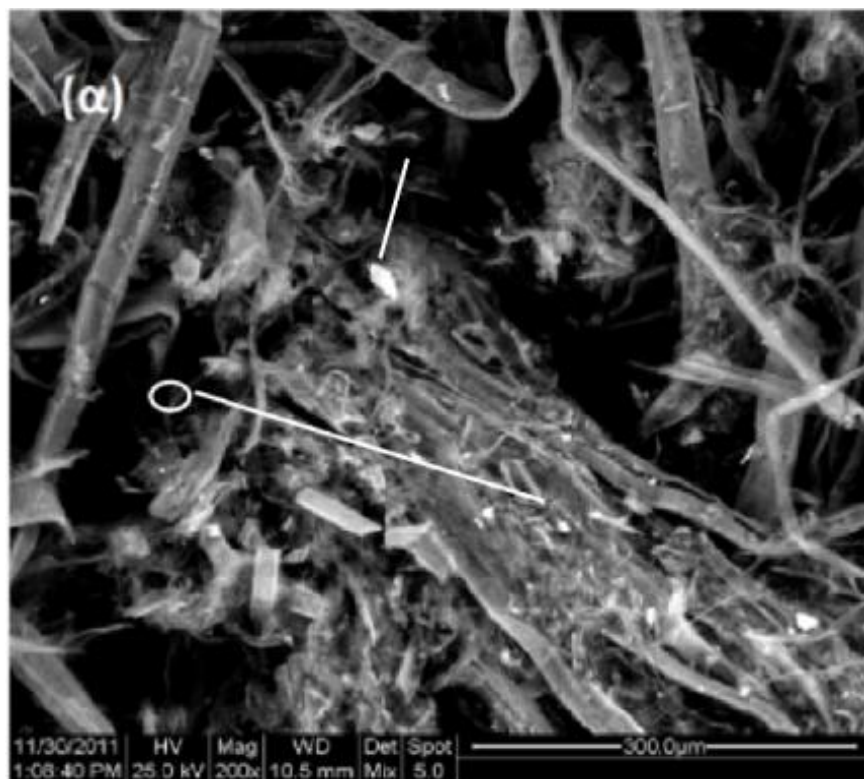
Στοιχείο	Ποσοστιαία συνεισφορά (%)
C	39-51
O	40-43
Mg	8-11
Al	0.4-5
Si	4-19

Πίνακας 4.6: Ανάλυση SEM-EDX στην **επιφάνεια των ινών** της ΧΤΧ

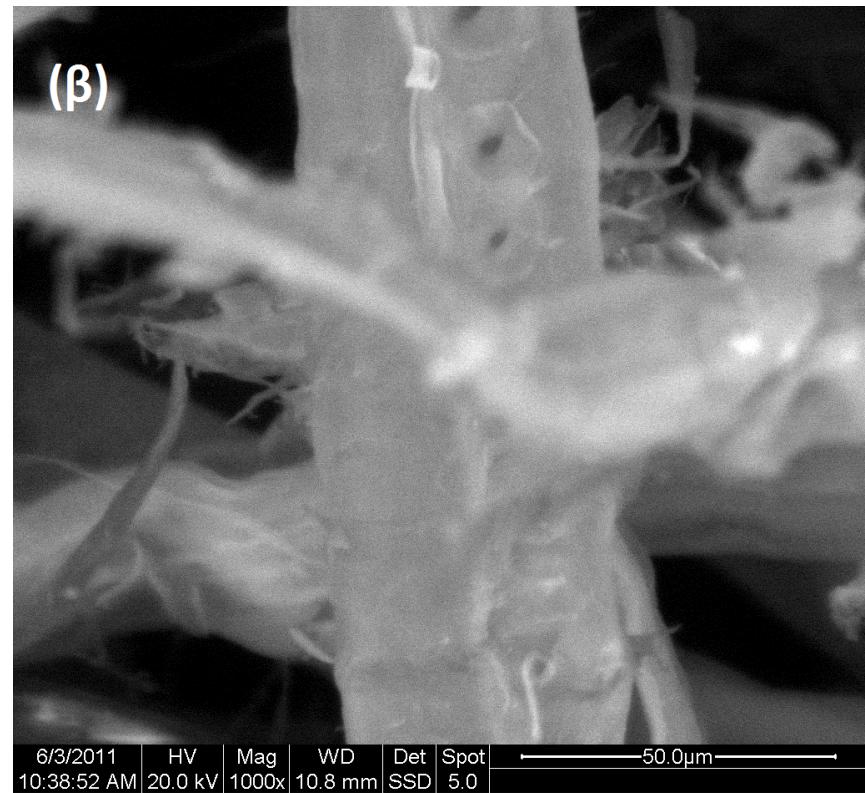
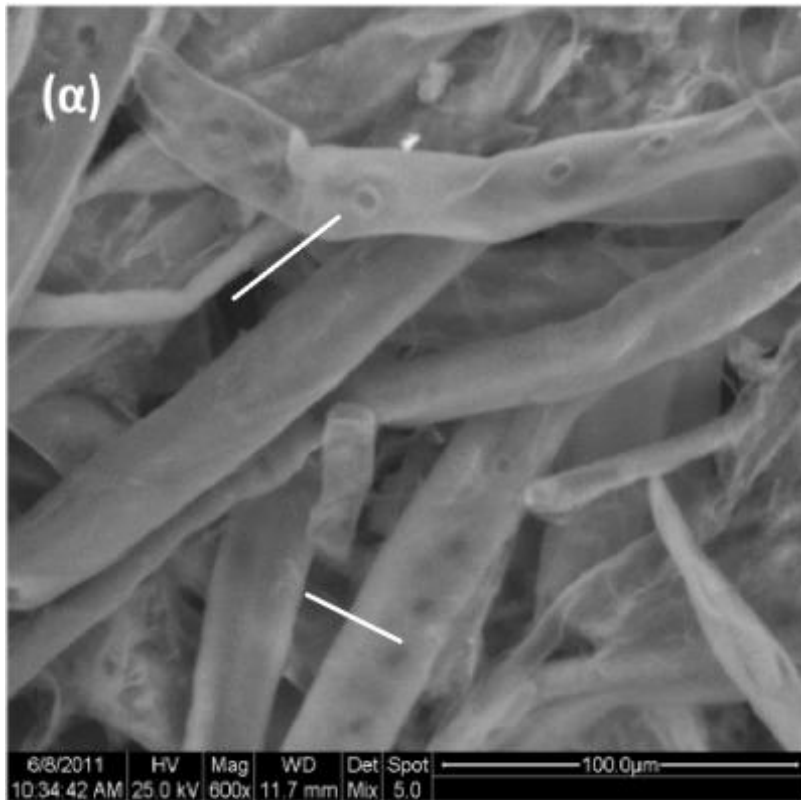
Στοιχείο	Ποσοστιαία συνεισφορά (%)
C	53.3
N	2.03
O	44.6

Η ποσοστιαία συνεισφορά του άνθρακα και του οξυγόνου στη σύσταση των ινών της χαρτόμαζας είναι ιδιαίτερα υψηλή ενώ τα ανόργανα συστατικά συνεισφέρουν σε ποσοστό που κυμαίνεται από 1 έως 20%. Στην περίπτωση της ΧΤΧ η ποσοστιαία συνεισφορά των ανόργανων συστατικών είναι σημαντικά χαμηλή (σχεδόν αμελητέα) καθώς δεν ανιχνεύεται με την ανάλυση EDX (Πίνακας 4.6).

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης μικροδομής της ΜΚΧ εξάγεται το συμπέρασμα ότι αποτελείται από μικροϊνίδια τα οποία συσσωματώνονται σε μακρο-ινίδια με διάμετρο της τάξης των μm, από συσσωματώματα ινών καθώς και από αργιλοπυριτικές ενώσεις σε μορφή λευκών στιγμάτων (spots). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDX, σε συνδιασμό με τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό της ανάλυσης XRF, αποδεικνύεται ότι τα άσπρα στίγματα αποτελούνται από αργιλοπυριτικές ενώσεις οι οποίες περιλαμβάνουν οξείδια, ανθρακικές ενώσεις και ανόργανα άλατα ασβεστίου, καλίου, αργιλίου και πυριτίου. Τα στίγματα δεν είναι ευδιάκριτα στην περίπτωση της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.4 (β) η επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων ινών εμφανίζεται περισσότερο ομοιογενής με λιγότερα συσσωματώματα σε σχέση με τις μη τροποποιημένες ίνες. Χαρακτηριστικό στοιχείο της μικροδομής των κυτταρινούχων ινών στο Σχήμα 4.5 φαίνεται να είναι το σύστημα των πόρων, τριχοειδών, διακένων και ρωγμών που παρουσιάζουν.



Σχήμα 4.4: Φωτογραφίες SEM: (α) μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX), (β) χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας (XTX)



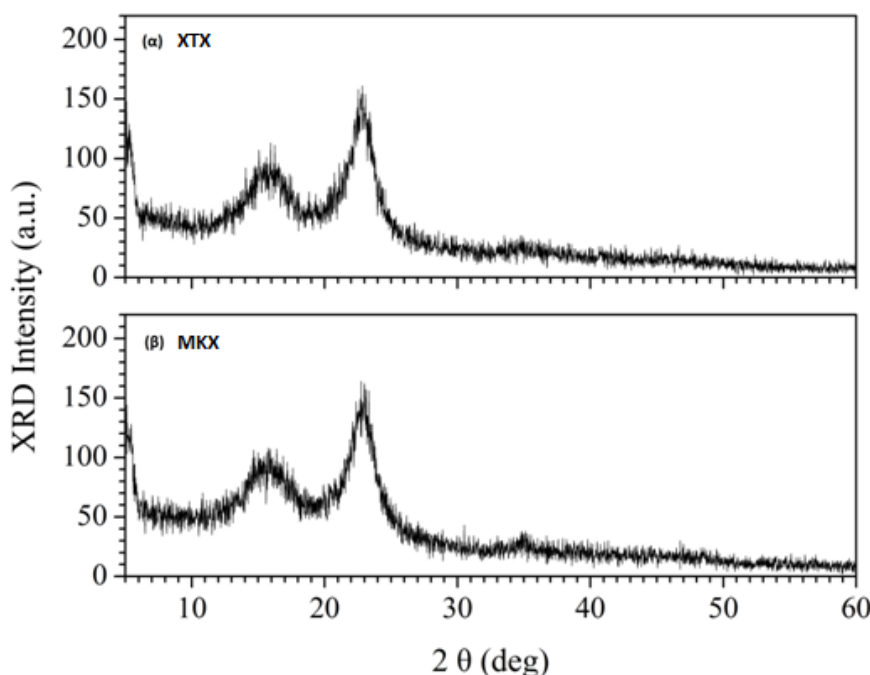
Σχήμα 4.5: Φωτογραφίες SEM: (α) διάταξης ινών και (β) δομής της ίνας μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (MKX)

4.1.5 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η κρυσταλλική δομή της χαρτόμαζας προκύπτει μέσω της ανάλυσης XRD. Η ένταση και οι θέσεις των κορυφών κάθε κρυσταλλικής φάσης (ποιοτική ανάλυση) προσδιορίζονται μέσω σύγκρισης των πειραματικών κορυφών με τα φάσματα της βάσης δεδομένων JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Τα χαρακτηριστικά γραφήματα XRD της μηχανικά κατεργασμένης και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας δίνονται στο Σχήμα 4.6.

Από το φάσμα XRD διαπιστώνεται ότι οι χαρτόμαζες αποτελούνται κυρίως από κυτταρινούχες ίνες και συγκεκριμένα από φυσική κυτταρίνη Ι. Στο φάσμα εμφανίζονται δύο κορυφές ($d = 3.8883$, $d = 5.62519$). Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης (μοντέλο θυσανωτού ινιδίου) (Klemm et al., 1998). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ των περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες) περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας (άμορφες περιοχές) (Emsley et al., 1994). Στα σημεία εκείνα που ο παραλληλισμός των μακρομορίων της κυτταρίνης είναι μεγάλος σχηματίζονται κρυσταλλικές περιοχές. Οι υπόλοιπες περιοχές χαρακτηρίζονται ως άμορφες.

Η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα παρουσιάζει παρόμοιο φάσμα, καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές. Αντίθετα, οι άμορφες περιοχές της κυτταρίνης είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή (Daniels 1986, Whitmore et al. 1994, Klemm et al. 1998). Στη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα εμφανίζεται μια κορυφή χαμηλής έντασης ($2\theta=20.638^\circ$) σε αντίθεση με την χημικά τροποποιημένη λόγω των περιεχόμενων σε αυτή ενώσεων ανθρακικού ασβεστίου στην επιφάνεια των ινών οι οποίες απομακρύνονται κατά την επεξεργασία με κιτρικό οξύ.

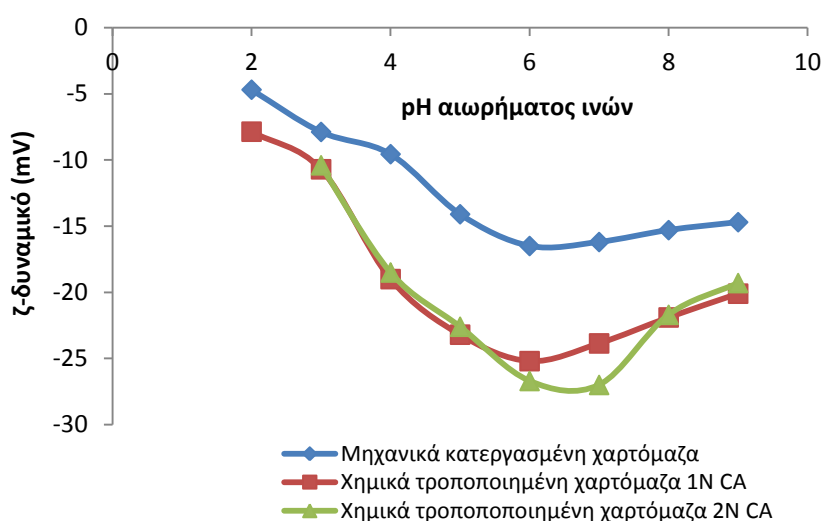


Σχήμα 4.6: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD γράφημα) (α) χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας XTX, (β) μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας MKX

4.1.6 Επιφανειακό φορτίο

Οι περιοχές του pH όπου το συνολικό φορτίο της επιφάνειας της χαρτόμαζας είναι θετικό ή αρνητικό προσδιορίζονται από την καμπύλη μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει του pH. Σε εύρος τιμών pH 3-9 δεν παρατηρείται ισοηλεκτρικό σημείο στο οποίο το συνολικό φορτίο της χαρτόμαζας να είναι μηδέν (Σχήμα 4.7). Οι τιμές του ζ-δυναμικού είναι αρνητικές για τις χαρτόμαζες, MKX και ΧΤΧ γεγονός το οποίο οφείλεται στον όξινο χαρακτήρα των κυτταρινούχων ινών, τόσο σε αλκαλικό όσο και σε όξινο περιβάλλον, λόγω της παρουσίας καρβοξυλικών, φαινολικών, και υδροξυλικών και σουλφονικών ομάδων. Παρ'όλα αυτά, η χημική τροποποίηση συμβάλλει στην περαιτέρω μείωση των τιμών του ζ-δυναμικού και κατ'επέκταση στην αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου των ινών. Σε τιμές pH 3-6, οι χαρτόμαζες παρουσιάζουν αύξηση του επιφανειακού φορτίου (κατά απόλυτη τιμή) λόγω του ιονισμού των όξινων ομάδων του κυτταρικού τοιχώματος των ινών τους, εμφανίζοντας μέγιστη τιμή φορτίου σε pH=6 όπου το ζ-δυναμικό παρουσιάζει μέγιστο.

Η επιλογή των συγκεντρώσεων κιτρικού οξέος 1N και 2N για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου επιφάνειας της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας βασίζεται στα αποτελέσματα της ενότητας 4.6 σύμφωνα με τα οποία η χαρτόμαζα παρουσιάζει μέγιστη απόδοση ως προς τη δέσμευση των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων.



Σχήμα 4.7: Μεταβολή ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH

4.1.7 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) και το πορώδες των κυτταρινούχων προσροφητών MKX και ΧΤΧ με κιτρικό οξύ (CA) συγκεντρώσεων 1N και 2N προσδιορίζονται μέσω της ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (BET), τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.7: Ειδική επιφάνεια προσροφητών

Προσροφητικό υλικό	S_{BET} (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)
MKX	3.75	$1.52 \cdot 10^{-2}$
XTX 1N CA	1.41	$9.2 \cdot 10^{-3}$
XTX 2N CA	1.19	$6.9 \cdot 10^{-3}$

Η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (MKX) παρουσιάζει ειδική επιφάνεια $3.75 \text{ m}^2/\text{g}$ η οποία μειώνεται κατά 62% και 73% μετά την τροποποίηση με κιτρικό οξύ συγκεντρώσεων 1N και 2N αντίστοιχα. Η μείωση αυτή οφείλεται στην έμφραξη των πόρων του χαρτιού από το μόριο κιτρικού οξέος το οποίο λόγω του μικρού μοριακού του μεγέθους, μπορεί να εισέλθει στη πορώδη δομή του χαρτιού. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Chen et al. (2003), σύμφωνα με τα οποία η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα μειώνεται σε ποσοστό 31-34% μετά την χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ.

Ο συνολικός διαθέσιμος όγκος των πόρων της MKX υπολογίζεται στα $1.52 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, για ακτίνα πόρων μικρότερη από 130 nm. Στη XTX ο όγκος των πόρων είναι ίσος με $9.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (1N CA) και $6.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (2N CA) για ακτίνα μικρότερη από 150 nm.

Συνεπώς, η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα φαίνεται ότι χαρακτηρίζεται από πόρους που ανήκουν σε δύο περιοχές, τους μεσοπόρους ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) και τους μακροπόρους (διάμετρος πόρων $d > 50 \text{ nm}$). Λαμβάνοντας υπόψη τις χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας των μελετούμενων προσροφητικών μέσων, οι λειτουργικές ομάδες των ινών παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων σε σχέση με την ειδική επιφάνεια (Wahab et al., 2010).

4.1.8 Προσδιορισμός μεταλλικών ιόντων στο χαρτί εφημερίδας (χώνευση-δοκιμή έκπλυσης)

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσιμότητας μεταλλικών κατιόντων από τη μηχανική χαρτόμαζα προερχόμενη από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας καθώς και η χημική της σύσταση βάσει των μεθόδων χώνευσης (Ενότητα 3.11.8) παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα δοκιμών έκπλυσης χαρτιού σε βαρέα μέταλλα ανά 1 kg ξ,β χαρτιού (mg/kg)

Μέθοδος προσδιορισμού	V _{διηθ.} (ml)	Μέταλλα προς ανάλυση (mg/kg)							
		Cr	Cu	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Zn
Ευρωπαϊκό τέστ 2003/33/ΕΚ	35	-	-	-	1.33	1.16	-	-	0.81
EPA 1311	35	-	0.77	54.78	3.36	-	-	-	77.91
Χώνευση (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	50	-	3.4	48	84.9	-	-	-	47.78
Χώνευση (HNO ₃ /H ₂ SO ₄)	100	-	6.1	40.4	110.1	2.0	-	57	32.9

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα σύστασης εκπλυμάτων χαρτιού σε αλκάλια ανά 1 kg ξ,β χαρτιού (mg/kg)

Μέθοδος προσδιορισμού	V _{διηθ.} (ml)	Στοιχεία προς ανάλυση (mg/kg)			
		K	Na	Ca	Mg
Ευρωπαϊκό τέστ 2003/33/ΕΚ	35	27-29	781-800	20-23	3-6
EPA 1311	35	95-100	963-994	1260-1278	67-78
Χώνευση (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂)	50	173-176	978-1000	3785-3800	199-203
Χώνευση (HNO ₃ /H ₂ SO ₄)	100	120-122	2260-2270	186-200	95-102

Λαμβάνοντας υπόψη τις οριακές τιμές έκπλυσης που τίθενται από την Οδηγία 2003/33/ΕΚ, το χαρτί μπορεί να χαρακτηριστεί ως μη επικίνδυνο απόβλητο αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων Pb, Zn και Cd. Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δοκιμής εκπλυσιμότητας βάσει της μεθόδου US EPA, τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα στις μη απομελανωμένες κυτταρινούχες ίνες φαίνεται να είναι εκχυλίσμα σε όξινες συνθήκες κατόπιν προσθήκης ισχυρών οξέων.

4.1.9 Προσδιορισμός παραμέτρων σε υδατικά διαλύματα μετάλλων

Σε ένα σύστημα επεξεργασίας νερού, ο προσδιορισμός των υπολειμματικών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων και παραμέτρων όπως το ολικό άζωτο (TN), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και ο ολικός άνθρακας (TOC, IC) μετά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου κρίνεται αναγκαίος. Έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση ανεπεξέργαστων λιγνοκυτταρινούχων υλικών όπως τα αγροτικά/γεωργικά απόβλητα φυτικής προελεύσεως (plant wastes) μπορεί να προσκαλέσει μείωση στη προσροφητική ικανότητα, αύξηση στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) καθώς και στον συνολικό οργανικό άνθρακα λόγω της εκπλυσιμότητας οργανικών διαλυτών ουσιών από τα εν λόγω υλικά στα υγρά δείγματα (Gaballah et al., 1997; Nakajima & Sakaguchi, 1990). Η αύξηση των παραμέτρων COD και BOD μπορεί να προκαλέσει μείωση του διαλυμένου οξυγόνου αποτελώντας άμεση απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, στην παρούσα διατριβή πραγματοποιούνται ποσοτικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων TOC, IC, TN, COD και χρώματος σε υδατικά διαλύματα ιόντων Pb^{2+} μετά την επεξεργασία τους με μηχανικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (Πίνακας 4.10). Τα διερευνητικά πειράματα διεξάγονται στις ίδιες συνθήκες με τα πειράματα προσρόφησης, για συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l σε pH 6 και θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Πίνακας 4.10: Χαρακτηριστικά επεξεργασμένων υδατικών διαλυμάτων (συγκέντρωση χαρτιού: 10g/l)

Προσροφητικό υλικό	Παράμετρος				
	TOC (mg/l)	IC (mg/l)	TN (mg/l)	COD (mg/l)	Χρώμα (mgPt/l)
MKX	22.03 ± 0.92	5.19 ± 1.04	53.69 ± 0.70	92.5 ± 2.38	17.04 ± 1.00
XTX 0.5N CA	64.64 ± 3.56	-	1.92 ± 0.11	153 ± 3.12	56.33 ± 1.53
XTX 1N CA	50.04 ± 2.75	-	2.16 ± 0.14	164 ± 4.65	45.67 ± 1.53

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη της ΧΤΧ με κιτρικό οξύ επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση στο COD του διαλύματος ιόντων Pb και στον συνολικό οργανικό άνθρακα συγκριτικά με τη ΜΚΧ. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ένα ποσοστό οργανικών ουσιών (π.χ. οι ταννίνες) της ΧΤΧ είναι διαλυτές με αποτέλεσμα να απομακρύνονται στην υδατική φάση αυξάνοντας το οργανικό της φορτίο (Nakajima & Sakaguchi, 1990).

Επιπλέον, η αύξηση του χρώματος μετά την προσθήκη της μηχανικής χαρτόμαζας και κυρίως της ΧΤΧ στο νερό αποδίδεται στα περιεχόμενα μελάνια, στις χρωστικές ουσίες των ινών του χαρτιού και στις ενώσεις της λιγνίνης με χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες κατόπιν προσθήκης κιτρικού οξέος (όξινο περιβάλλον, $\text{pH}=1-2$) διαφεύγουν στην υδατική φάση. Το γεγονός αυτό αποτελεί μειονέκτημα του υλικού δεδομένου ότι μία βιώσιμη τεχνολογία-μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στοχεύει στη μείωση δευτερογενούς ρύπανσης. Για το λόγο αυτό, η μελλοντική πρακτική εφαρμογή της μηχανικής χαρτόμαζας ως μέσο προσρόφησης απαιτεί κατάλληλη προεπεξεργασία κάνοντας χρήση χημικών μέσων όπως NaOH , φορμαλδεΐδη ή συνδιασμό αυτών (Sciban et al., 2006). Μία τέτοια διεργασία συνδέεται με υψηλό κόστος και απαιτεί την εφαρμογή κατάλληλης πρακτικής διαχείρισης (π.χ. αποχρωματισμό) του παραγόμενου ρεύματος αποβλήτου.

Επιπρόσθετα, κατά τη χημική τροποποίηση της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ ένα σημαντικό ποσοστό ενώσεων του αζώτου απομακρύνεται από τις κυτταρινούχες ίνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου στο νερό μετά την επαφή του με τη ΧΤΧ, να είναι χαμηλότερες σε σχέση με την ΜΚΧ.

Σύμφωνα με ερευνητικές μελέτες, η επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών προσρόφησης με χημικά μέσα (π.χ. φορμαλδεΐδη, οξέα) συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της συγκέντρωσης των χρωστικών ουσιών και οργανικών ενώσεων (π.χ. ταννίνες, λιγνίνες) οι οποίες απελευθερώνονται στην υδατική φάση και ευθύνονται για τις υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος (Deshkar et al., 1990). Στη μελέτη των Sciban et al. (2006), μετά την διεργασία προσρόφησης ιόντων Cu και Zn με την εφαρμογή των προσροφητικών μέσων, πριονίδια βελανιδιάς και μαύρο χαρούπι, η τιμή του COD στο νερό υπολογίστηκε στα 328 και 447 $\text{mg O}_2/\text{l}$ αντίστοιχα. Η τροποποίηση των εν λόγω προσροφητικών μέσων με φορμαλδεΐδη οδήγησε σε μείωση του COD στις τιμές 91 και 67 $\text{mg O}_2/\text{l}$ αντίστοιχα.

Σε μία μονάδα παραγωγής χαρτιού, η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων αποδίδεται κυρίως στις υψηλές τιμές του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των ολικών στερεών (αιωρούμενων και πτητικών), του αζώτου, του φωσφόρου, των ολικών φαινολών και του χλωρίου. Το άζωτο υπάρχει στα απόβλητα των μονάδων παραγωγής χάρτου με τη μορφή ιόντων NO_x (NO_3^- , NO_2^-) και η συγκέντρωσή του δίνεται ως ολικό N (mg/l). Σύμφωνα με τις βέλτιστες βιομηχανικές πρακτικές που ορίζονται από την Παγκόσμια Τράπεζα World Bank Group (1996), στόχο αποτελεί η επίτευξη των παρακάτω ορίων: COD: 35 Kg/t αποξηραμένης χαρτόμαζας (στόχος 15 Kg/t), ολικό άζωτο: 0.15 kg/t .

4.2 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με εφαρμογή μηχανικά και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας

Στην παρούσα ενότητα διερευνάται η εφαρμογή της μηχανικής χαρτόμαζας προερχόμενης από χαρτί εφημερίδας ως μέσο προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων Pb, Zn και Ni από υδατικά διαλύματα και προσομοιωμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Το σύστημα προσρόφησης αποτελείται από το μέσο προσρόφησης (στερεή φάση) και το υδατικό

διάλυμα του εκάστοτε μετάλλου (υγρή φάση) τα οποία έρχονται σε επαφή μέσα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (δοχεία πολυαιθυλενίου). Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών του συστήματος προσρόφησης διερευνάται η επίδραση των ακόλουθων παραμέτρων στη διεργασία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων: το pH του διαλύματος, η συγκέντρωση και το είδος του προσροφητή (μηχανικά/χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες), το είδος του μετάλλου, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (ισόθερμες προσρόφησης), ο χρόνος επαφής προσροφητή-διαλύματος μετάλλου, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και η σύσταση της υγρής φάσης.

Τα στάδια παρασκευής των δύο ειδών χαρτόμαζας περιγράφονται στο πειραματικό πρωτόκολλο στις Ενότητες 3.2 και 3.3. Στις ακόλουθες ενότητες παρουσιάζεται η επίδραση των προαναφερθέντων παραμέτρων στη διεργασία της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, για τις παραμέτρους pH διαλύματος, αρχική συγκέντρωση μετάλλου (ισόθερμες προσρόφησης), χρόνο επαφής προσροφητή-διαλύματος μετάλλου και συγκέντρωση προσροφητή γίνεται μία συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασής τους στην απομάκρυνση μετάλλων: (1) σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών βιομηχανικών εφαρμόζοντας MKX και (2) σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων με την εφαρμογή διαφορετικών ειδών χαρτόμαζας MKX και ΧΤΧ. Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων εξετάζεται σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων εφαρμόζοντας τα δύο είδη προσροφητών, MKX και ΧΤΧ.

Η επίδραση κάθε εξεταζόμενης παραμέτρου διερευνάται με τη μεταβολή αυτής, διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές στο μέτρο που αυτό είναι δυνατό.

4.3 Επίδραση του pH υγρής φάσης στην προσρόφηση των μετάλλων

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο που πρέπει να ελέγχεται στις διεργασίες της προσρόφησης, καθότι επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιονική μορφή των μετάλλων, το βαθμό ιονισμού της υγρής φάσης, το επιφανειακό φορτίο και τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή (Ansari et al., 2011; Hui et al., 2005).

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση των ιόντων Pb, Ni και Zn από μονοσυστατικά διαλύματα εφαρμόζοντας ως μέσο προσρόφησης τη MKX. Στα διαλύματα αυτά περιλαμβάνονται υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με το εκάστοτε μέταλλο και υδατικά διαλύματα μετάλλων. Επιπλέον, πραγματοποιείται συγκριτική μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση των εξεταζόμενων μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή MKX και ΧΤΧ με κιτρικό οξύ (CA). Το εύρος pH που εξετάζεται κυμαίνεται από 3–9.

Ο βαθμός που επιδρά η σύσταση της υγρής φάσης στην απόδοση της MKX διερευνάται διεξάγοντας πειράματα σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα λαμβάνονται από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (πρωτοβάθμια δεξαμενή καθίζησης) και αφήνονται να καθιζάνουν για αρκετές ώρες. Η επίδραση των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) στην απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Zn, Pb) από MKX συναρτήσει του pH μελετάται με τη διενέργεια πειραμάτων: α) σε πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα τα οποία δεν έχουν υποστεί περαιτέρω διεργασία μετά τον εμπλουτισμό με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μετάλλων (αδιήθητο υ.α.) και β) σε πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα τα οποία υπόκεινται σε διήθηση διαμέσου μεμβρανών μικροδιήθησης μεγέθους πόρων 0.45 μm μετά τον εμπλουτισμό τους με μέταλλα (διηθημένο υ.α.). Στην περίπτωση β), οι μεμβράνες διήθησης απομακρύνουν τα αιωρούμενα στερεά και τα αδιάλυτα σύμπλοκα/ίζήματα που

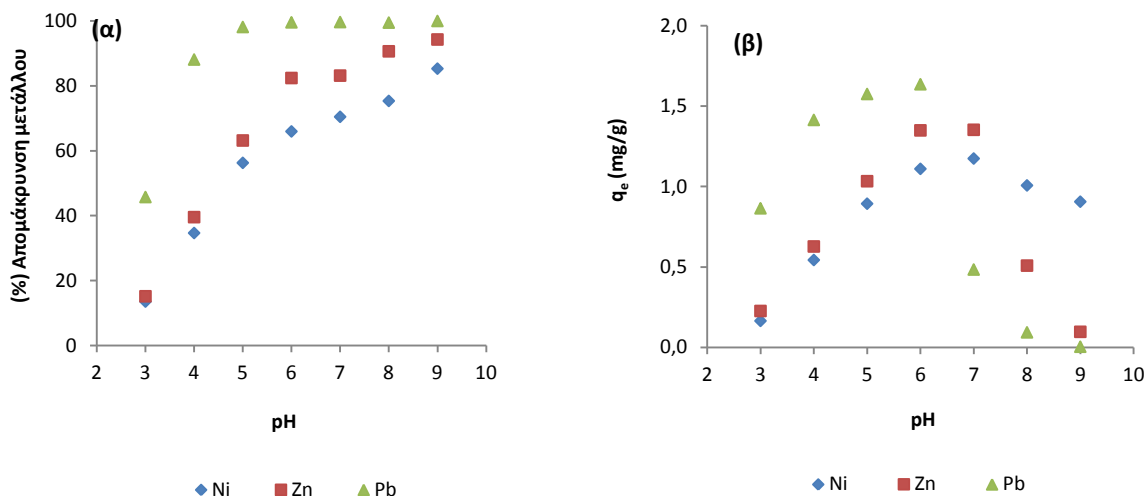
σχηματίζουν τα στερεά με τα μέταλλα και τα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων, ενώ δεν μπορούν να απομακρύνουν διαλυτές οργανικές και ανόργανες ουσίες (Metcalf & Eddy, 2003). Στις περιπτώσεις α) και β), η συνεισφορά της MKX (προσοφθητική ικανότητα) στην απομάκρυνση των μετάλλων εξάγεται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση των μη διαλυτών μορφών των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω κατακρήμνισης και ιζηματοποίησης ή προσρόφησης αυτών στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων σε δεδομένο pH.

Η προσθήκη της μηχανικά επεξεργασμένης χαρτόμαζας σε όξινο περιβάλλον ($pH = 3-5$) έχει ως αποτέλεσμα την ακαριαία αύξηση της τιμής του pH λόγω της πρωτονίωσης των γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης με τα κυρίαρχα υδρογονοκατιόντα σχηματίζοντας ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (Oh et al., 2005). Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κατά το δύο πρώτα λεπτά της προσρόφησης όπου απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου. Το pH τείνει να σταθεροποιηθεί κατά τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης και στη συνέχεια προσεγγίζεται η ισορροπία. Αντίθετα, η προσθήκη της μηχανικά τροποποιημένης χαρτόμαζας σε βασικό περιβάλλον $pH \geq 6$ προκαλεί μεγαλύτερη μείωση στη τιμή του pH σε σχέση με τη μηχανικά επεξεργασμένη χαρτόμαζα καθώς οι όξινες ενεργές ομάδες της κυτταρίνης βρίσκονται σε μορφή ελευθέρων ριζών και αποπρωτονιώνονται απελευθερώνοντας πρωτόνια. Η προσθήκη της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ σε διαλύματα μετάλλων με αρχικό $pH \geq 6$ συμβάλλει σε μεγαλύτερη μείωση του pH.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, πραγματοποιείται συνεχής έλεγχος του pH και κατάλληλη ρύθμιση αυτού στην εξεταζόμενη τιμή, ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση και η αξιολόγηση των συστημάτων προσρόφησης υπό σταθερές συνθήκες και να αποτυπωθεί η πραγματική εικόνα για τη χρήση των προσροφητών σε πρακτικές εφαρμογές.

4.3.1 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικό περιβάλλον

Στο Σχήμα 4.8 (α) δίνεται η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/l συναρτήσει της μεταβολής του pH εφαρμόζοντας τη MKX, ενώ στο Σχήμα 4.8 (β) δίνεται η αντίστοιχη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας χαρτόμαζας (q_e). Στη συνολική απομάκρυνση περιλαμβάνεται το ποσοστό των μεταλλικών ιόντων που απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα λόγω κατακρήμνισης και σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων και προσρόφησης στη MKX. Οι τιμές q_e υπολογίζονται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση των μη διαλυτών μορφών των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω κατακρήμνισης/ιζηματοποίησης.



Σχήμα 4.8: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στη MKX από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C_0 μετάλλων= 20 mg/l)

Η αύξηση του pH οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων. Σε όξινα pH (3-5), τα μέταλλα Ni, Zn και Pb βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και συνεπώς τα ποσοστά απομάκρυνσής τους 12.6-56.3%, 15.2-63.2% και 45.8-98.2 % αντίστοιχα, οφείλονται στην προσρόφηση των ιόντων από τη MKX. Ο Pb παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα με αποτέλεσμα σε $pH \geq 6$, κυρίως σε διαλύματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, το μεγαλύτερο ποσοστό ιόντων να απομακρύνεται λόγω καταβύθισης. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7 παρατηρείται σημαντική αύξηση στην απομάκρυνση του Zn και σε μικρότερο βαθμό του Ni. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην καταβύθιση του Zn και του Ni στη μορφή υδροξειδίων ($Zn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$) και ανθρακικών αλάτων.

Αντίθετα, σε pH μεγαλύτερο του 7 παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn και Ni που δεσμεύονται από την υγρή φάση στη MKX, καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των ιόντων βρίσκεται σε μορφή ιζημάτων. Επομένως, η μεγάλη μείωση του q_e της MKX για $pH > 7$ οφείλεται στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση. Στην περίπτωση του Pb, η αύξηση του pH στο 7 συνοδεύεται από σημαντικά μεγαλύτερη καταβύθιση του μετάλλου συγκριτικά με τα άλλα μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της MKX ως προς την προσροφητική της ικανότητα κατά 62% από pH 7 σε pH 8 παρά το γεγονός ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων Pb φτάνει το 91%. Η προσροφητική ικανότητα της MKX ως προς τα ιόντα Ni παρουσιάζει μικρή μείωση (14%) κατά την αύξηση του pH του διαλύματος από 7 σε 8 ενώ ως προς τα ιόντα Zn η αντίστοιχη μείωση υπολογίζεται στο 62%.

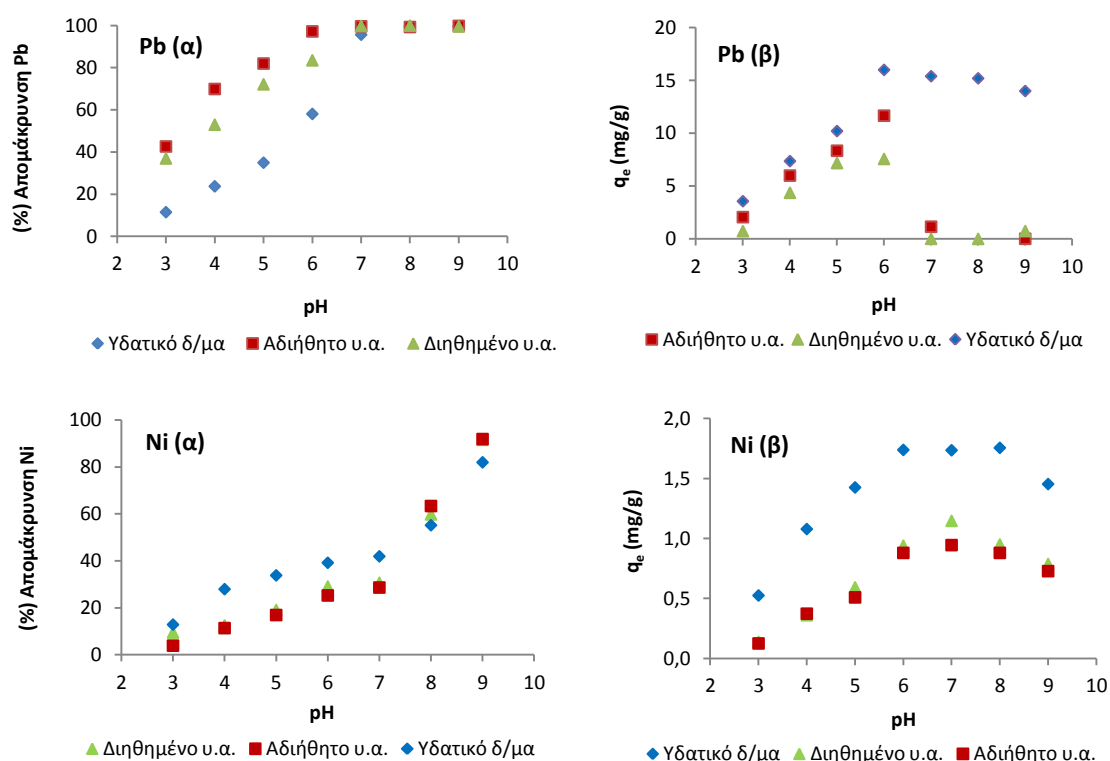
Η MKX σε εύρος pH 3-9 μονοσυστατικών υδατικών διαλυμάτων των μετάλλων ακολουθεί την εξής σειρά εκλεκτικότητας: $Pb > Zn > Ni$ (Σχήμα 4.8 (β)). Η MKX παρουσιάζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_e , και συνεπώς μέγιστη απόδοση προσρόφησης στις δεδομένες αρχικές τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων, ως προς τα ιόντα Pb σε $pH = 6$ ενώ σε pH 6-7 επιτυγχάνεται μέγιστη απόδοση της MKX ως προς τα ιόντα Zn και Ni. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του Zn σε σχέση με του Ni, κυρίως σε όξινο περιβάλλον υδατικών

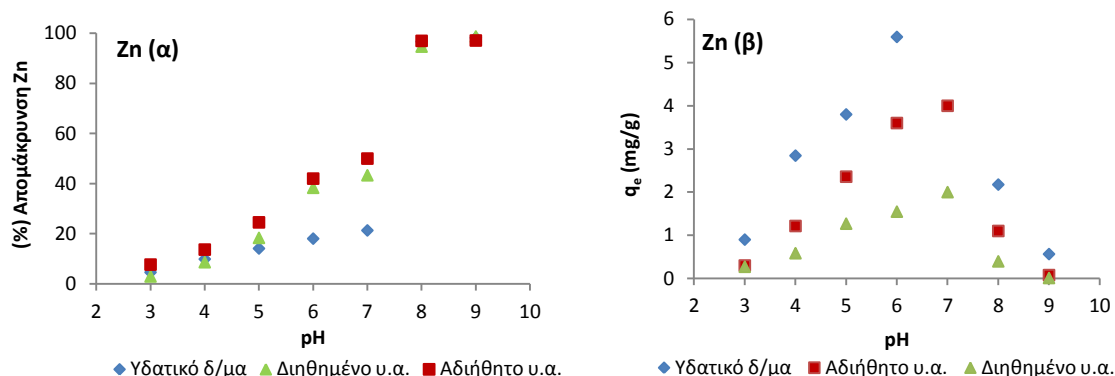
διαλυμάτων οφείλεται στο είδος του μετάλλου και συγκεκριμένα στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Zn οποία ευνοεί το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ιόντων του και των ενεργών θέσεων προσρόφησης της χαρτόμαζας (Lau et al., 1999).

4.3.2 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι ιδιαίτερα σημαντική καθότι καθορίζει το βαθμό σχηματισμού ιζημάτων/συμπολόκων μεταξύ του μετάλλου και των ουσιών που περιέχονται σε αυτά επηρεάζοντας την απόδοση του προσροφητή, στην περίπτωση που σε ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εφαρμόζεται ως μέσο προσρόφησης η ΜΚΧ. Παρόλα αυτά, έως σήμερα δεν έχει μελετηθεί η εφαρμογή του χαρτιού ως μέσο απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα.

Στα Σχήματα 4.9 (α) δίνεται η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Ni και Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα (αδιήθητα/διηθημένα υ.α.), με εφαρμογή ΜΚΧ συναρτήσει της μεταβολής του pH, ενώ στα Σχήματα 4.9 (β) παρουσιάζεται η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας της ΜΚΧ στην ισορροπία (q_e).





Σχήμα 4.9: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στη MKX από υγρά απόβλητα διηθημένα/αδιήθητα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C_0 : Pb 300 mg/l, Ni 50 mg/l, Zn 300 mg/l)

Σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων Pb και Zn από τη MKX συγκριτικά με την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα για τιμές pH 3-6. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχηματισμό ιζημάτων/συμπλόκων μεταξύ των ιόντων Pb και Zn και των ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα τα οποία επικάθονται στην επιφάνεια των ινών ενώ ένα ποσοστό αυτών μπορεί να προσροφάται στους πόρους τους. Τα ιόντα Zn και κυρίως του Pb φαίνεται να συνδέονται κυρίως με τη σωματιδιακή φάση καθώς μπορούν να προσροφηθούν σε ουσίες των υγρών αποβλήτων.

Η μικρή διαλυτότητα του Pb επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ουσιών στα υγρά απόβλητα (π.χ. OH^- , θειικά, όξινα και δισόξινα φωσφορικά, S^{2-} , Cl^- , χουμικά οξέα, κολλοειδή σωματίδια, αιωρούμενα στερεά). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε $\text{pH} > 6$, η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων Pb να προσεγγίζει το 99.9%. Ο Pb παρουσιάζει ίδια ποσοστά απομάκρυνσης σε υδατικό περιβάλλον σε $\text{pH} > 7$, καθότι χαρακτηρίζεται από μεγάλη τάση ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης.

Η απομάκρυνση των ιόντων Zn σε pH 3-7 είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του Pb γεγονός που οφείλεται στη μικρότερη συγγένεια της χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα Zn καθώς και στις ιδιότητες του μετάλλου. Σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων η ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn αυξάνεται σημαντικά σε pH 5-7, σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα, ενώ σε pH 8-9 επιτυγχάνεται και στις δύο περιπτώσεις πλήρης απομάκρυνση.

Σε αντίθεση με τον Pb και τον Zn, μεγαλύτερη απομάκρυνση του Ni παρατηρείται σε υδατικό περιβάλλον σε pH 3-7 συγκριτικά με την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται στα υγρά απόβλητα (διηθημένα/αδιήθητα υ.α.). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το Ni εμφανίζεται συνήθως στη διαλυτή φάση λόγω της μικρής του συγγένειας με τα αιωρούμενα στερεά (Karvelas et al., 2003; Sorme & Lagerkvist, 2002) και παραμένει διαλυτό χωρίς να βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ανταγωνιστικά ιόντα των υγρών αποβλήτων και οι σύμπλοκες ενώσεις με τα αιωρούμενα στερεά, να παρεμποδίζουν τα ιόντα Ni να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ινών. Για το λόγο αυτό, το Ni εμφανίζει χαμηλότερες απομακρύνσεις σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Οι Buzier et al. (2006) βρήκαν ότι μέταλλα όπως ο Pb, ο Cu, το Cd και το Cr βρίσκονται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή, ενώ το Ni και το Co παραμένουν διαλυτά με αποτέλεσμα να απομακρύνονται σε μικρότερο βαθμό.

Η παρουσία υγρών αποβλήτων συμβάλλει στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων Pb και Zn άλλα ταυτόχρονα σε μείωση της απόδοσης της MKX ως προς τα εξεταζόμενα μέταλλα. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας της MKX σε Pb, Ni και Zn μπορεί να αποδοθεί στην παρεμπόδιση των ιόντων να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ινών καθώς οι οργανικοί/ανόργανοι υποκαταστάτες καταλαμβάνουν ένα σημαντικό ποσοστό αυτών (Lackovic et al., 2004). Τα ιζήματα/σύμπλοκα που δημιουργούνται στην επιφάνεια της MKX δεσμεύονται ή επικάθονται σε αυτή καθιστώντας ανενεργές κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στο εσωτερικό των πόρων της. Η μειωμένη απόδοση της MKX οφείλεται επίσης στην αυξημένη ιοντική ισχύ των υγρών αποβλήτων και κατά συνέπεια στον ανταγωνισμό μεταξύ των κατιόντων Na^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} του διαλύματος και των μεταλλικών ιόντων Pb, Ni και Zn.

Επιπλέον, η δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων (Pb, Zn) και των υποκαταστατών καθώς και των συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των αιωρούμενων στερεών/κolloειδών σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης για προσρόφηση και συνεπώς τη μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας της MKX.

Η επίδραση των αιωρούμενων στερεών στα υγρά απόβλητα φαίνεται να είναι πιο σημαντική στην απομάκρυνση του Pb και του Zn συγκριτικά με το Ni. Στο δείγμα υγρού αποβλήτου που δεν έχει υποστεί διήθηση (αδιήθητο υ.α.) ο Pb παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση προσρόφησης q_e και ποσοστιαία απομάκρυνση στη MKX συγκριτικά με το αντίστοιχο διηθημένο υ.α. Συγκεκριμένα, σε $\text{pH} < 6$ η προσρόφηση του Pb στο αδιήθητο υ.α. είναι υψηλότερη κατά 14-65% συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές που επιτυγχάνονται στο διηθημένο υ.α.

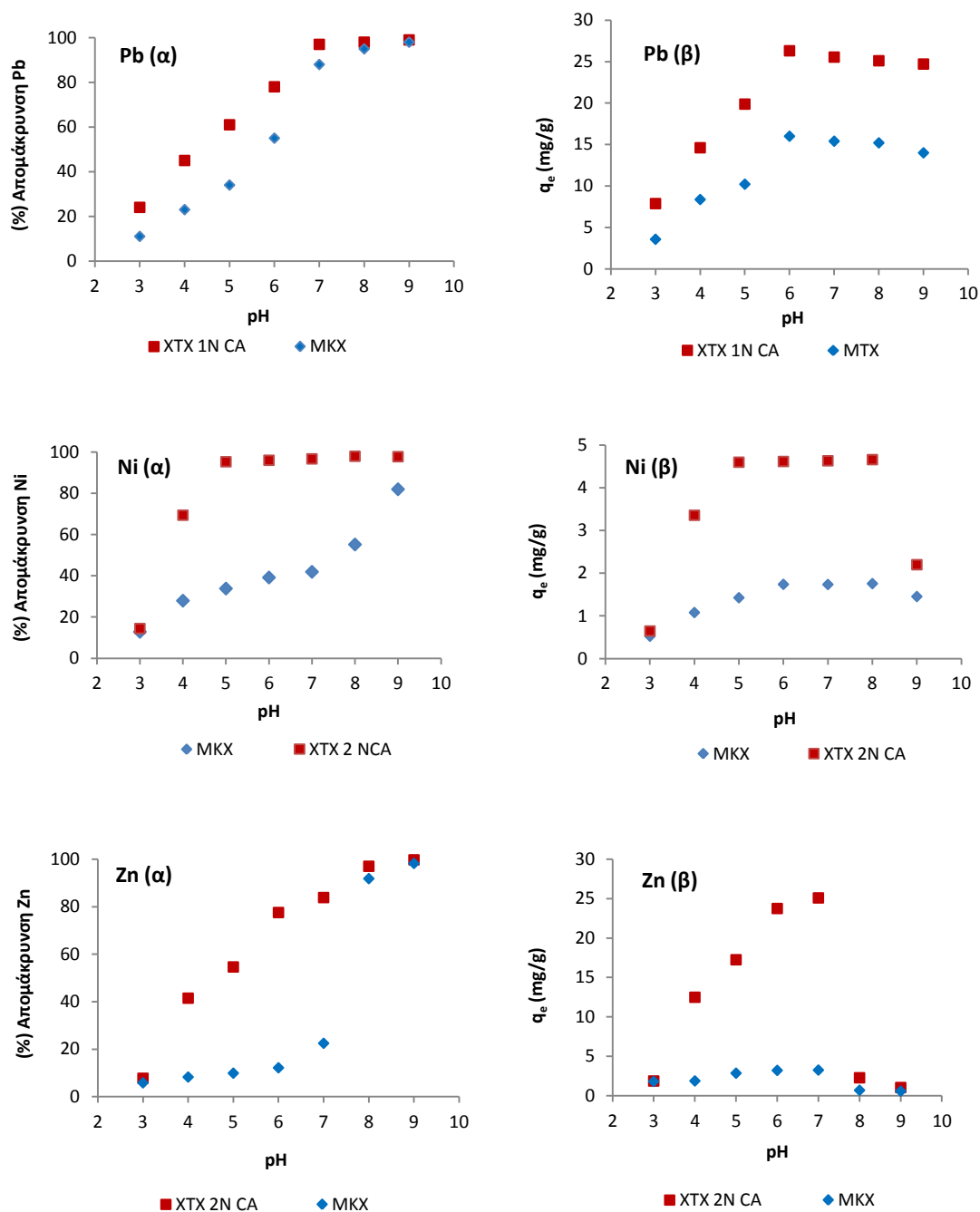
Ομοίως για τον Zn, η συγκέντρωση των ιόντων που προσροφάται στη MKX (q_e) από το αδιήθητο δείγμα υ.α. είναι μεγαλύτερη κατά 10-55% σε σχέση με το διηθημένο υ.α. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία φορτισμένων συμπλόκων ανάμεσα στους υποκαταστάτες και στα ιόντα Pb, Zn που αλληλεπιδρούν και δεσμεύονται στην φορτισμένη επιφάνεια της MKX καθώς και στην προσρόφηση των ιόντων σε ουσίες των υγρών αποβλήτων. Ένας άλλος δυνατός μηχανισμός είναι η συμπλοκοποίηση του μετάλλου με υποκαταστάτες που έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια του στερεού. Γενικά, σχηματισμός μεταλλικών συμπλόκων που προσροφώνται ισχυρά στο στερεό μπορεί να ευνοήσει την προσρόφηση. Αντίθετα, η επίδραση των αιωρούμενων στερεών στην απομάκρυνση του Ni είναι σχεδόν αμελητέα σε σχέση με τα άλλα μέταλλα λόγω της μικρής συγγένειας που παρουσιάζουν τα ιόντα.

Τα μέταλλα στα υγρά απόβλητα μπορεί να βρίσκονται προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$), στη μορφή αδιάλυτων ουσιών, ανόργανων συμπλόκων με στερεά και σε ελεύθερες ή οργανικά δεσμευμένες διαλυτές μορφές (δεσμευμένα με οργανικούς υποκαταστάτες σε διαλυτές μορφές).

Η απόδοση της MKX για την απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα σε $\text{pH} 3-9$ ακολουθεί τη σειρά $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$ (Σχήματα 4.9 (β)). Τόσο σε υδατικό περιβάλλον όσο και σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, η μέγιστη απόδοση προσρόφησης με την εφαρμογή MKX επιτυγχάνεται σε $\text{pH} = 6$.

4.3.3 Επίδραση του pH σε διαφορετικά είδη χαρτόμαζας

Τα αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην απόδοση των δύο διαφορετικών ειδών χαρτόμαζας για την απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Ni και Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Επίδραση του pH (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στις χαρτόμαζες από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l, C₀: Pb 300 mg/l, Ni 20 mg/l, Zn 300 mg/l)

Η αρχική συγκέντρωση του Ni που επιλέγεται για τη διενέργεια του πειράματος είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα ($C_0=20 \text{ mg/l}$), δεδομένου ότι το Ni απομακρύνεται σε μικρότερο βαθμό λόγω της μικρής συγγένειας μεταξύ των ιόντων του και των μέσων προσρόφησης. Στα πειράματα της παρούσας Ενότητας γίνεται εφαρμογή της ΧΤΧ με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2N για την μελέτη απομάκρυνσης των μετάλλων Ni και Zn, ενώ για τον Pb επιλέγεται η ΧΤΧ τροποποιημένη με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1N. Οι εν λόγω τιμές συγκεντρώσεων του μέσου τροποποίησης κρίνονται βέλτιστες αναφορικά με τα ποσοστά απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων που επιτυγχάνονται στην Ενότητα 4.6 (ισόθερμες προσρόφησης). Κατά τη διενέργεια των πειραμάτων παρατηρείται ότι η προσθήκη της MKX επηρεάζει το pH του διαλύματος προσρόφησης στο οποίο προστίθεται προκαλώντας αύξηση σε αυτό όταν η αρχική τιμή pH κυμαίνεται από 3-5. Αντίθετα, η προσθήκη της MKX σε $\text{pH} \geq 6$ οδηγεί σε μείωση του pH λόγω της αποπρωτονίωσης των ομάδων της επιφάνειας της χαρτόμαζας απελευθερώνοντας ιόντα H^+ . Η μεταβολή στο pH του διαλύματος μεταλλικών ιόντων είναι μεγαλύτερη όταν προστίθεται ΧΤΧ. Συγκεκριμένα, σε $\text{pH} \geq 6$ οι όξινες ομάδες της ΧΤΧ βρίσκονται σε μορφή ελεύθερων οξέων με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν πρωτόνια κατά την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων οδηγώντας σε μεγαλύτερη μείωση του pH συγκριτικά με τη MKX. Λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβολές αυτές, μετά την προσθήκη των μέσων προσρόφησης πραγματοποιείται ρύθμιση του pH στην επιθυμητή μελετούμενη τιμή. Η μεταβολή του pH μετά την προσθήκη και των δύο ειδών χαρτόμαζας, αποτελεί ένδειξη ότι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται μέσω των μηχανισμών της προσρόφησης, της ιοντοεναλλαγής και της δημιουργίας σύμπλοκων ενώσεων. Η αύξηση του pH οδηγεί σε συνεχή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων Pb και Zn στα δύο είδη χαρτόμαζας, γεγονός που οφείλεται τόσο στην αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειάς τους (Ενότητα 4.1.6) όσο και στον μειωμένο ανταγωνισμό μεταξύ των H^+ και των μεταλλικών ιόντων.

Η ΧΤΧ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (q_e) συγκριτικά με τη MKX, σε εύρος pH 2-7 για τον Pb και τον Zn και σε εύρος pH 2-9 για το Ni. Όπως και στη μελέτη επίδρασης του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων, τα δύο είδη χαρτόμαζας παρουσιάζουν μέγιστη προσροφητική ικανότητα, για τις δεδομένες μελετούμενες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, σε $\text{pH}=6$ για τον Pb και το Ni και σε $\text{pH}=6-7$ για τον Zn.

Σε $\text{pH}=5-9$ η ΧΤΧ επέρχεται σε κατάσταση κορεσμού ως προς τα ιόντα Ni επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (92%) και μέγιστη προσροφητική ικανότητα (4.6 mg/g) σε $\text{pH}=6-7$. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση ιόντων Ni στο διάλυμα και στον αυξημένο αριθμό θέσεων προσρόφησης της ΧΤΧ. Σε $\text{pH}=9$ η προσροφητική ικανότητα μειώνεται κατά 53% λόγω της σημαντικής μείωσης της διαθέσιμης συγκέντρωσης ιόντων Ni στο διάλυμα (σε διαλυτή μορφή). Αντίθετα, η MKX παρουσιάζει σταδιακή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni σε όλο το εύρος pH λόγω του περιορισμένου αριθμού θέσεων προσρόφησης.

Η ΧΤΧ σε $\text{pH}=8-9$ παρουσιάζει το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης (99.9%) ιόντων Pb με τη MKX λόγω της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης των ιόντων του. Τα δύο είδη χαρτόμαζας εμφανίζουν την ίδια τάση ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε ιόντα Pb η οποία λαμβάνει μέγιστη τιμή σε $\text{pH}=6$.

Σημαντική διαφορά παρουσιάζουν οι δύο χαρτόμαζες ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε ιόντα Zn. Η ΧΤΧ (2N CA) εμφανίζει υψηλό ρυθμό αύξησης στην απόδοση προσρόφησης σε $\text{pH}=2-6$ σε αντίθεση με τη MKX, λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων Zn (300 mg/l) και του μεγάλου αριθμού ενεργών θέσεων προσρόφησης. Σε $\text{pH}=8-9$ η ΧΤΧ παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη μείωση (90-96%) στην προσροφητική της

ικανότητα ως προς τα ιόντα Zn συγκριτικά με τη MKX, η οποία οφείλεται στην ιζηματοποίηση/συμπλοκοποίηση του Zn.

4.4 Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης χαρτόμαζας στην προσρόφηση των μετάλλων

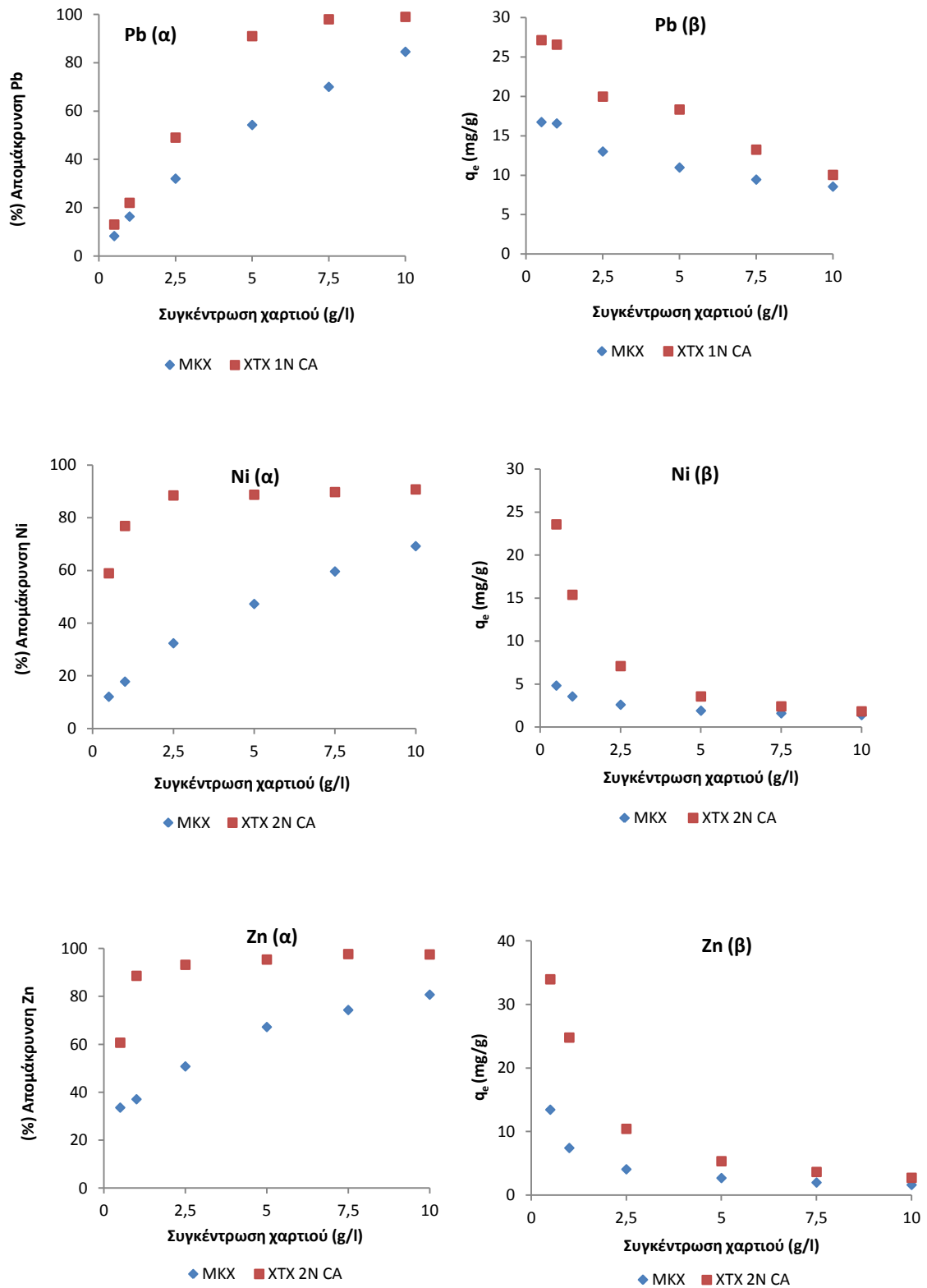
Η συγκέντρωση της χαρτόμαζας καθορίζει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης. Επιπλέον, σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης έχει το είδος της χαρτόμαζας που εφαρμόζεται, καθώς καθορίζει το μηχανισμό μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα η διεργασία.

Η απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα διερευνάται συναρτήσει του είδους και της δόσης της χαρτόμαζας στο σύστημα. Τα δύο προσροφητικά μέσα, η MKX και η ΧΤΧ, εφαρμόζονται σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας παραμένουν σταθερές. Ως βέλτιστη τιμή pH επιλέγεται το 6, καθότι αντιστοιχεί στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των δύο ειδών χαρτόμαζας σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 4.3.3.

Επιπλέον, μελετάται η απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά υγρά απόβλητα συναρτήσει της δόσης της MKX. Η παρουσία αιωρούμενων στερεών οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα του Pb και Zn (Ενότητα 4.3.2), ωστόσο τα πειράματα των ακόλουθων ενοτήτων διενεργούνται σε επεξεργασμένα πρωτοβάθμια αστικά υγρά απόβλητα τα οποία υπόκεινται σε διήθηση. Τα μεταλλικά ιόντα δύνανται να προσροφηθούν στα αιωρούμενα στερεά ή να σχηματίσουν συμπλοκες ενώσεις, οι οποίες μπορούν να προσροφηθούν ή να επικαθίσουν στις ίνες του χαρτιού αυξάνοντας την συνολική ποσοστιαία απομάκρυνσή τους. Ωστόσο, επιλέγεται η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα μέσω διήθησης, έτσι ώστε να μελετηθεί η αποκλειστική συνεισφορά της προσρόφησης των ιόντων στο χαρτί.

4.4.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης των δύο προσροφητών (MKX, ΧΤΧ) καθώς και η μεταβολή της απόδοσης προσρόφησης (προσροφητική ικανότητα).



Σχήμα 4.11: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσροφάται στις χαρτόμαζες από μοσοσυστατικά υδατικά διαλύματα (C₀: Pb 100 mg/l, Zn 20 mg/l, Ni 20 mg/l)

Η αύξηση της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) οδηγεί σε αύξηση της συνολικής της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση των ιόντων Ni, Pb και Zn, με τις υψηλότερες αποδόσεις να παρατηρούνται για τη ΧΤΧ. Η ΧΤΧ επέρχεται σε κατάσταση κορεσμού ως προς τα μεταλλικά ιόντα Pb, Ni και Zn σε αντίθεση με τη MKX (Σχήματα 4.11 (α)). Αυτό οφείλεται τόσο στον μεγάλο αριθμό διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης της ΧΤΧ όσο και στις χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων Ni και Zn. Ωστόσο, η ΧΤΧ εμφανίζει κορεσμό και ως προς τα ιόντα Pb, η αρχική συγκέντρωση των οποίων είναι μεγαλύτερη από τα άλλα μέταλλα, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή εκλεκτικότητα της χαρτόμαζας ως προς τον Pb.

Η χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ παρέχει στο χαρτί μεγαλύτερο αριθμό θέσεων πρόσδεσης των μεταλλικών ιόντων λόγω της δημιουργίας εστερικών δεσμών, ωστόσο ένας μεγάλος αριθμός αυτών παραμένει ανεκμετάλλευτος με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση ανά μονάδα μάζας χαρτόμαζας (Σχήματα 4.11 (β)). Ο ρυθμός μείωσης της προσροφητικής ικανότητας της ΧΤΧ είναι υψηλότερος από τον αντίστοιχο της MKX, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ενεργών θέσεων της επιφάνειας που δεν αξιοποιείται.

Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Ni ($C_0=20$ mg/l) όταν προστίθενται 5 g/l MKX είναι 45% και αυξάνεται σε 70% με την εφαρμογή 10 g/l. Με την προσθήκη 5 g/l ΧΤΧ επιτυγχάνεται απομάκρυνση >90% η οποία σταθεροποιείται παρά την αύξηση της συγκέντρωσης στα 10 g/l.

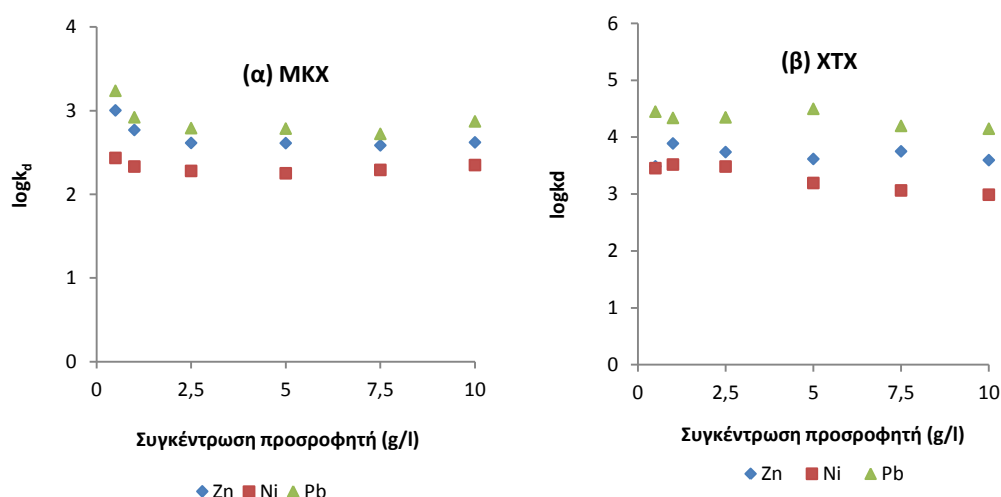
Μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης 67% επιτυγχάνεται για τον Zn ($C_0=20$ mg/l) με την προσθήκη 5 g/l MKX το οποίο φτάνει στο 81% για συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l. Η εφαρμογή ΧΤΧ συγκέντρωσης 5 g/l οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση του Zn.

Ο Pb μελετάται για μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση $C_0=100$ mg/l καθώς το χαρτί, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια ως προς τα ιόντα του επιτυγχάνοντας ολική απομάκρυνση. Με την προσθήκη 5 g/l MKX ο Pb απομακρύνεται σε ποσοστό 54% φτάνοντας το 85% για συγκέντρωση χαρτόμαζας 10 g/l. Σχεδόν ολική απομάκρυνση (91%) Pb επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ΧΤΧ συγκέντρωσης 5 g/l η οποία αυξάνεται στο 99% για συγκέντρωση 10 g/l.

Η αύξηση της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας οδηγεί σε αύξηση της ενεργής της επιφάνειας, με αποτέλεσμα περισσότερες ενεργές θέσεις να είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται και κατά συνέπεια της συνολικής απόδοσης προσρόφησης (Esposito et al., 2001). Αντίθετα, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των προσροφητών οδηγεί σε μείωση της προσροφητικής τους ικανότητας q_t (mg/g), παρότι η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (mg/l) αυξάνεται. Η μείωση του q_t οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων ενεργών θέσεων προσρόφησης στις υψηλές συγκεντρώσεις των προσροφητών για την ίδια διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση. Συνεπώς, σε υψηλές συγκεντρώσεις χαρτόμαζας, η διαθέσιμη συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου είναι ανεπαρκής για να καλύψει πλήρως τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερη δέσμευση των ιόντων του ανά μονάδα μάζας προσροφητή (Tangaromsuk et al., 2002). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο. Ο συνδυασμός της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θέσεων διασύνδεσης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με τη σχετικά μικρή διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων συμβάλλει στη μειωμένη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας προσροφητή. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη

διάχυση των ιόντων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων του προσροφητή γίνονται πιο σημαντικές όταν η μάζα του προσροφητή στην υγρή φάση είναι μεγαλύτερη και μπορεί να προκαλέσουν φυσική αδρανοποίηση /παρεμπόδιση ορισμένων θέσεων προσρόφησης, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της προσρόφησης (Hammami et al., 2007). Ταυτόχρονα η αλληλεπίδραση των ιόντων της χαρτόμαζας μπορεί να προκαλέσει την εκρόφιση μέρους των μεταλλικών ιόντων, η προσρόφιση των οποίων στο στερεό είναι αντιστρέψιμη. Αντίθετα, σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή ευνοείται η διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του (Wang & Chen, 2006). Επομένως, παρότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού θα έπρεπε να παραμένει σταθερός ανεξάρτητα από τη συνολική μάζα του προσροφητή, η αύξηση της συγκέντρωσής του σε δεδομένο όγκο μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων καθώς η ειδική επιφάνεια φαίνεται να μειώνεται (Gurta & Bhattacharyya, 2006). Επιπλέον, κατά την προσθήκη της MKX σε όξινα υδατικά διαλύματα (pH=3-5) των μετάλλων παρατηρείται αύξηση στο pH των διαλυμάτων η οποία είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της χαρτόμαζας. Αυτό πιθανά οφείλεται στην αύξηση των αρνητικά φορτισμένων ομάδων της επιφάνειάς της, οι οποίες πρωτονιώνονται, προσροφώντας περισσότερα πρωτόνια, με αποτέλεσμα να οδηγούν σε αύξηση του pH διαλύματος.

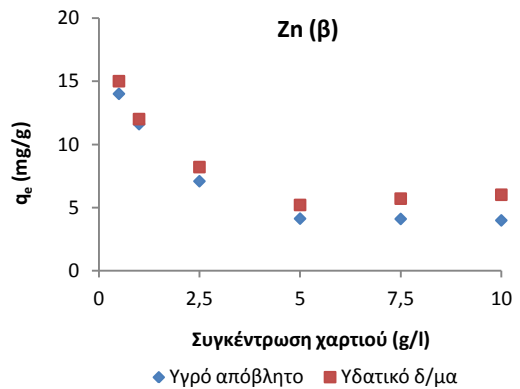
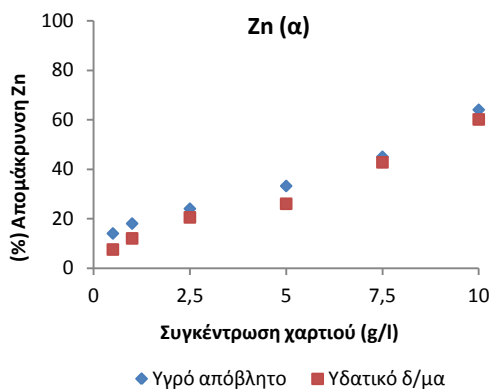
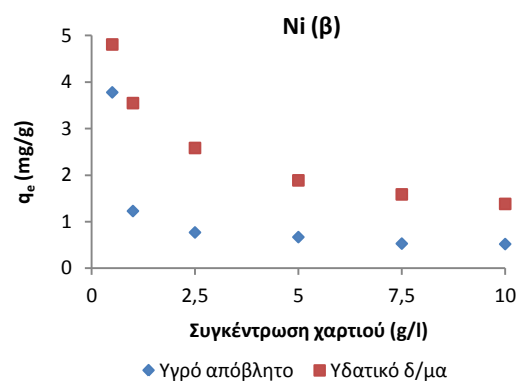
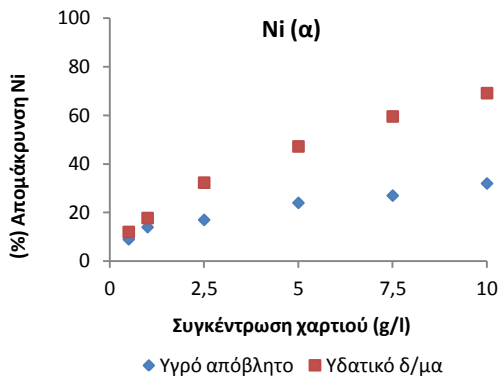
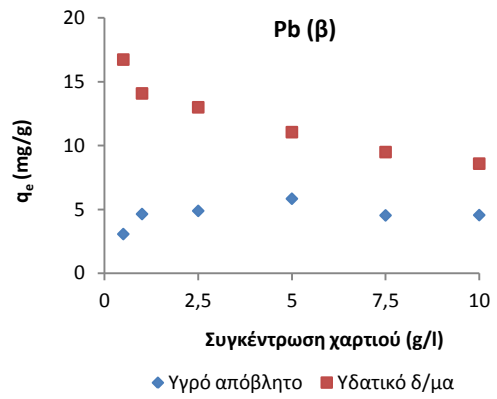
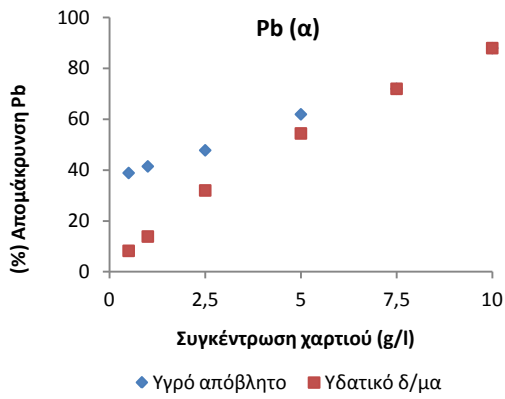
Για τον προσδιορισμό της εκλεκτικότητας των δύο ειδών χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα Zn, Ni, Pb υπολογίζονται οι συντελεστές κατανομής (k_d) (Σχήμα 4.12) συναρτήσεως της συγκέντρωσης των δύο προσροφητών που προστίθενται στα υδατικά διαλύματα των μετάλλων. Παρατηρείται ότι οι συντελεστές κατανομής των μεταλλικών ιόντων Zn, Ni, Pb παρουσιάζουν μικρές μεταβολές για το εύρος των συγκεντρώσεων των προσροφητών που εξετάζονται. Λαμβάνοντας υπόψη τη φυσικοχημική σημασία του συντελεστή κατανομής, το k_d θα πρέπει να είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας. Αυτό ισχύει σε μεγαλύτερο βαθμό για το Ni. Οι συντελεστές k_d του Pb και του Zn φαίνεται να μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης της MKX από 0.5 σε 1 g/l.



Σχήμα 4.12: Συντελεστής κατανομής k_d των μετάλλων Zn, Ni, Pb ($C_0=20$ mg/l) συναρτήσεως της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (α) MKX και (β) ΧΤΧ σε περιβάλλον μονοσυστατικών υδατικών διαλυμάτων

4.4.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

Η απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά υγρά απόβλητα διερευνάται συναρτήσει της δόσης της ΜΚΧ. Τα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με μέταλλα κατάλληλων συγκεντρώσεων και στη συνέχεια υπόκεινται σε διήθηση διαμέσου μεμβρανών μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0.45 μm. Το q_e υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει την επίδραση της καταβύθισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων με ουσίες των υγρών αποβλήτων και την επίδραση της προσρόφησης των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια.



Σχήμα 4.13: Επίδραση της συγκέντρωσης MKX χαρτόμαζας (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση (q_e) των μετάλλων που προσοφάται στη MKX σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων (C_0 : Pb 100 mg/l, Zn 100 mg/l, Ni 20 mg/l)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13, η αύξηση της ποσότητας της MKX οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων και σε μείωση της προσροφητικής της ικανότητας. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, η επίδραση της συγκέντρωσης της MKX στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων είναι μικρότερη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της χαρτόμαζας, ο ρυθμός αύξησης της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Pb και του Ni στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερος του αντίστοιχου που επιτυγχάνεται σε υδατικό περιβάλλον. Αυτό παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό στον Pb λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας και της τάσης να δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με οργανικές και ανόργανες ουσίες (υποκαταστάτες) των υγρών αποβλήτων. Έτσι λοιπόν, η απομάκρυνση των ιόντων Pb δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση των ενεργών ομάδων της MKX καθώς κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αποτελεί η συμπλοκοποίηση του Pb με τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, για αύξηση της συγκέντρωσης της MKX από 0.5 σε 10 g/l η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων αυξάνεται από 40% σε 76%, ενώ στα υδατικά διαλύματα η απομάκρυνση παρουσιάζει αύξηση από 8% σε 85%. Για το Ni η ποσοστιαία απομάκρυνση αυξάνεται σε ποσοστό από 9% σε 32% σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων ενώ στα υδατικά διαλύματα από 12% έως 69%. Η αύξηση της συγκέντρωσης της MKX από 0.5 σε 10 g/l στα υγρά απόβλητα οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ιόντων Zn από 14% σε 24%, ενώ στα υδατικά διαλύματα από 8% σε 60%.

Στα υδατικά διαλύματα η αύξηση της συγκέντρωσης της MKX επιφέρει μεγαλύτερη μεταβολή στην απομάκρυνση του Pb σε σχέση με το Ni και τον Zn. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Pb από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης ($C_0=100$ mg/l) αυξάνεται σε ποσοστό 20-90% με την αύξηση της συγκέντρωσης της MKX από 0.5 σε 10 g/l. Η αντίστοιχη απομάκρυνση του Pb στα υγρά απόβλητα αυξάνεται σε ποσοστό 20-55%. Σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, η προσροφητική ικανότητα της MKX σε ιόντα Pb συναρτηθεί της μεταβολής της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας παρουσιάζει μικρή μεταβολή.

Στα υγρά απόβλητα η αύξηση της συγκέντρωσης της MKX από 0.5 σε 10 g/l οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης των ιόντων Ni κατά 16-72%, ενώ στα υδατικά διαλύματα κατά 14-83%. Μικρή διαφορά στην αύξηση των ποσοστιαίων απομακρύνσεων μεταξύ υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων παρατηρείται επίσης και στα ιόντα Zn, σε ποσοστό 30-78% στα υγρά απόβλητα και σε ποσοστό 29-88% στα υδατικά διαλύματα.

Αντίθετα με τα μέταλλα Pb και Zn, υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων Ni επιτυγχάνονται σε υδατικό περιβάλλον λόγω της μικρής του συγγένειας με τα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων. Στην περίπτωση αυτή, τα αιωρούμενα στερεά παρεμποδίζουν τα ιόντα Ni να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ινών με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της προσρόφησης.

Η αύξηση της ποσότητας της MKX οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni στα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. Στην περίπτωση του Zn, η μεταβολή της συγκέντρωσης του προσροφητή έχει παρόμοια επίδραση σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων. Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του προσροφητή σε διαφορετικό περιβάλλον δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων. Αντίθετα, η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων σε διαφορετικό περιβάλλον (Ενότητα 4.3.2) είναι σημαντική.

4.5 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου στην προσρόφηση

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου αποτελεί σημαντική παράμετρο επηρεάζοντας τόσο τη συνολική απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου, όσο και την απόδοση της προσρόφησης. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη συνολική απόδοση του επεξεργασμένου χαρτιού διερευνάται με τον προσδιορισμό της συνολικής απομάκρυνσης (Εξίσωση 3.23) αυτών λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική συγκέντρωση των μετάλλων που αρχικά προστίθενται στο σύστημα (C_0). Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην απόδοση της προσρόφησης εκφράζεται μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται αποκλειστικά λόγω προσρόφησης στο χαρτί στην ισορροπία (q_e) (Εξίσωση 3.24) λαμβάνοντας υπόψη την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων (C_0) στην υγρή φάση σε δεδομένη τιμή pH.

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη απόδοση της MKX για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης των δύο ειδών χαρτόμαζας ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Στη συγκριτική μελέτη διερευνάται η επίδραση της συγκέντρωσης του μέσου τροποποίησης, κιτρικό οξύ, στην προσροφητική ικανότητα της ΧΤΧ. Οι συνθήκες των πειραμάτων προσρόφησης για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων περιγράφονται στην Ενότητα 3.8.1.

4.5.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

Η συνολική απόδοση των μέσων προσρόφησης MKX, ΧΤΧ και η προσροφούμενη συγκέντρωση των μετάλλων συναρτήσε της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης του μετάλλου σε αυτά (C_0) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14. Ο Pb λόγω των υψηλών ποσοστών απομακρύνσεων που παρουσιάζει, εξετάζεται σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων (20-1000 mg/l) σε σχέση με το Ni (20-600 mg/l) και τον Zn (10-500 mg/l). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η MKX επιτυγχάνει χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων Ni και Zn τιμές συγκεντρώσεων κιτρικού οξέος που επιλέγονται για την τροποποίηση της MKX είναι 0.5, 1 και 2N. Στην περίπτωση του Pb, οι τιμές συγκεντρώσεων κιτρικού οξέος που επιλέγονται για την τροποποίηση της MKX είναι 0.5 και 1N.

Η ΧΤΧ εμφανίζει σημαντικά υψηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων συγκριτικά με τη MKX. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της συνολικής τους απομάκρυνσης από τις δύο χαρτόμαζες. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου περισσότερα ιόντα είναι διαθέσιμα για προσρόφηση στις ενεργές θέσεις της χαρτόμαζας με αποτέλεσμα να επέρχεται σταδιακά κορεσμός οδηγώντας σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου. Αντίθετα, η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται ανά γραμμάριο χαρτόμαζας αυξάνεται με την αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσής του στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση σε δεδομένη συγκέντρωση χαρτιού.

Η αύξηση της συγκέντρωσης κιτρικού οξέος επιφέρει μεγάλη αύξηση στην απόδοση της ΧΤΧ ως προς την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης οι οποίες δημιουργούνται κατά την εστεροποίηση. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος συμβάλλει στη δημιουργία περισσότερων εστερικών σταυροειδών δεσμών μεταξύ των κυτταρινούχων αλυσίδων.

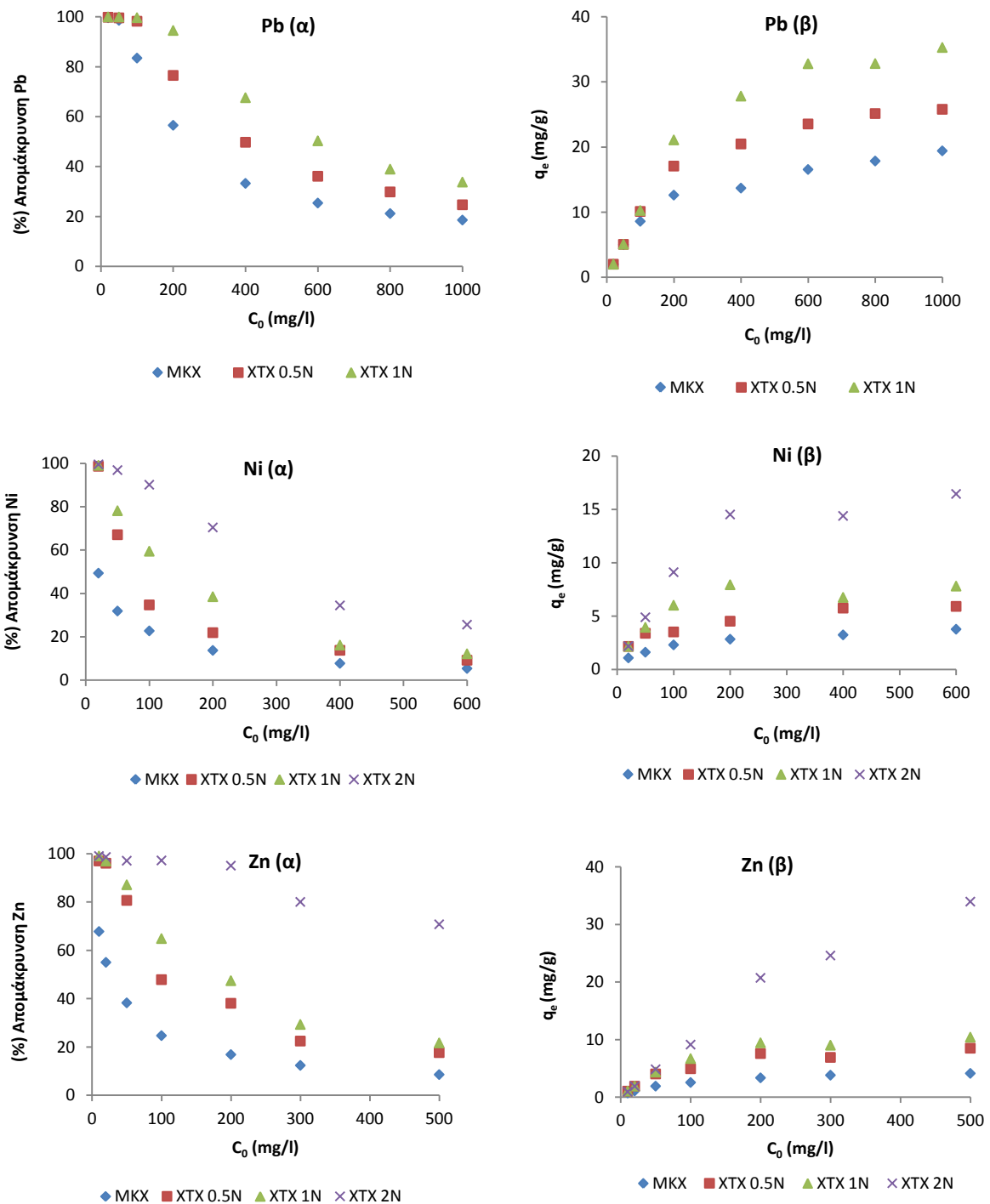
Η ΧΤΧ με κιτρικό οξύ 1N χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή απόδοση σε εύρος συγκεντρώσεων Pb 200-600 mg/l επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες απομακρύνσεις που κυμαίνονται από 60-99.7%. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται με την εφαρμογή ΧΤΧ με κιτρικό οξύ 0.5N είναι μεγαλύτερες του 76% σε εύρος συγκεντρώσεων 20-200 mg/l.

Η ΧΤΧ με 0.5N κιτρικό οξύ παρουσιάζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τη ΜΚΧ κατά 18-50% ενώ η ΧΤΧ με 1N κατά 20-100%. Σημαντική διαφορά στην προσροφητική ικανότητα της ΜΚΧ και της ΧΤΧ με 0.5 και 1 N κιτρικό οξύ παρατηρείται στο εύρος συγκεντρώσεων Pb 200-1000 mg/l.

Η χημική τροποποίηση της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ ενισχύει την προσροφητική της ικανότητα ως προς τα ιόντα Zn σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αύξηση που παρατηρείται για την απομάκρυνση του Pb. Συγκεκριμένα, για εύρος συγκεντρώσεων 20-500 mg/l, η χαρτόμαζα παρουσιάζει διπλάσια προσροφητική ικανότητα ως προς τον Zn (>100%) μετά την χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0.5 N. Οι χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες με 1 και 2N κιτρικό οξύ εμφανίζουν τριπλάσια έως και οκταπλάσια απόδοση συγκριτικά με τη ΜΚΧ και είναι αποδοτικές (>50% προσρόφηση) σε εύρος συγκεντρώσεων 10-200 mg/l και 10-500 mg/l αντίστοιχα. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις Zn που επιτυγχάνονται με την εφαρμογή ΧΤΧ με 1 N και 2N κιτρικό οξύ είναι μεγαλύτερες του 65% σε εύρος συγκεντρώσεων 10-100 mg/l και μεγαλύτερες του 80% για συγκεντρώσεις 10-300 mg/l αντίστοιχα.

Μεγάλη επίσης διαφορά παρατηρείται στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις Ni μεταξύ των μέσων ΜΚΧ και ΧΤΧ σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων του μετάλλου. Η εφαρμογή ΧΤΧ με 1 N και 2N κιτρικό οξύ οδηγεί σε ποσοστιαίες απομακρύνσεις Ni μεγαλύτερες του 60% και του 90% αντίστοιχα για αρχικές συγκεντρώσεις 20-100 mg/l.

Συγκρίνοντας την απόδοση των μέσων προσρόφησης σε pH 6 παρατηρείται ότι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του μετάλλου που αρχικά προστίθεται στο σύστημα οι απομακρύνσεις του Zn είναι μεγαλύτερες των αντίστοιχων του Ni. Για όλο το εύρος των αρχικών διαθέσιμων συγκεντρώσεων η απόδοση των δύο ειδών χαρτόμαζας, ΜΚΧ και ΧΤΧ, για την προσρόφηση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά ΧΤΧ 2N>ΧΤΧ 1N>ΧΤΧ 0.5N>ΜΚΧ.

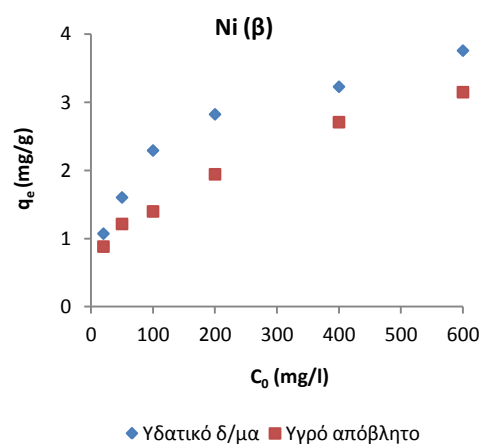
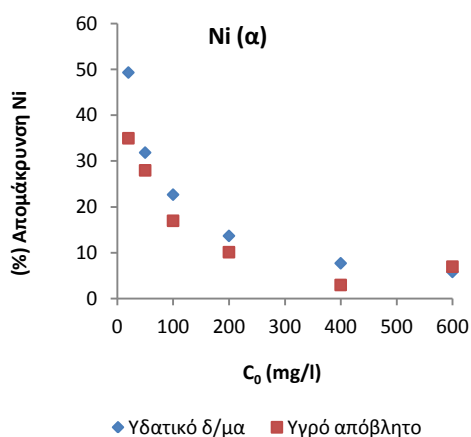
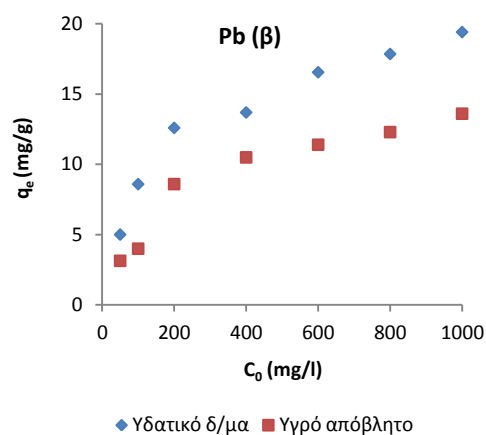
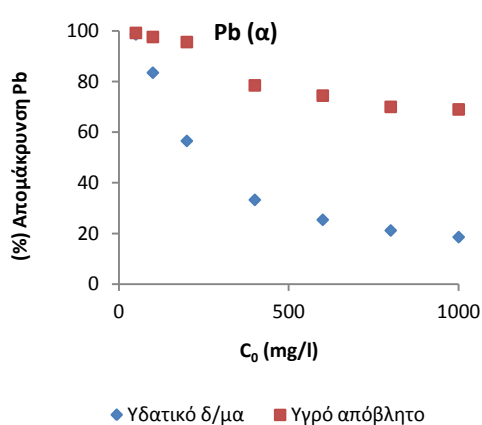


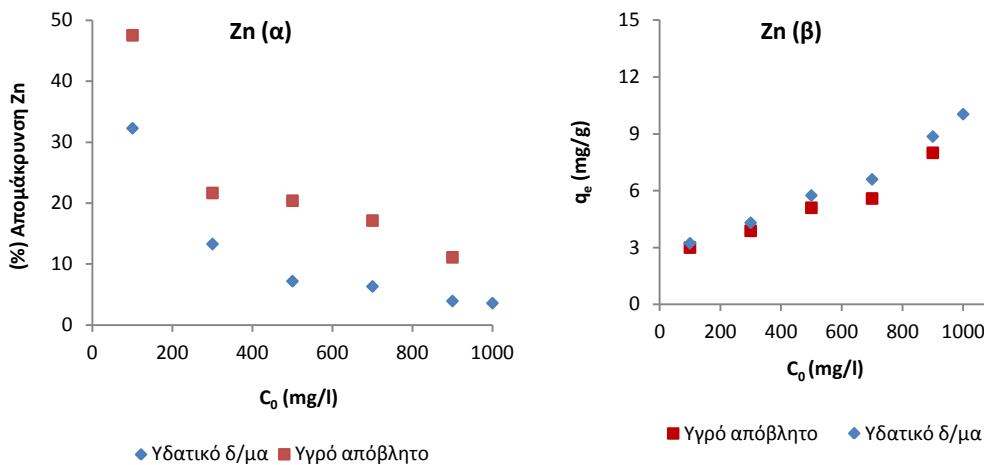
Σχήμα 4.14: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 μετάλλων (α) στην απόδοση (%) των προσροφητών, (β) στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου (q_e) σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

4.5.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

Στα πλαίσια της αποτίμησης της απόδοσης της ΜΚΧ σε διαλύματα αυξημένης ιοντικής ισχύος, πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης του χαρτιού σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων.

Στα Σχήματα 4.15 (α) δίνεται η απομάκρυνση μετάλλων από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή ΜΚΧ συναρτήσει της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης μετάλλων. Η απόδοση της ΜΚΧ για την απομάκρυνση των μετάλλων συναρτήσει της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων στην υγρή φάση (C_0) παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.15 (β).





Σχήμα 4.15: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων (α) στην απόδοση (%) της ΜΚΧ, (β) στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου ανά μονάδα μάζας q_e ΜΚΧ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα

Η απομάκρυνση του Pb από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή ΜΚΧ είναι πολύ υψηλή ακόμα και για μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (έως 1000 mg/l) γεγονός που σημαίνει ότι μεγάλο μέρος του Pb βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή.

Οι απομακρύνσεις Pb είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni και του Zn και οφείλονται τόσο στην αυξημένη καταβύθιση του μετάλλου σε μορφή υδροξειδίων, όσο και στην μεγαλύτερη ευκολία του μετάλλου να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων και να προσροφάται στα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Η τάση των μετάλλων να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με τα συστατικά των υγρών αποβλήτων ακολουθεί τη σειρά $Pb > Zn > Ni$.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή κατά την αύξηση της αρχικής του συγκέντρωσης από 50 σε 200 mg/l. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Pb έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της προσρόφησης σε ποσοστό 2% για συγκεντρώσεις μετάλλου μικρότερες των 200 mg/l και σε ποσοστό 18% για συγκεντρώσεις μετάλλου μεγαλύτερες των 400 mg/l. Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Pb οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης από 99.2% σε 69% ενώ η απόδοση παραμένει μεγαλύτερη του 80% για συγκεντρώσεις από 50-400 mg/l.

Στο μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων Pb, η ΜΚΧ παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης ως προς την προσροφητική της ικανότητα στο υδατικό μονοσυστατικό διάλυμα σε σχέση με το υγρό απόβλητο. Στο υδατικό διάλυμα, η απομάκρυνση του Pb στη ΜΚΧ μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της αρχικής του συγκέντρωσης σε ποσοστό 15-41% για συγκεντρώσεις μικρότερες από 200 mg/l και σε ποσοστό 12-24% για συγκεντρώσεις μετάλλου μεγαλύτερες από 400 mg/l.

Η προσροφούμενη ποσότητα Pb στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων είναι μικρότερη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα για κάθε εξεταζόμενη διαθέσιμη συγκέντρωση. Το ίδιο παρατηρείται και για τον Zn, κυρίως για τιμές συγκεντρώσεων Zn μεγαλύτερες από 500 mg/l. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για

προσρόφηση είναι μειωμένη καθώς ένα μεγάλο ποσοστό ιόντων σχηματίζει ιζήματα και σύμπλοκες ενώσεις με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα να προσροφάται στα στερεά και κolloειδή σωματίδια ή καταβυθίζεται στην επιφάνεια του προσροφητή.

Συγκρίνοντας την απόδοση της MKX ως προς την απομάκρυνση ιόντων Ni και Zn από υγρά απόβλητα σε εύρος συγκεντρώσεων μικρότερο από 600 mg/l και pH 6, παρατηρείται ότι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του μετάλλου που αρχικά προστίθεται στο σύστημα οι απομακρύνσεις του Zn είναι μεγαλύτερες των αντίστοιχων του Ni. Αυτό πιθανά οφείλεται στη δυνατότητα του Zn να σχηματίζει ευκολότερα ιζήματα/σύμπλοκα με τις ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα στο δεδομένο pH συγκριτικά με το Ni. Η MKX παρουσιάζει παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης Ni σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων λόγω της μικρής του συγγένειας με τα αιωρούμενα στερεά. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (<100 mg/l), η MKX επιτυγχάνει ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων Ni από 20-50% και ιόντων Zn από 33-80%.

Η MKX η οποία δεν έχει τροποποιηθεί χημικά εμφανίζει χαμηλή απόδοση προσρόφησης ιόντων Ni και Zn από διαλύματα υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων. Η MKX θεωρείται πιο αποδοτικό μέσο προσρόφησης όταν εφαρμόζεται σε διαλύματα χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων των εν λόγω ιόντων (π.χ. 5-20 mg/l για το Ni και 5-50 mg/l για τον Zn). Αντίθετα, η MKX είναι αποτελεσματικό μέσο προσρόφησης ιόντων Pb αρχικών συγκεντρώσεων 5-200 mg/l. Η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα σε pH 6 κυμαίνεται από 6-50% σε εύρος συγκεντρώσεων 20-600 mg/l και για τον Zn από 4-32% σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων 100-1000 mg/l. Σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων τα αντίστοιχα ποσοστά απομακρύνσεων κυμαίνονται από 7-35% για το Ni ($C_0=20-600$ mg/l) και από 18-48% για τον Zn ($C_0=100-1000$ mg/l).

4.6 Ισόθερμες Ισορροπίας

Η διερεύνηση ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης πραγματοποιείται διενεργώντας πειράματα προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στη μηχανική χαρτόμαζα προερχόμενη από χαρτί εφημερίδας. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και προσομοιωμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς της μηχανικής χαρτόμαζας και τη βελτιστοποίηση της χρήσης της. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας προσρόφησης ως μια λειτουργική μονάδα. Οι ισόθερμες προσρόφησης εξάγονται μεταβάλλοντας την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας διατηρούνται σταθερές.

Συγκεκριμένα, οι ισόθερμες εξετάζονται μέσω πειραμάτων ισορροπίας: α) σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα εφαρμόζοντας τις παρασκευασμένες χαρτόμαζες (MKX, XTX), β) σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και σε υγρά απόβλητα εφαρμόζοντας τη μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (MKX).

Τα πειράματα ισορροπίας για την προσρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα διενεργούνται σε θερμοκρασία 25°C και σε pH 6 καθώς στην τιμή αυτή οι δύο χαρτόμαζες MKX και XTX παρουσιάζουν

μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_t). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 4.4.2, ως βέλτιστη συγκέντρωση των προσροφητών (ΜΚΧ, ΧΤΧ) επιλέγεται η τιμή 10 g/l. Η εν λόγω συγκέντρωση αντιστοιχεί σε μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων τόσο σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων όσο και σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Παρά το γεγονός ότι στη ΧΤΧ επέρχεται πλήρης κορεσμός σε ιόντα Ni και Zn, για μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων αυτής (2.5-5 g/l και 5-7.5 g/l αντίστοιχα) λόγω των χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων, ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων των μετάλλων που εξετάζεται, ως βέλτιστη συγκέντρωση ΧΤΧ επιλέγεται η τιμή 10 g/l.

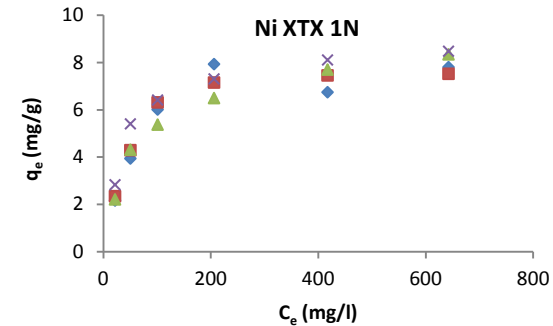
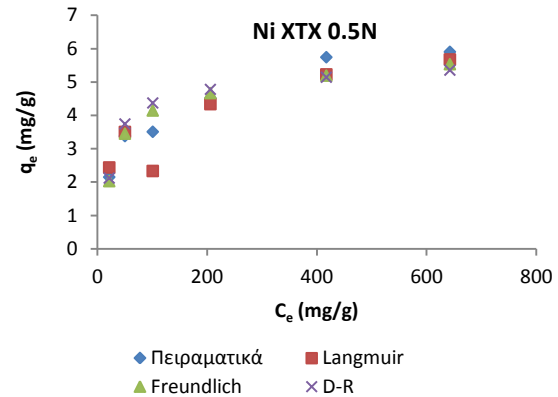
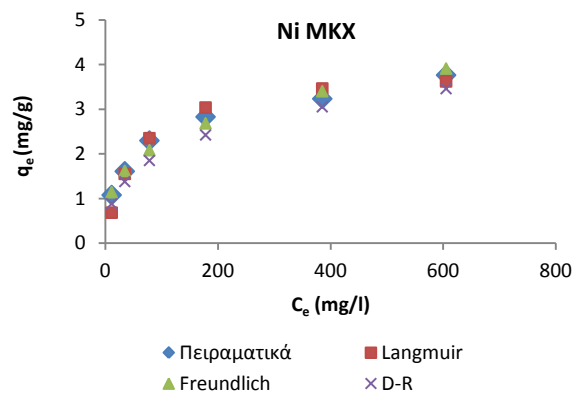
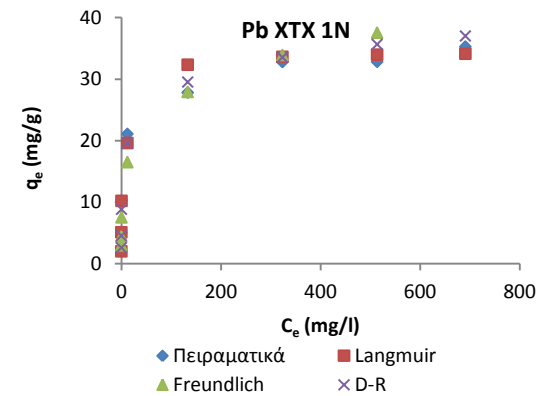
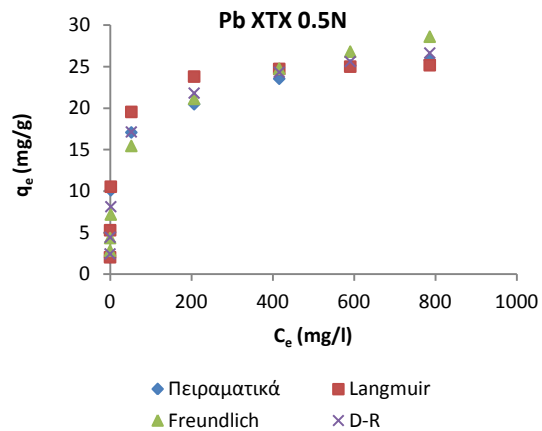
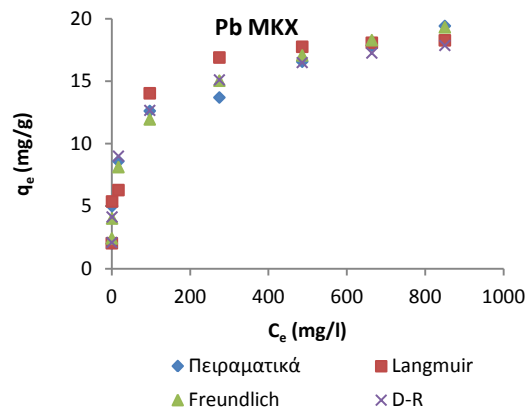
Τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται από τα πειράματα ισορροπίας εφαρμόζονται στις εξισώσεις των μοντέλων που περιγράφουν το είδος των ισόθερμων ισορροπίας (Ενότητα 2.7.1).

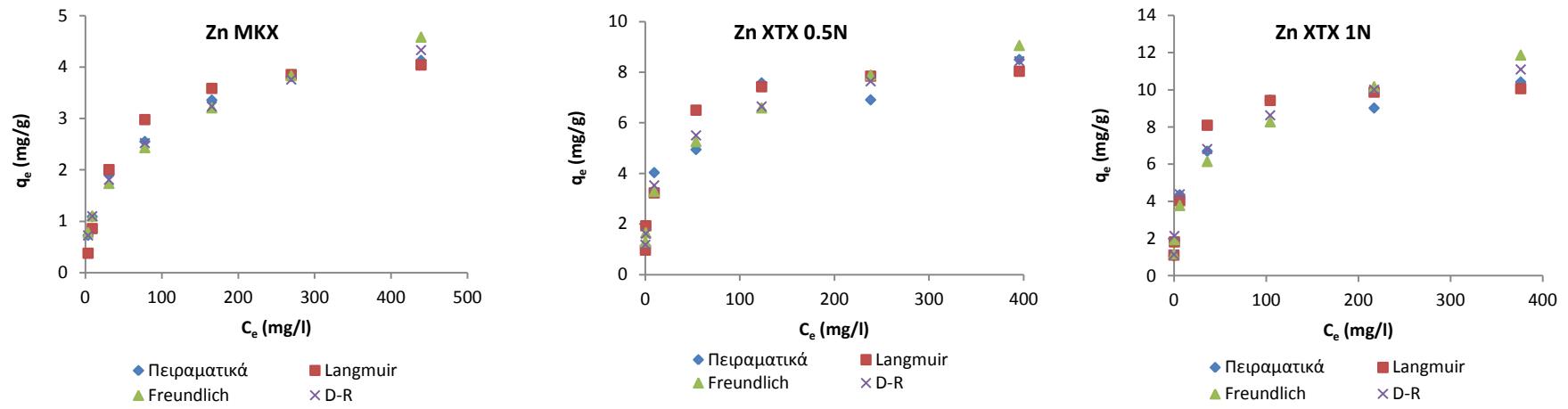
4.6.1 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στη ΜΚΧ και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων

Στους Πίνακες 4.11-4.13 δίνονται οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων ισόθερμων που προκύπτουν από την επίλυση της γραμμικής μορφής τους για την προσρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn στους προσροφητές, μηχανικά κατεργασμένα (ΜΚΧ) και χημικά τροποποιημένα χαρτόμαξα (ΧΤΧ) με διαφορετικές συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος, σε περιβάλλον μονοσυστατικών υδατικών διαλυμάτων.

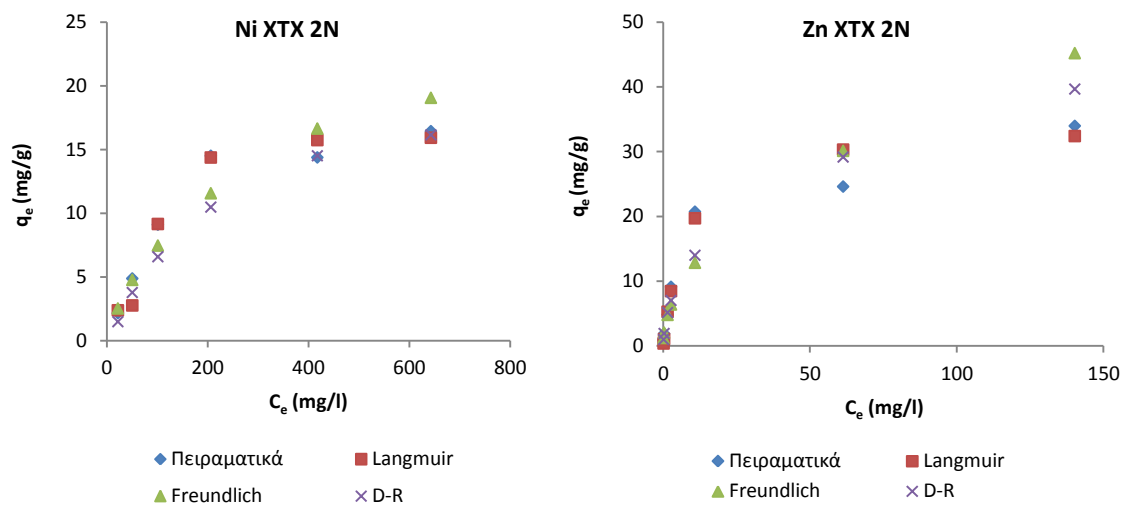
Ο προσδιορισμός των παραμέτρων των εξισώσεων γίνεται με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης. Η εύρεση της ισόθερμης που εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα για κάθε είδος χαρτόμαξας που εξετάζεται πραγματοποιείται μέσω της εύρεσης του συντελεστή προσδιορισμού R^2 και του στατιστικού σφάλματος χ^2 . Το σφάλμα χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων των ισόθερμων. Η ισόθερμη που εμφανίζει μεγαλύτερο R^2 και μικρότερο σφάλμα χ^2 θεωρείται ότι περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Στα Σχήματα 4.16 και 4.17 δίνονται ενδεικτικές καμπύλες q_e των διαφορετικών ειδών χαρτόμαξας (ΜΚΧ, ΧΤΧ με διαφορετικές συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος) συναρτήσει του C_e που προκύπτουν από τη γραμμική μορφή των εξεταζόμενων ισόθερμων συγκριτικά με την καμπύλη που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας. Οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή των εξισώσεων Langmuir, Freundlich και D-R παρουσιάζουν μικρή απόκλιση από την καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των μετάλλων στις χαρτόμαξες (ΜΚΧ, ΧΤΧ) στην ισορροπία.





Σχήμα 4.16: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση μετάλλων σε MKX και XTX



Σχήμα 4.17: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση Ni και Zn σε XTX 2N σε υδατικό περιβάλλον

Πίνακας 4.11: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Pb** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων

Προσοροφητής	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R^2	χ^2	q_m (mg/g)	k_d (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
MKX	19.01	2.92×10^{-2}	0.03-0.63	0.9847	1.70	4.34	4.52	0.9765	0.53	28.99	1.60×10^{-3}	17.68	0.9870	0.49
ΧΤΧ 0.5N CA	25.71	6.12×10^{-2}	0.02-0.45	0.9955	0.86	6.28	4.40	0.9522	2.1	43.51	1.58×10^{-3}	17.77	0.9816	0.85
ΧΤΧ 1N CA	34.60	10.40×10^{-2}	0.01-0.32	0.9967	0.76	9.54	4.56	0.9532	3.88	58.02	1.40×10^{-3}	18.90	0.9848	0.97

Πίνακας 4.12: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Ni** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων

Προσοροφητής	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R^2	χ^2	q_m (mg/g)	k_d (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
MKX	3.94	1.89×10^{-2}	0.08-0.71	0.9912	0.31	0.54	3.24	0.982	0.05	7.24	3.0×10^{-3}	12.91	0.9924	0.29
ΧΤΧ 0.5N CA	6.01	3.73×10^{-2}	0.04-0.55	0.9914	0.72	2.38	7.54	0.9351	0.20	9.38	9.0×10^{-4}	23.57	0.8917	0.35
ΧΤΧ 1N CA	7.63	11.63×10^{-2}	0.01-0.28	0.9920	0.20	2.88	5.96	0.935	0.58	11.89	1.0×10^{-3}	22.36	0.9431	0.92
ΧΤΧ 2N CA	16.18	1 3.03×10^{-2}	0.012-0.26	0.9949	1.80	4.27	4.12	0.9501	1.83	32.79	2.0×10^{-3}	15.81	0.9798	3.15

Πίνακας 4.13: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Zn** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων

Προσοφητής	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F ($\text{mg}^{-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R^2	χ^2	q_m (mg/g)	k_d (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
MKX	4.38	2.74×10^{-2}	0.08-0.71	0.9928	0.50	0.50	2.74	0.9888	0.08	12.83	3.0×10^{-3}	12.91	0.9975	0.02
ΧΤΧ 0.5N CA	8.35	6.54×10^{-2}	0.04-0.55	0.9817	0.71	1.77	3.67	0.958	0.58	17.74	2.0×10^{-3}	15.81	0.9735	0.4
ΧΤΧ 1N CA	10.33	9.99×10^{-2}	0.01-0.28	0.9929	0.30	2.24	3.56	0.9817	0.61	22.70	1.9×10^{-3}	16.22	0.9945	0.25
ΧΤΧ 2N CA	34.25	12.59×10^{-2}	0.011-0.26	0.9802	2.60	4.00	2.04	0.9501	8.56	78.34	3.3×10^{-3}	12.31	0.9752	5.41

Κατά την προσρόφηση των μετάλλων Zn^{2+} , Ni^{2+} και Pb^{2+} στις δύο χαρτόμαζες, η ισόθερμη Langmuir εμφανίζει την καλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα λόγω του υψηλότερου συντελεστή προσδιορισμού (R^2) και του μικρότερου σφάλματος (χ^2) που παρουσιάζει (Πίνακες 4.11-4.13). Συνεπώς, κατά τη δέσμευση των ιόντων στη χαρτόμαζα λαμβάνει χώρα μονοστρωματική προσρόφηση ενώ υπάρχει ομοιογενής κατανομή των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια της χαρτόμαζας.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_m) των δύο ειδών χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) ως προς τα εξεταζόμενα μεταλλικά ιόντα σε μονοσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά: ΧΤΧ 2N > ΧΤΧ 1N > ΧΤΧ 0.5 N > MKX. Η υψηλή προσροφητική ικανότητα της ΧΤΧ αποδίδεται τόσο στην αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειά της μετά τη χημική τροποποίηση όσο και στην αύξηση των ενεργών ομάδων που είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων.

Η τροποποίηση της MKX με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0.5N έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας (q_m) ως προς τα ιόντα Pb σε ποσοστό 35% ενώ η τροποποίηση με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1N οδηγεί σε αύξηση της q_m σε ποσοστό 82%. Τα ποσοστά αύξησης της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας της MKX σε ιόντα Ni είναι 55% με τη χρήση κιτρικού οξέος 0.5N, 94% με κιτρικό οξύ 1N και 311% για συγκέντρωση οξέος 2N. Στην περίπτωση του Zn, η χημική τροποποίηση οδηγεί σε υψηλότερες ποσοστιαίες αυξήσεις της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας της MKX συγκριτικά με τον Pb και το Ni, οι οποίες υπολογίζονται στο 91% (κιτρικό οξύ 0.5N), στο 136% (κιτρικό οξύ 1N) και στο 682% (κιτρικό οξύ 2N). Επιπλέον, οι χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες εμφανίζουν υψηλότερους συντελεστές R^2 για την προσρόφηση του Pb και του Ni σε σχέση με τη MKX, γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι η επιφάνεια της ΧΤΧ είναι περισσότερο ομοιογενής από τη MKX (Chen et al., 2003).

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης και εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή καθώς και την ενέργεια προσρόφησης (Vijayaraghavan et al., 2006). Οι προσροφητές που χαρακτηρίζονται από υψηλό q_m και υψηλό K_L θεωρούνται ιδιαίτερα αποδοτικοί. Στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα παρατηρείται ότι η ΧΤΧ παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές των q_m και K_L για την προσρόφηση και των τριών μετάλλων σε σύγκριση με αυτές της MKX. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος (μέσο τροποποίησης) οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση των τιμών αυτών. Συνεπώς, η ΧΤΧ παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια με τα μεταλλικά ιόντα και υψηλότερη ενέργεια δεσμού με αυτά.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Η εκλεκτικότητα των δύο προσροφητών ως προς τη δέσμευση των υπό εξέταση μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά: $Pb > Zn > Ni$. Αντίστοιχη τάση με το q_m ακολουθεί η παράμετρος K_F της εξίσωσης Freundlich η οποία αποτελεί ένδειξη της σχετικής ικανότητας των προσροφητών MKX και ΧΤΧ για τη δέσμευση των τριών μετάλλων καθώς και της ισχύος του δεσμού μεταξύ αυτών. Μεγαλύτερες τιμές K_F παρουσιάζει η ΧΤΧ σε σχέση με τη MKX, ενώ οι αύξηση της συγκέντρωσης κιτρικού οξέος οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση. Οι προσροφητές φαίνεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη σχετική ικανότητα δέσμευσης ως προς τα ιόντα Ni σε σχέση με τον Zn ενώ η μέγιστη προσροφητική τους ικανότητα q_m (εξίσωση Langmuir) σε ιόντα Zn είναι υψηλότερη από αυτή των ιόντων Ni. Αυτό συμβαίνει διότι η κλίση της ισόθερμης Freundlich για την προσρόφηση του Ni στα δύο είδη χαρτόμαζας είναι λιγότερο απότομη με μεγαλύτερη τετμημένη από αυτή του Zn ο οποίος χαρακτηρίζεται από τα χαμηλότερα K_F . Ωστόσο, το K_F δεν αποτελεί έκφραση της μέγιστης προσροφητικής χωρητικότητας ενός

υλικού (Nouri et al., 2007; Allen et al., 2003) ενώ αρκετές είναι οι περιπτώσεις στη βιβλιογραφία στις οποίες παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, όπου ένας προσροφητής χαρακτηρίζεται από υψηλότερα q_m και ταυτόχρονα από χαμηλότερα K_L (Chen et al., 2008; Alyüz & Veli, 2009; Al-Degs et al., 2006).

Οι τιμές του συντελεστή n ($n > 1$) υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στους προσροφητές αποτελεί μία ευνοϊκή φυσική διεργασία. Οι υψηλότερες τιμές του συντελεστή n στην προσρόφηση ιόντων Ni και Zn στη ΧΤΧ, συγκριτικά με τη ΜΚΧ, αποτελούν ένδειξη του ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης και του μέτρου συγγένειας (affinity) των μετάλλων στη χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα.

Η τιμή του q_m που υπολογίζεται από την εξίσωση D-R είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της εξίσωσης Langmuir και για τα δύο είδη χαρτόμαζας. Η διαφορά αυτή έχει παρατηρηθεί σε αρκετές προγενέστερες έρευνες και οφείλεται στις διαφορετικές υποθέσεις που στηρίζεται η κάθε εξίσωση ισόθερμης ισορροπίας (Wang & Lee, 2009; Chakravarty et al., 2008). Το q_m που προβλέπεται από την εξίσωση Langmuir αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ το q_m της εξίσωσης D-R δείχνει τη μέγιστη προσρόφηση των ιόντων στο συνολικό όγκο των μικροπόρων του προσροφητή (Eren et al., 2009). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η χαρτόμαζα αποτελείται κυρίως από μεσοπόρους και μακροπόρους (Ενότητα 4.1.7), δικαιολογεί τη μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών τιμών της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των προσροφητών και των αντίστοιχων τιμών που προβλέπονται από το μοντέλο D-R.

Η εξίσωση D-R εμφανίζει υψηλό R^2 για την προσρόφηση των μετάλλων στις χαρτόμαζες, ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα από αυτό της Langmuir στις χημικά τροποποιημένες χαρτόμαζες με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2N για την προσρόφηση των μετάλλων Ni και Zn. Ωστόσο, η D-R φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση των μετάλλων στη μηχανικά κατεργασμένη και χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με διαφορετικές συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος. Η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R κυμαίνεται από 12.3–23.6 kJ/mol, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση των μετάλλων στις χαρτόμαζες πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή (Argun et al., 2007; Ho et al., 2002).

4.6.2 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Στους Πίνακες 4.14-4.16 δίνονται οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 4.14: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Pb** στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων

Προσοφητής / Σύσταση υγρής φάσης	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F ($mg^{1-1/n} l^{1/n} g^{-1}$)	n	R^2	χ^2	q_m (mg/g)	k_d (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
ΜΚΧ / Υδατικά δ/τα	19.34	2.2×10^{-2}	0.04-0.48	0.9840	1.70	5.23	5.36	0.9909	0.18	27.21	1.40×10^{-3}	18.90	0.9741	0.49
ΜΚΧ / Υγρά απόβλητα	9.01	4.03×10^{-2}	0.005-0.09	0.9451	3.60	1.15	3.02	0.9763	3.19	26.90	3.1×10^{-3}	12.70	0.7956	7.69

Πίνακας 4.15: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Ni** στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων

Προσοφητής / Σύσταση υγρής φάσης	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	χ^2	K_F ($mg^{1-1/n} l^{1/n} g^{-1}$)	n	R^2	χ^2	q_m (mg/g)	k_d (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2	χ^2
ΜΚΧ / Υδατικά δ/τα	3.94	1.13×10^{-2}	0.08-0.51	0.9912	0.30	0.54	3.24	0.982	0.05	9.38	2.7×10^{-3}	13.61	0.9924	0.30
ΜΚΧ / Υγρά απόβλητα	3.47	1.89×10^{-2}	0.13-0.65	0.9663	0.60	0.35	2.97	0.9815	0.04	7.84	2.9×10^{-3}	13.13	0.9653	0.08

Πίνακας 4.16: Συντελεστές εξισώσεων ισόθερμων για την προσρόφηση του **Zn** στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων

Προσοφητής / Σύσταση υγρής φάσης	Langmuir					Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)				
	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L	R ²	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	R ²	χ ²	q _m (mg/g)	k _d (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²	χ ²
ΜΚΧ / Υδατικά δ/τα	12.63	0.24×10 ⁻²	0.28-0.81	0.9919	2.8	0.52	2.47	0.9029	0.58	26.37	3.98×10 ⁻³	11.90	0.8746	0.76
ΜΚΧ / Υγρά απόβλητα	10.93	0.29×10 ⁻²	0.16-0.81	0.8041	1.7	0.62	2.71	0.8709	0.67	21.10	3.53×10 ⁻³	11.21	0.8388	0.85

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.18 γίνεται σύγκριση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας με τις καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή των γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας.

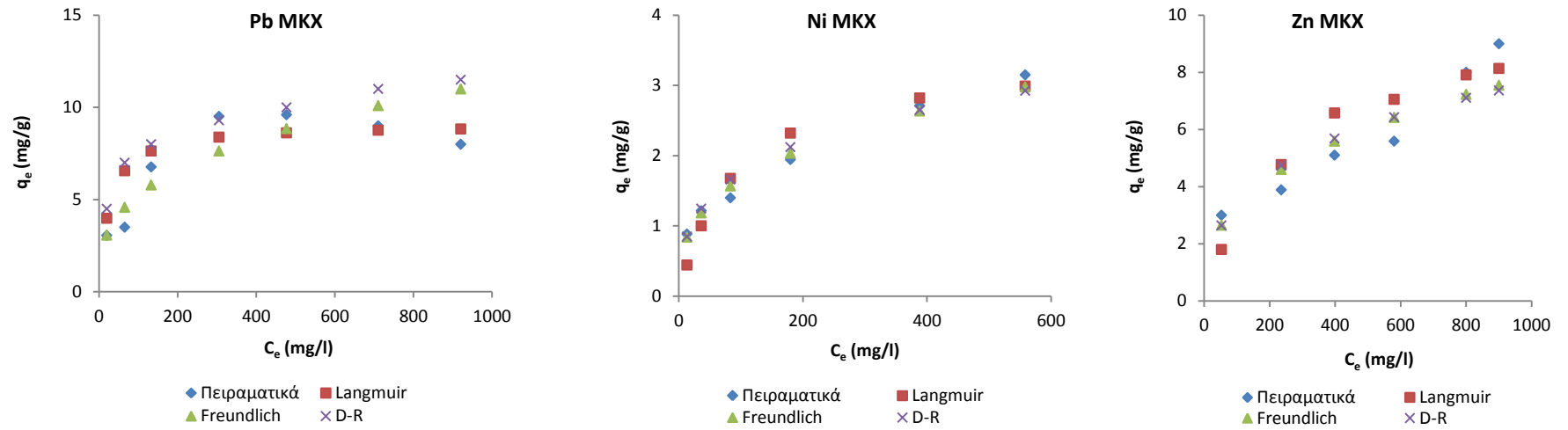
Οι εξισώσεις ισόθερμων εμφανίζουν μεγαλύτερο R^2 στα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. Στα υγρά απόβλητα παρατηρείται ότι η εξίσωση Freundlich παρουσιάζει υψηλότερο R^2 και χαμηλότερο σφάλμα σε σύγκριση με τη Langmuir προβλέποντας πολυστρωματική προσρόφηση στην ετερογενή επιφάνεια της MKX. Αυτό υποδηλώνει τον βαθμό ετερογένειας της επιφάνειας της χαρτόμαζας, πιθανά λόγω της ετερογενούς φύσεως των υγρών αποβλήτων η οποία ενδεχομένως επηρεάζει την επιφάνειά της. Αντίθετα, τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης των μετάλλων στη MKX σε υδατικά διαλύματα περιγράφονται καλύτερα από την εξίσωση Langmuir.

Η MKX εμφανίζει μειωμένη προσροφητική ικανότητα q_m σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, η MKX παρουσιάζει μείωση κατά 53% στη τιμή q_m ως προς τα ιόντα Pb, ενώ ως προς τα ιόντα Ni και Zn η μείωση υπολογίζεται σε ποσοστά 11% και 13.5% αντίστοιχα.

Οι τιμές του R_L κυμαίνονται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση των ιόντων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων διαφορετικής ιοντικής ισχύος είναι ευνοϊκή.

Η σειρά που ακολουθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_m) της MKX στα υγρά απόβλητα ως προς τα τρία μέταλλα παραμένει ίδια με αυτή που προκύπτει στα υδατικά διαλύματα ($Pb > Zn > Ni$). Η σειρά των K_L δεν ακολουθεί τη σειρά των q_m . Για παράδειγμα, ενώ η MKX παρουσιάζει μικρότερη προσροφητική ικανότητα στα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από μεγαλύτερες τιμές K_L .

Οι τιμές της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) στα υγρά απόβλητα, που προσδιορίζονται από την εξίσωση του D-R, είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες στα υδατικά διαλύματα και υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση των μετάλλων στη MKX πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή.



Σχήμα 4.18: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση μετάλλων στη MKX σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

4.6.3 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG°) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση αποτελεί θεμελιώδες κριτήριο της θερμοδυναμικής για το χαρακτηρισμό μιας διεργασίας ως αυθόρμητης ή μη αυθόρμητης. Οι περισσότερες διεργασίες προσρόφησης πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου όπου οι μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία δεν θεωρούνται συνήθως κρίσιμες. Χρησιμοποιώντας τη σταθερά ισορροπίας που προσδιορίζεται από την ισόθερμη Langmuir K_L (l/mol), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ΔG° , για τη θερμοκρασία που διεξήχθησαν τα πειράματα (25°C) προσρόφησης, εφαρμόζοντας τη μηχανικά κατεργασμένη και τη χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα, μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.31)$$

Οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας ΔG° για τα δύο είδη χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Οι αρνητικές τιμές της ΔG° υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση εφαρμόζοντας τα δύο είδη χαρτόμαζας είναι αυθόρμητη και ευνοείται ενεργειακά.

Πίνακας 4.17: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG° των διεργασιών προσρόφησης μετάλλων στα δύο είδη χαρτόμαζας

Προσροφητής	ΔG° (kJ/mol)		
	Pb	Ni	Zn
MKX	-21.42	-17.26	-18.43
ΧΤΧ 0.5N	-23.23	-18.93	-20.58
ΧΤΧ 1N	-24.65	-21.73	-21.62
ΧΤΧ 2N	-25.82	-22.01	-22.19

4.6.4 Συγκριτική αξιολόγηση μέσων προσρόφησης

Η άμεση σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών, με βάση την προσροφητική ικανότητα q_e (mg/l) που εξάγεται από τα πειραματικά δεδομένα ή την μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του μοντέλου ισόθερμων Langmuir ($q_{e,max}$), δεν είναι απόλυτα εφικτή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις ερευνητικές μελέτες οι πειραματικές συνθήκες (pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση προσροφητή, αρχική συγκέντρωση μετάλλου, χρόνος επαφής) καθώς και τα χαρακτηριστικά των προσροφητών (π.χ. ειδική επιφάνεια, πορώδης δομή κ.α.) συνήθως διαφοροποιούνται μεταξύ τους.

Στα πλαίσια της αποτίμησης της απόδοσης των εξεταζόμενων μέσων προσρόφησης πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση με άλλους προσροφητές που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία. Στους Πίνακες 4.18, 4.19 και 4.20 παρατίθενται οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας των δύο ειδών χαρτόμαζας που παρασκευάζονται και

μελετώνται στην παρούσα ερευνητική εργασία ως προς τα μέταλλα Pb, Ni και Zn συγκριτικά με τις μέγιστες προσροφητικές ιδιότητες άλλων προσροφητών λιγνοκυτταρινούχας δομής. Συγκρίνοντας τις τιμές των μέγιστων αποδόσεων των προσροφητών που εξάγονται από τις σταθερές των εξισώσεων ισόθερμων (Langmuir ή Freundlich), η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα (ΧΤΧ) με κιτρικό οξύ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με έναν μεγάλο αριθμό προσροφητών. Η απόδοση προσρόφησης της ΧΤΧ ως προς την απομάκρυνση ιόντων Zn και Ni ξεπερνά σημαντικά τον μέσο όρο των αποδόσεων των άλλων προσροφητών. Ειδικότερα, η προσροφητική ικανότητα της ΧΤΧ ως προς τα ιόντα Zn είναι τριπλάσια της μέσης τιμής απόδοσης των υπολοίπων υλικών ενώ η αντίστοιχη ως προς τα ιόντα Ni είναι υψηλότερη κατά 60%.

Πίνακας 4.18: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση **Pb**

Προσροφητής	Προσροφητική ικανότητα q_e (mg/g)	Αναφορά
Μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	19.0	Παρούσα μελέτη
Χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ	34.6	Παρούσα μελέτη
Κέλυφος φουντουκιού	28.2	Pehlivan et al., 2009
Αμύγδαλο	8.1	Pehlivan et al., 2009
Πριονίδι	21.1	Li et al., 2007
Κέλυφος φυσιτικού τροποποιημένο με φορμαλδεΐδη	29.1	Li et al., 2007
Ενεργός άνθρακας από ξύλο	0.3	Acharya et al., 2009
Βερίκοκο	22.9	Kobyta et al., 2005
Κουκουνάρι	27.5	Momcilovic et al., 2011
Λιγνίνη	102.4	Guo et al., 2008
Χυτοζάνη	8.31	Zulkali et al., 2006
Τροποποιημένος φλοιός	30.2	Gloaguen et al., 1997
Ξύλο τροποποιημένο με κιτρικό οξύ	82.6	Low et al., 2004

Πίνακας 4.19: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση **Zn**

Προσροφητής	Προσροφητική ικανότητα q_e (mg/g)	Αναφορά
Μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	4.4	Παρούσα μελέτη
Χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ	34.3	Παρούσα μελέτη
Βελανιδιά	7.1	Sciban et al., 2006
Χαρούπι	5.2	Sciban et al., 2006
Χαρούπι τροποποιημένο με φορμαλδεΰδη	5.3	Sciban et al., 2006
Ενεργός άνθρακας από σακχαροκάλαμο	31.1	Mohan et al., 2002
Ενεργός άνθρακας από πυρηνόξυλο	5.1	Ferro-Garcia et al., 1988
Ενεργός άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου	6.7	Ferro-Garcia et al., 1988
Απομελανωμένη εφημερίδα τροποποιημένη	9.2	Chakravarty et al., 2007
Ενεργοποιημένη αλουμίνα	13.7	Bhattacharya et al., 2006
Φυσικός ζεόλιθος	9.1	Erdem et al., 2004
Ίνες γιούτα	3.6	Shukla & Pai, 2005a
Πριονίδι, τροποποιημένες ίνες κοκοφοίνικα	11.0, 7.9	Shukla & Pai, 2005b & 2006

Πίνακας 4.20: Συγκριτική αξιολόγηση προσροφητικών μέσων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Ni

Προσροφητής	Προσροφητική ικανότητα q_e (mg/g)	Αναφορά
Μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	4.0	Παρούσα μελέτη
Χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ	16.2	Παρούσα μελέτη
Πολτός ζαχαρότευτλων	12.0	Gérente et al., 2000
πριονίδι (Meranti)	35.9	Rafatullah et al., 2009
Χυτοζάνη	2.4	Huang et al., 1996
Ορυκτό χαβαζίτης	4.5	Ouki &Kavannagh, 1997
Φυσικός ζεόλιθος	0.9	Ouki & Kavannagh, 1999; Peric et al., 2004
Καλαμπόκι	13.5	Zacaria et al., 2002
Κέλυφος φουντουκιού	10.1	Demirbas et al., 2002
Καολινίτης	1.7	Yavuz et al., 2003
Απόβλητα σταφυλιών	10.6	Villaescusa et al., 2004

4.7 Κινητική προσρόφησης

Σκοπό της παρούσας ενότητας αποτελεί η εξέταση της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη μηχανική χαρτόμαζα που περιέχονται σε υδατικά διαλύματα και προσομοιωμένα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Επιπλέον, εξετάζεται η κινητική της προσρόφησης των μετάλλων στα δύο είδη χαρτόμαζας MKX και στη ΧΤΧ από υδατικά διαλύματα μετάλλων διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων.

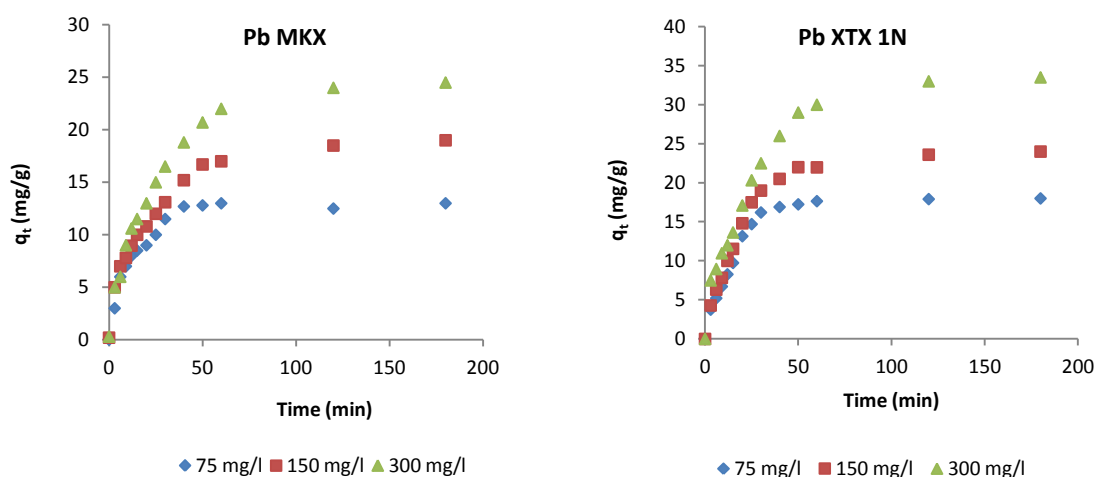
Η κινητική της προσρόφησης μελετάται σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης με την εφαρμογή των δεδομένων που προκύπτουν από τα πειράματα κινητικής στα υφιστάμενα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης. Οι εξισώσεις των μοντέλων δίνονται στην Ενότητα 2.7.2 Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα κινητικής εφαρμόζονται στην εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Ενότητα 2.7.3).

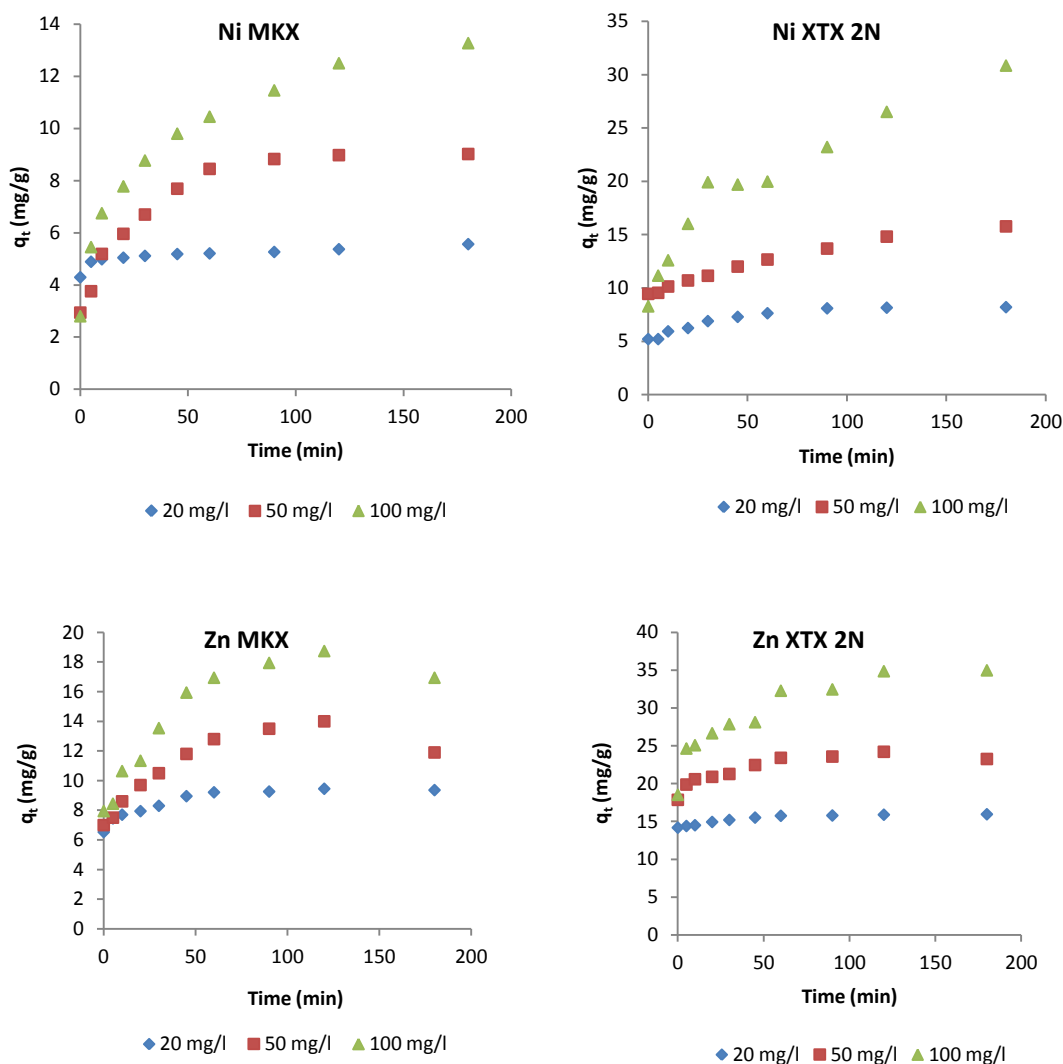
Τα μοντέλα που περιγράφουν την κινητική του συστήματος οδηγούν στον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης των μετάλλων στους προσροφητές. Οι παράμετροι που προκύπτουν από τα πειράματα κινητικής και την εφαρμογή των μοντέλων βοηθούν στην εκτίμηση του ρυθμού προσρόφησης και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το σχεδιασμό και τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

4.7.1 Κινητική προσρόφησης σε υδατικό περιβάλλον μετάλλων

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφάται στα μέσα προσρόφησης ΜΚΧ και ΧΤΧ, όπως λαμβάνεται από τα πειραματικά δεδομένα κινητικής. Η κινητική της προσρόφησης μελετάται για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων σε $pH=6$. Για τη μελέτη των κινητικών προσρόφησης γίνεται εφαρμογή της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας (ΧΤΧ) με κιτρικό οξύ συγκεντρώσεων 1N για τον Pb και 2N για το Ni και τον Zn δεδομένου ότι σε αυτές τις τιμές συγκεντρώσεων επιτυγχάνονται μέγιστες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μεταλλικών ιόντων (Ενότητα 6.3.2). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα μεταλλικά ιόντα προσροφώνται σχεδόν ακαριαία σε υλικά λιγνοκυτταρινούχας δομής, η τιμή συγκέντρωσης των προσροφητών που επιλέγεται για την διενέργεια των πειραμάτων κινητικής είναι 1 g/l.

Στο Σχήμα 4.19 δίνονται οι συγκεντρώσεις q_t (mg/g) των μετάλλων (Pb, Zn, Ni) που προσροφώνται στις χαρτόμαζες συναρτήσει του χρόνου από μονοστατικά υδατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων.





Σχήμα 4.19: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Pb) που προσροφάται σε (α) MKX, (β) XTX από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων

Στα αρχικά στάδια προσρόφησης (0-20 min) παρατηρείται γρήγορη πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων στις δύο χαρτόμαζες λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από ένα μικρότερο στάδιο σταδιακής προσρόφησης και στη συνέχεια από την προσέγγιση της ισορροπίας. Υψηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται εντός της πρώτης ώρας, για τις τρεις αρχικές τιμές συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων, ενώ μικρές μεταβολές στις τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων παρατηρούνται μέσα στα επόμενα 60-80 λεπτά. Η ταχεία πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων υποδηλώνει την μεταφορά τους από την υγρή φάση στην εξωτερική επιφάνεια των κυτταρινούχων ινών της χαρτόμαζας διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος και στη συνέχεια μέσω της ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Στους Πίνακες 4.21, 4.22 και 4.23 δίνονται οι παράμετροι και τα σφάλματα που προκύπτουν από τη γραμμική επίλυση των εξισώσεων κινητικής αντίδρασης και διάχυσης και οι

πειραματικές τιμές της συγκέντρωσης ισορροπίας ($a_{e,exp}$) των μετάλλων στις χαρτόμαζες (ΜΚΧ, ΧΤΧ) για μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 4.21: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του **Pb** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα

Προσοφητής	C ₀ Pb (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Πρώτης τάξης				Δεύτερης τάξης				
			k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg/g)	R ²	χ ²	q _{e,mod} (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ ²
MKX	75	12.50	0.0850	13.67	0.9843	1.36	13.57	0.0096	1.77	0.9947	1.09
MKX	150	18.50	0.0396	16.41	0.9934	1.54	20.20	0.0039	1.59	0.9984	1.03
MKX	300	24.48	0.0323	22.86	0.9785	1.72	26.53	0.0022	1.53	0.9864	0.78
ΧΤΧ 1N	75	17.91	0.0689	19.86	0.9923	1.10	19.34	0.0053	1.98	0.9974	2.61
ΧΤΧ 1N	150	23.60	0.0489	23.00	0.9818	0.58	26.18	0.0028	1.89	0.9889	1.96
ΧΤΧ 1N	300	33.00	0.0377	31.96	0.9937	1.06	38.02	0.0012	1.76	0.9983	2.83

Πίνακας 4.22: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του **Ni** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα

Προσροφητής	C ₀ Pb (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Πρώτης τάξης				Δεύτερης τάξης				
			k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg/g)	R ²	χ ²	q _{e,mod} (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ ²
MKX	20	5.37	0.0193	0.51	0.9432	28.36	5.53	0.0563	1.72	0.999	0.26
MKX	50	8.98	0.0408	6.54	0.9897	4.47	9.43	0.0139	1.23	0.9965	0.22
MKX	100	12.5	0.232	7.98	0.9432	3.37	13.66	0.0061	1.14	0.9888	0.93
ΧΤΧ 2N	20	8.16	0.0408	3.86	0.943	23.84	8.38	0.0352	2.47	0.9986	0.26
ΧΤΧ 2N	50	14.82	0.0172	5.75	0.9882	3.15	15.90	0.0073	1.85	0.9904	3.07
ΧΤΧ 2N	100	26.52	0.0177	15.84	0.9203	33.38	30.96	0.0019	1.84	0.964	4.66

Πίνακας 4.23: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του **Zn** στις χαρτόμαζες ΜΚΧ και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα

Προσροφητής	C ₀ Pb (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Πρώτης τάξης				Δεύτερης τάξης				
			k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg/g)	R ²	χ ²	q _{e,mod} (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ ²
ΜΚΧ	20	9.45	0.0321	2.54	0.9479	3.43	10.50	0.0672	4.41	0.9995	0.20
ΜΚΧ	50	14.00	0.0297	7.59	0.9935	4.12	12.79	0.0304	4.97	0.9874	1.22
ΜΚΧ	100	18.74	0.0250	11.68	0.9816	5.9	18.15	0.0100	3.28	0.9916	1.08
ΧΤΧ 2N	20	15.89	0.0348	1.79	0.9645	1.51	16.00	0.0415	10.62	0.9999	0.09
ΧΤΧ 2N	50	24.21	0.0258	5.37	0.9482	4.81	23.75	0.0150	8.46	0.9990	0.31
ΧΤΧ 2N	100	34.86	0.0204	12.96	0.8960	6.93	35.59	0.0052	6.55	0.9961	4.27

Η επίλυση των γραμμικών μορφών των εξισώσεων πραγματοποιείται με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης από την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) και οι τιμές των παραμέτρων τους. Το σφάλμα χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων κινητικής.

Οι τιμές των q_e που προβλέπονται από την εφαρμογή της γραμμικής μορφής της εξίσωσης πρώτης τάξης είναι σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων τιμών που προσδιορίζονται πειραματικά σε όλες τις μελετούμενες περιπτώσεις μετάλλων και προσροφητών. Επιπλέον, η απόκλιση μεταξύ των q_e που προβλέπονται από την εξίσωση πρώτης τάξης και των πειραματικών q_e είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που προκύπτει όταν εφαρμόζεται η εξίσωση δεύτερης τάξης για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης.

Η εξίσωση δεύτερης τάξης εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα καθώς παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα χ^2 και μεγαλύτερο R^2 από την εξίσωση πρώτης τάξης για την προσρόφηση των τριών μετάλλων στις χαρτόμαζες. Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση δεύτερης τάξης, σε συνδιασμό με την ταχεία προσρόφηση των μετάλλων στις χαρτόμαζες, υποδηλώνουν ότι η χημική ρόφηση (chemisorption) παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των μετάλλων (Roots et al. 1978). Συνεπώς, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποιας μορφής χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους (valence forces) με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών (Febrianto et al., 2009; Wang & Sun, 2007). Όσον αφορά στο συντελεστή k_1 που προβλέπεται από την εξίσωση πρώτης τάξης, η εξάρτησή του από τη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση φαίνεται να μην είναι τόσο ισχυρή όσο αυτή του συντελεστή k_2 . Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων Pb και Zn οδηγεί σε μικρότερες τιμές του συντελεστή k_1 για τις δύο χαρτόμαζες, ωστόσο αυτό δεν φαίνεται να ισχύει για το Ni όταν εφαρμόζεται η MKX.

Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης h_0 της ΧΤΧ είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της MKX, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια της ΧΤΧ και στην ευκολότερη προσβασιμότητα των ιόντων σε αυτές. Αντίθετα, η τιμή του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης k_2 είναι μικρότερη στη ΧΤΧ σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή στη MKX για τα τρία μέταλλα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις αλλαγές της δομής των κυτταρινούχων ινών μετά τη χημική τους τροποποίηση με κιτρικό οξύ. Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Chen et al. (2003).

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αρχικός ρυθμός της προσρόφησης (h_0) δεν συμβαδίζει πάντοτε με το συνολικό ρυθμό της διεργασίας k_2 και δεν αντικατοπτρίζει τη συνολική της εξέλιξη. Έτσι, η προσρόφηση του μετάλλου στη ΧΤΧ μπορεί να είναι γρήγορη στα αρχικά στάδια, ενώ ο συνολικός ρυθμός της διεργασίας είναι χαμηλός με αποτέλεσμα ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας να είναι μεγάλος.

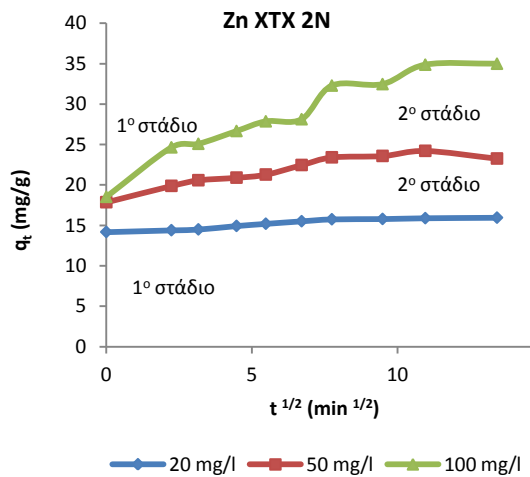
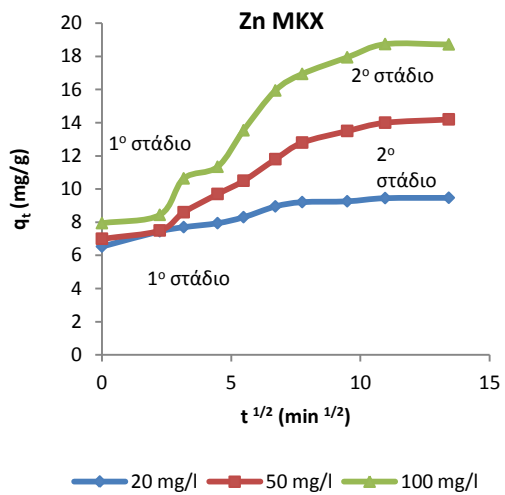
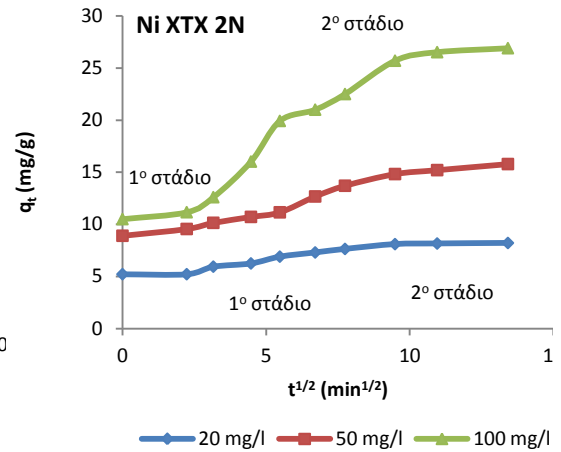
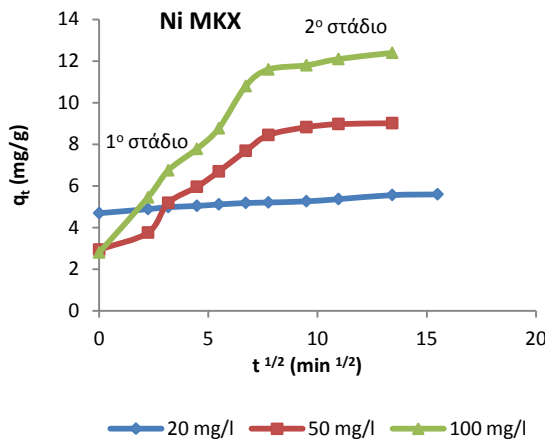
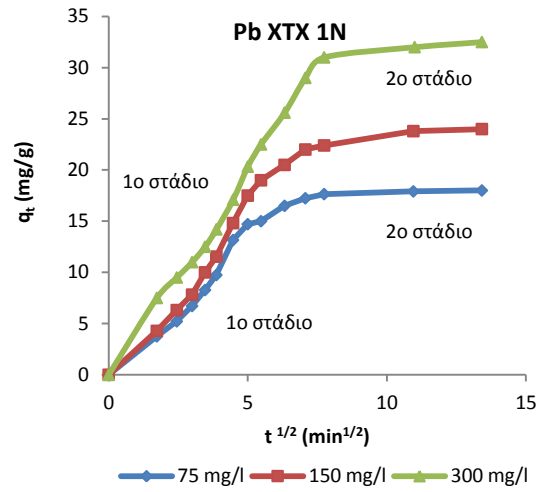
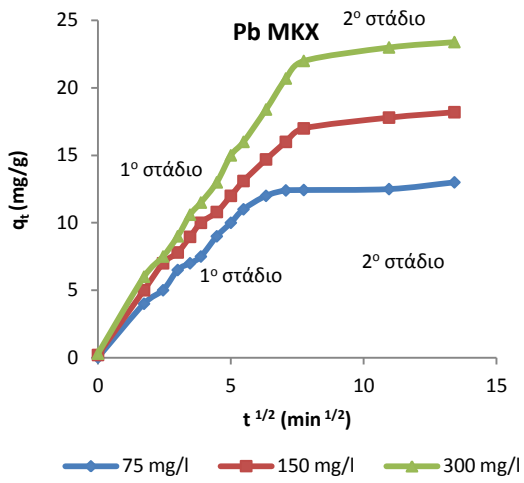
Ο συντελεστής k_2 εξαρτάται σημαντικά από την αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου (C_0) στην υγρή φάση και συνήθως αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης. Στις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, η τιμές των k_2 και h_0 είναι μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των χαμηλότερων συγκεντρώσεων και συνεπώς ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι μεγαλύτερος. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Ho and McKay (2000) και οι Low et al. (2004) στις μελέτες προσρόφησης δισθενών μεταλλοκατιόντων από τύρφη σφάγγων και τροποποιημένο ξύλο. Ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης k_2 των μετάλλων στη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά Ni (pH 6) > Zn (pH 6) > Pb (pH 6) η οποία είναι αντίθετη της σειράς των q_e για τα δύο είδη χαρτόμαζας. Η μικρότερος ρυθμός k_2 του Pb συνδέεται σε μεγάλο βαθμό

με τη μεγαλύτερη αρχική διαθέσιμη συγκέντρωσή του για προσρόφηση με αποτέλεσμα να απαιτείται περισσότερος χρόνος για να επέλθει ισορροπία σε σχέση με το Ni και τον Zn. Παρά το γεγονός ότι τα ιόντα Ni και Zn έχουν ίδιες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων στα υδατικά διαλύματα, ωστόσο οι τιμές των k_2 παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Ο Zn φαίνεται να προσροφάται στη ΜΚΧ και τη ΧΤΧ με μεγαλύτερο ρυθμό k_2 σε σχέση με το Ni για όλες τις τιμές αρχικών συγκεντρώσεων. Αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Zn σε σχέση με το Ni προκαλώντας ταχύτερο κορεσμό των θέσεων προσρόφησης (Hui et al., 2005).

Για την εύρεση του σταδίου που ελέγχει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας, τα πειραματικά δεδομένα κινητικής εφαρμόζονται στην εξίσωση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model).

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία διάχυσης, ο ρυθμός της οποίας μπορεί να ελέγχεται από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα ή από την ενδοσωματιδιακή διάχυση.

Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των τριών μετάλλων στην εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model).



Σχήμα 4.20: Συγκέντρωση (mg/g) των μετάλλων που προσοφάται στις χαρτόμαζες (MKX, XTX) από υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα (q_t συναρτήσεσι του $t^{1/2}$)

Σε όλα τα διαγράμματα μεταβολής του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (Εξίσωση 2.20) διακρίνονται περισσότερες από μία γραμμικές περιοχές για τις δύο χαρτόμαζες που εξετάζονται υποδηλώνοντας ότι η διάχυση των μετάλλων πραγματοποιείται σε περισσότερα από ένα στάδια. Το γεγονός ότι η καμπύλη της μεταβολής του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ δεν περνάει από την αρχή των αξόνων ενώ ταυτόχρονα δεν διακρίνεται μία μόνο γραμμική περιοχή, δείχνει ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ελέγχον στάδιο της διεργασίας, αλλά εμπλέκεται σε κάποιο βαθμό και το στάδιο της διάχυσης του μετάλλου διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Chen & Wang, 2009).

Για αρχική συγκέντρωση μετάλλων Ni και Zn $C_0=20$ mg/l, παρατηρείται ότι η διάχυση των ιόντων στις δύο χαρτόμαζες πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, καθώς η ευθεία της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι σχεδόν παράλληλη στον άξονα του χρόνου ($t^{1/2}$).

Η κλίση της κάθε γραμμικής περιοχής αποτελεί ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης για το δεδομένο χρονικό διάστημα. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία δέσμευση των μετάλλων στις χαρτόμαζες και ο ρυθμός διάχυσης είναι υψηλός. Η γρήγορη προσρόφηση κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου φαίνεται να οφείλεται στη μεγάλη διαφορά συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης και παράλληλα στη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια της χαρτόμαζας. Η ταχύτερη προσρόφηση στα πρώτα λεπτά οφείλεται στη διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια των δύο προσροφητών. Στους Πίνακες 4.24, 4.25 και 4.26 παρουσιάζονται οι τιμές του ρυθμού προσρόφησης των μετάλλων που προβλέπονται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Πίνακας 4.24: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του **Pb** στις χαρτόμαζες MKX και XTX σε υδατικά διαλύματα

Προσροφητής	Ενδοσωματιδιακή διάχυση						Πάχος οριακού στρώματος C
	C_0 Pb (mg/l)	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο		χ^2	
		k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R_1^2	k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R_2^2		
MKX	75	1.7947	0.9968	0.0966	0.8813	0.17	11.61
MKX	150	2.1827	0.9914	0.3584	0.8883	0.12	14.77
MKX	300	2.8334	0.9859	0.3507	0.9725	0.06	20.12
XTX 1N	75	2.4595	0.9871	0.0632	0.9601	1.68	17.18
XTX 1N	150	2.9379	0.9856	0.2898	0.8933	2.40	20.30
XTX 1N	300	3.6524	0.9920	0.6343	0.9092	1.11	25.37

Πίνακας 4.25: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του **Ni** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα

Προσοφητής	Ενδοσωματιδιακή διάχυση						Πάχος οριακού στρώματος C
	C ₀ Ni (mg/l)	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο		χ ²	
		k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₁ ²	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₂ ²		
MKX	20	0.0597	0.9559	0.0516	0.8933	0.01	4.83
MKX	50	0.7416	0.9822	0.0456	0.8036	0.11	8.43
MKX	100	1.1358	0.9942	0.1495	0.9791	1.95	10.41
ΧΤΧ 2N	20	0.3491	0.9345	0.0272	0.9615	0.07	7.84
ΧΤΧ 2N	50	0.8541	0.9304	0.2434	0.9994	0.11	12.52
ΧΤΧ 2N	100	1.7773	0.9238	0.2897	0.88	0.92	23.10

Πίνακας 4.26: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης του **Zn** στις χαρτόμαζες MKX και ΧΤΧ σε υδατικά διαλύματα

Προσοφητής	Ενδοσωματιδιακή διάχυση						Πάχος οριακού στρώματος C
	C ₀ Zn (mg/l)	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο		χ ²	
		k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₁ ²	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₂ ²		
MKX	20	0.3386	0.9863	0.0488	0.6976	0.01	8.84
MKX	50	0.7904	0.9622	0.1681	0.8571	0.14	12.00
MKX	100	1.2661	0.9385	0.1771	0.5942	0.49	16.47
ΧΤΧ 2N	20	0.4168	0.9603	0.039	0.9191	0.01	15.44
ΧΤΧ 2N	50	0.8586	0.9709	0.1129	0.6752	0.80	24.96
ΧΤΧ 2N	100	1.5101	0.9252	0.5800	0.6563	0.36	27.55

Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας, ο ρυθμός της διάχυσης (k_{id2}) είναι μικρότερος συγκριτικά με αυτόν του πρώτου σταδίου (k_{id1}) καθώς πραγματοποιείται σταδιακή διάχυση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων των κυτταρινούχων ινών (προσέγγιση ισορροπίας). Συγκεκριμένα κατά το δεύτερο στάδιο, στο οποίο ελέγχον μηχανισμός είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση, συντελείται η διάχυση του μετάλλου στη μεσοπορώδη και την μακροπορώδη δομή της χαρτόμαζας. Ο ρυθμός της διάχυσης και στα δύο στάδια της διεργασίας είναι μεγαλύτερος στη ΧΤΧ σε σχέση με τη ΜΚΧ, γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης των μετάλλων στη ΧΤΧ. Οι θετικές τιμές των τετμημένων των εξισώσεων που αντιστοιχούν στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας, οι οποίες είναι ενδεικτικές του πάχους οριακού στρώματος, υποδηλώνουν την επίδραση της διάχυσης διαμέσου του οριακού στρώματος στην διεργασία της προσρόφησης.

Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε αύξηση του πάχους του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τις ίνες του χαρτιού με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης στη μεταφορά των μετάλλων στην επιφάνεια του στερεού, γεγονός που δυσκολεύει τη διάχυση των ιόντων στις ίνες. Συνεπώς, η επίδραση της διάχυσης μέσω του οριακού στρώματος είναι μεγαλύτερη στις υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Στην περίπτωση της ΧΤΧ οι τιμές πάχους του υγρού οριακού στρώματος είναι υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες της ΜΚΧ. Η δημιουργία των εστερικών δεσμών μεταξύ των καρβοξυλομάδων και των υδροξυλίων της κυτταρίνης, κατά τη χημική τροποποίηση των κυτταρινούχων ινών, φαίνεται να ενισχύουν την αντίσταση στη μεταφορά των μετάλλων στην επιφάνεια της χαρτόμαζας δυσχεραίνοντας τη διάχυση των ιόντων στις ίνες της.

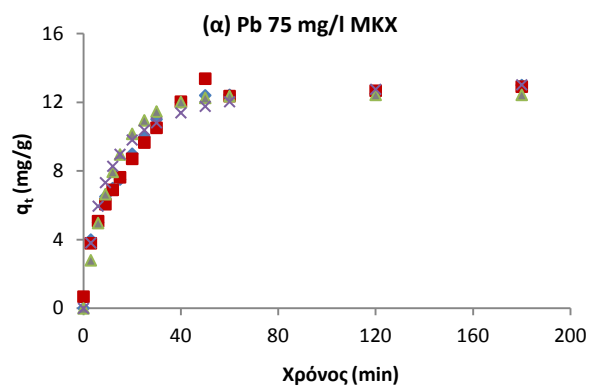
Το πάχος του οριακού στρώματος στον Pb είναι μεγαλύτερο από το Ni και τον Zn στους δύο προσροφητές (ΜΚΧ, ΧΤΧ) ακολουθώντας τη σειρά: Pb>Zn>Ni. Αυτό αποδίδεται κυρίως στις υψηλότερες αρχικές μελετούμενες συγκεντρώσεις του Pb σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Επιπρόσθετα, ο ρυθμός διάχυσης του Pb και στα δύο στάδια στους πόρους των ινών είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του Ni και του Zn ακολουθώντας την ίδια σειρά με την αντίστοιχη του πάχους υγρού οριακού στρώματος. Η μικρότερη ακτίνα ενυδάτωσης του Pb σε σχέση με τα άλλα μέταλλα συνδέεται με τη μεγαλύτερη ευκολία πρόσβασης στους πόρους και την επιφάνεια των δύο προσροφητών. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Depci et al. (2012). Ο ρυθμός ενδοσωματιδιακής διάχυσης k_{id} , αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων και συνεπώς με την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των προσροφητών (mg/g). Συνήθως, η υψηλότερη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων συνοδεύεται από υψηλότερα k_{id} καθώς η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των ιόντων αυξάνει το ρυθμό διάχυσης (Moussavi & Khosravi, 2010; Depci, 2012).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, ο ρυθμός της ενδοσωματιδιακής διάχυσης εξαρτάται από τη δομή της χαρτόμαζας (χημικά τροποποιημένη ή μη), τη διαθεσιμότητα τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων των ινών καθώς και την προσβασιμότητα σε αυτούς. Το τελευταίο συνδέεται τόσο με τη δομή της χαρτόμαζας όσο και με το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου.

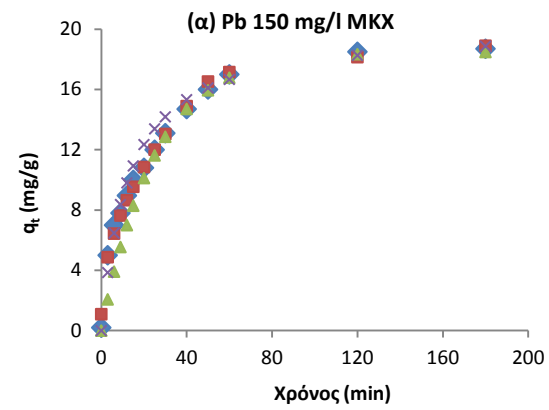
Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες που προβλέπονται από τις εξισώσεις κινητικής και διάχυσης, για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων και η απόκλιση αυτών από τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση τους στη ΜΚΧ.

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του Pb παρατηρείται ότι οι εξισώσεις κινητικής και διάχυσης παρουσιάζουν ικανοποιητική σύγκλιση για τις τρεις τιμές αρχικών

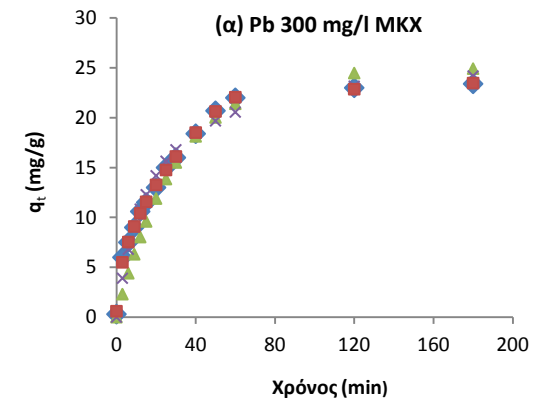
συγκεντρώσεων Pb. Αντίθετα, στην περίπτωση των μετάλλων Ni και Zn καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα εμφανίζουν η κινητική 2^{ης} τάξης και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.



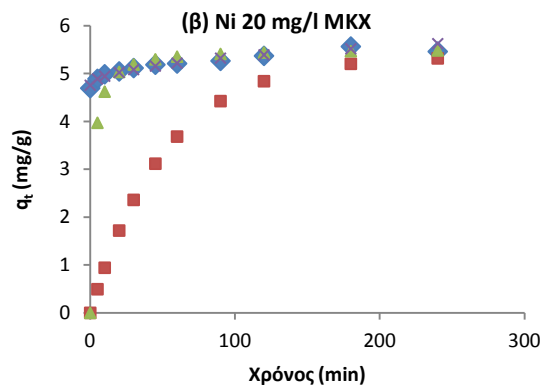
- ◆ Πειραματικά
- ▲ 1ης τάξης
- Ενδοσωματιδική διάχυση
- × 2ης τάξης



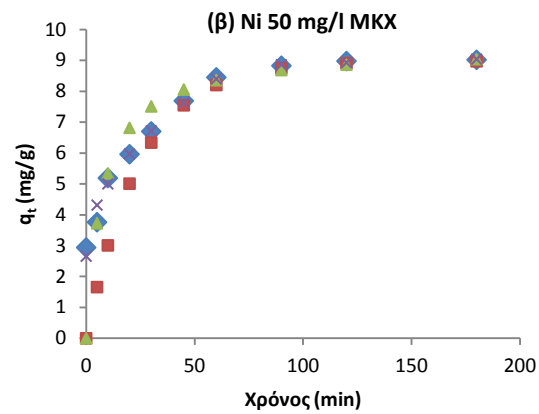
- ◆ Πειραματικά
- ▲ 1ης τάξης
- Ενδοσωματιδική διάχυση
- × 2ης τάξης



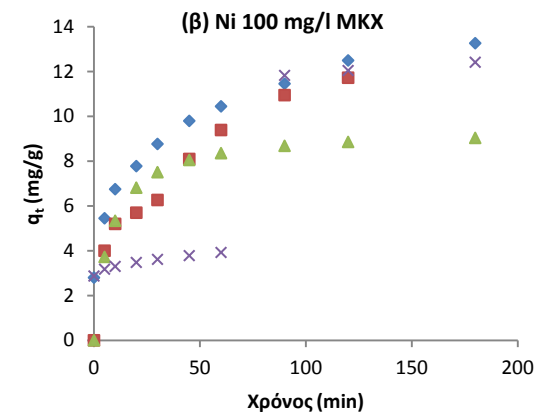
- ◆ Πειραματικά
- ▲ 1ης τάξης
- × 2ης τάξης
- Ενδοσωματιδική διάχυση



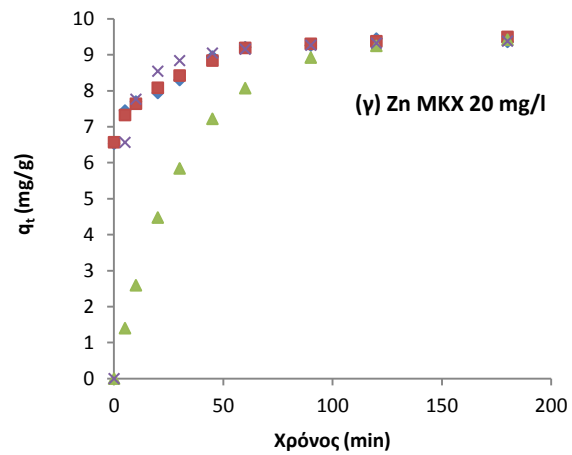
◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση



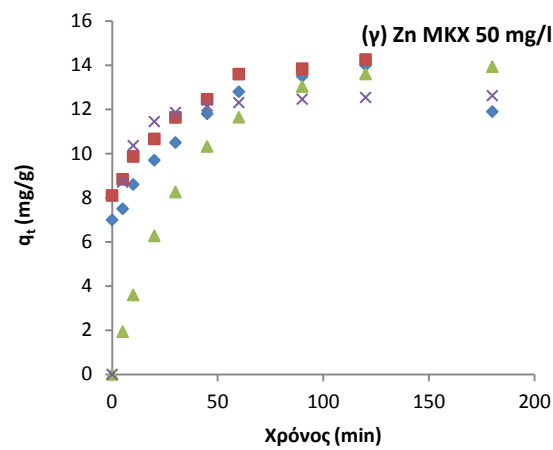
◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση



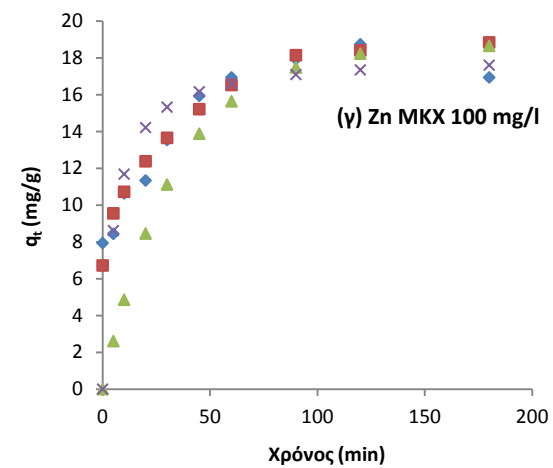
◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση



◆ Πειραματικά
▲ 1ης τάξης
■ Ενδοσωματιδιακή διάχυση
× 2ης τάξης



◆ Πειραματικά
▲ 1ης τάξης
■ Ενδοσωματιδιακή διάχυση
× 2ης τάξης



◆ Πειραματικά
▲ 1ης τάξης
■ Ενδοσωματιδιακή διάχυση
× 2ης τάξης

Σχήμα 4.21: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις γραμμικές εξισώσεις κινητικής και διάχυσης για την προσρόφηση του (α) Pb, (β) Ni, (γ) Zn στη MKX σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων

4.7.2 Κινητική προσρόφησης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Οι αρχικές τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων που επιλέγονται για τη μελέτη της κινητικής σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε pH 6 είναι 50 mg/l για το Ni, 100 mg/l για τον Zn και 100 mg/l για τον Pb.

Αντίθετα με τα υδατικά διαλύματα, οι χαμηλότερες τιμές του q_e της ΜΚΧ στα υγρά απόβλητα δεν φαίνεται να συνδέονται με τις χαμηλότερες τιμές του ρυθμού k_2 (Πίνακας 4.27). Συγκεκριμένα, η ΜΚΧ ενώ παρουσιάζει μικρότερη προσροφητική ικανότητα ως προς τα ιόντα Ni σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων ωστόσο, ο ρυθμός προσρόφησης k_2 είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο στα υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, ο ρυθμός ποσρόφησης h_0 στα αρχικά στάδια είναι μικρότερος σε σχέση τον αντίστοιχο στα υδατικά διαλύματα. Η ίδια τάση παρατηρείται και στην περίπτωση των μετάλλων Zn και Pb.

Στο Σχήμα 4.22 δίνονται οι συγκεντρώσεις q_t (mg/g) των μετάλλων Pb, Ni και Zn που προσροφώνται στη ΜΚΧ συναρτήσει του χρόνου από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.

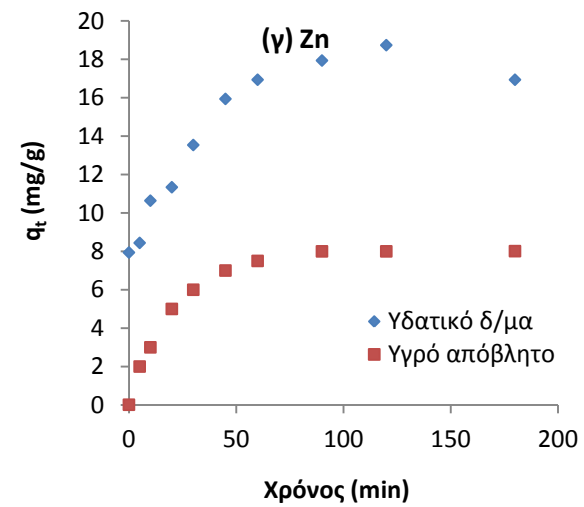
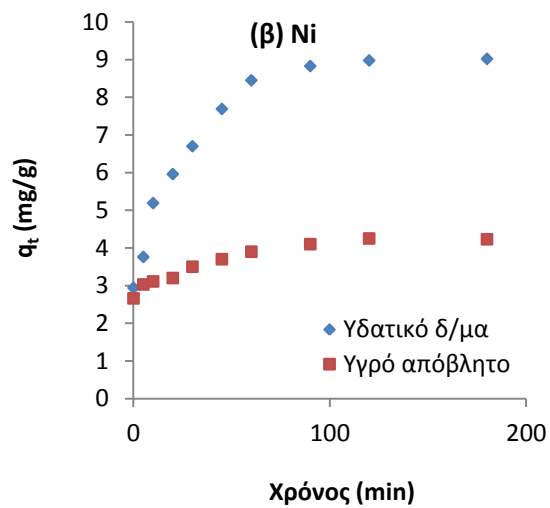
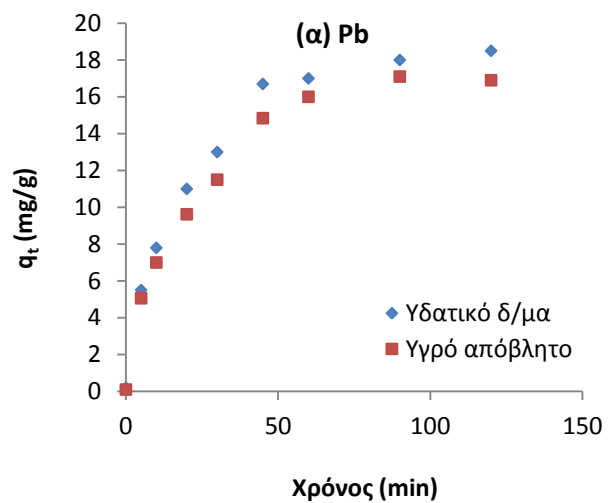
Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των τριών μετάλλων στις εξισώσεις κινητικής και στην εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model).

Πίνακας 4.27: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη ΜΚΧ σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα

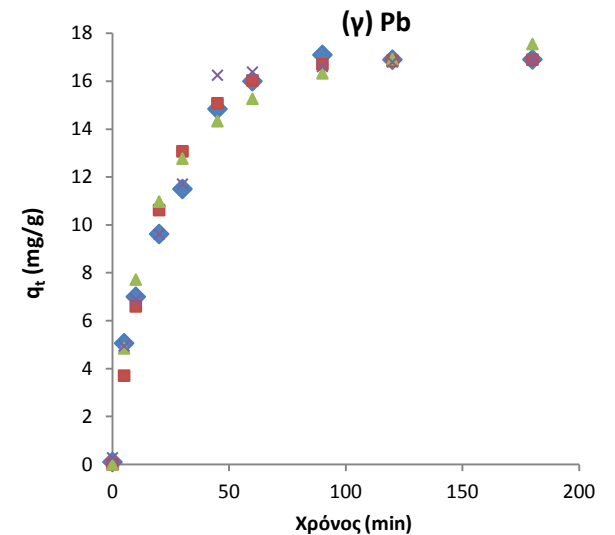
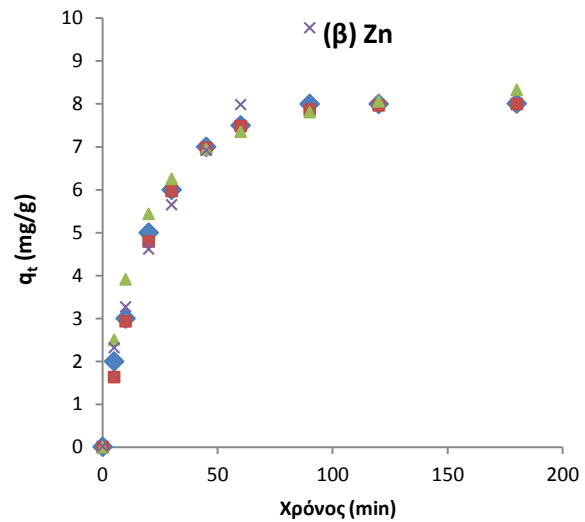
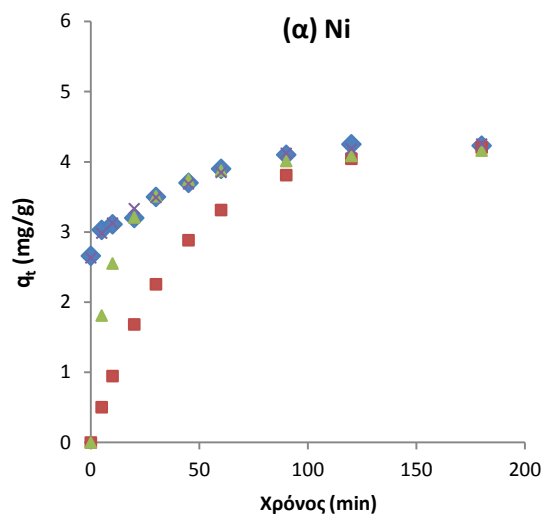
Μέταλλο/Σύσταση υγρής φάσης	C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Πρώτης τάξης				Δεύτερης τάξης				
			k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg/g)	R ²	χ ²	q _{e,mod} (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ ²
Pb / Υδατικό δ/μα	100	18.5	0.0402	16.25	0.9815	8.35	20.16	0.0043	1.74	0.9845	0.95
<i>Pb / Υγρό απόβλητο</i>	100	16.9	0.0409	15.08	0.9631	0.80	18.69	0.0046	1.60	0.9737	0.90
Ni / Υδατικό δ/μα	50	8.98	0.0408	6.54	0.9897	4.47	9.43	0.0139	1.23	0.9965	0.22
<i>Ni / Υγρό απόβλητο</i>	50	4.25	0.0252	1.56	0.8775	10.51	4.32	0.0334	0.62	0.9981	1.00
Zn / Υδατικό δ/μα	100	18.74	0.0300	11.68	0.9897	9.93	18.15	0.0099	3.26	0.9916	1.08
<i>Zn / Υγρό απόβλητο</i>	100	8.00	0.0457	1.56	0.994	0.1	8.92	0.0103	0.82	0.9864	0.4

Πίνακας 4.28: Παράμετροι εξίσωσης διάχυσης των μετάλλων στη ΜΚΧ σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα

Μέταλλο/Σύσταση υγρής φάσης	Ενδοσωματιδιακή διάχυση						
	C ₀ (mg/l)	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο		χ ²	C
		k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₁ ²	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₂ ²		
Pb / Υδατικό δ/μα	100	2.4254	0.9984	0.4708	0.9803	0.17	13.41
<i>Pb / Υγρό απόβλητο</i>	100	2.0862	0.9967	0.1294	0.8885	0.46	15.38
Ni / Υδατικό δ/μα	50	0.7416	0.9822	0.0456	0.8036	0.11	8.43
<i>Ni / Υγρό απόβλητο</i>	50	0.1571	0.9777	0.0288	0.8745	0.11	3.87
Zn / Υδατικό δ/μα	100	1.2661	0.9385	0.1771	0.7942	0.49	16.47
<i>Zn / Υγρό απόβλητο</i>	100	1.0283	0.978	0.0027	0.8634	3.87	7.97



Σχήμα 4.22: Συγκέντρωση (α) Pb, (β) Ni και (γ) Zn που προσροφάται στη ΜΚΧ σε περιβάλλον μονοσυστατικών υγρών αποβλήτων



◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση

◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση

◆ Πειραματικά
 ▲ 2ης τάξης
 ■ 1ης τάξης
 × Ενδοσωματιδιακή διάχυση

Σχήμα 4.23: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις γραμμικές εξισώσεις κινητικής και διάχυσης για την προσρόφηση του (α) Ni, (β) Zn και (γ) Pb στη ΜΚΧ σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης επηρεάζει το χρόνο που απαιτείται προκειμένου το σύστημα να φθάσει σε ισορροπία. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των κινητικών σύμφωνα με τα οποία για να επέλθει ισορροπία στα υδατικά διαλύματα απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερη. Η μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου συνοδεύεται με μείωση της συγκέντρωσής του που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία και ταυτόχρονα με αύξηση του συντελεστή k_2 .

Όμοια με τα υδατικά διαλύματα, η κινητική δεύτερης τάξης εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό διαπιστώνεται από τις μεγαλύτερες τιμές του R^2 και τις μικρότερες τιμές του σφάλματος που προκύπτουν, ενώ η απόκλιση του πειραματικού q_e με αυτό που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης είναι μικρή.

Η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στις ίνες της ΜΚΧ πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων το πρώτο παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό διάχυσης (k_{id1}) συγκριτικά με το δεύτερο στάδιο (k_{id2}) (Πίνακας 4.28). Οι ρυθμοί ενδοσωματιδιακής διάχυσης των τριών μετάλλων είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους στα υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα αιωρούμενα στερεά, τα κολλοειδή σωματίδια και τα ανταγωνιστικά ιόντα των υγρών αποβλήτων δυσχεραίνουν την διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια της ΜΚΧ. Επιπλέον, υπάρχει αυξημένος ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων Pb, Ni και Zn και των ιόντων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα για την κατάληψη των θέσεων προσρόφησης.

4.8 Αναγέννηση μηχανικής χαρτόμαζας

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η αναγέννηση της ΜΚΧ που έχει επιβαρυνθεί με ιόντα Pb, Ni και Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Η ανάλυση περιλαμβάνει: α) τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση της απόδοσης διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης για την απομάκρυνση των μετάλλων από τη ΜΚΧ, β) τον προσδιορισμό του βέλτιστου όγκου μέσου εκρόφησης και αναλογίας μάζας ΜΚΧ προς όγκο μέσου εκρόφησης (ml) με την εφαρμογή των πιο αποτελεσματικών μέσων εκρόφησης που επιλέγονται από το α) βήμα, γ) την αξιολόγηση της απόδοσης αναγέννησης της επιβαρυμένης με μέταλλα ΜΚΧ αναφορικά με τη διατήρηση της προσροφητικής της ικανότητας σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης–εκρόφησης (εφαρμογή των πιο αποτελεσματικών μέσων εκρόφησης από το βήμα α), δ) εξέταση της κινητικής της εκρόφησης των τριών μετάλλων από την ΜΚΧ.

Η προσρόφηση των εξεταζόμενων μετάλλων στη ΜΚΧ λαμβάνει χώρα σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Η συγκέντρωση της ΜΚΧ που εφαρμόζεται στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης είναι 10 g/l και οι συνθήκες είναι ίδιες με αυτές που περιγράφονται στην Ενότητα 3.7. Η αρχική συγκέντρωση του Pb στα πειράματα προσρόφησης είναι 100 mg/l, του Ni 50 mg/l και του Zn 100 mg/l. Μετά την προσθήκη των διαλυμάτων εκρόφησης δεν πραγματοποιείται ρύθμιση του pH έτσι ώστε να αποφευχθεί η εισαγωγή ανταγωνιστικών ιόντων τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την εκρόφηση των μετάλλων.

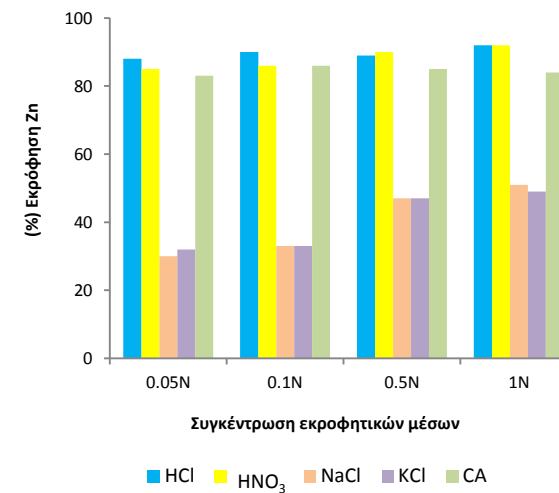
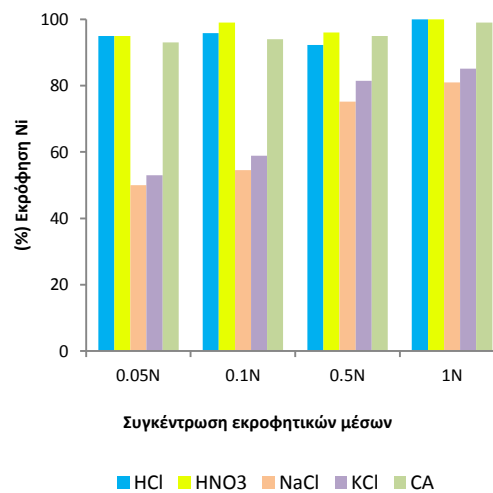
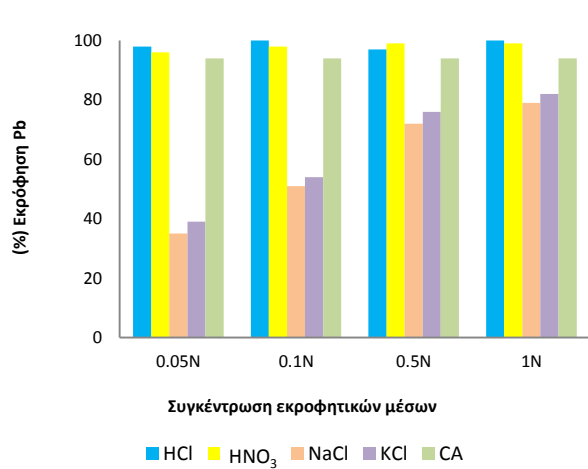
4.8.1 Εύρεση μέσου εκρόφησης

Σκοπό αυτής της ενότητας αποτελεί η εύρεση του βέλτιστου διαλύματος εκρόφησης που θα εφαρμοστεί στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης της MKX. Η απόδοση των διαλυμάτων εκρόφησης αξιολογείται βάσει της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκροφάται από τη χαρτόμαζα στην ισορροπία. Στο Σχήμα 4.24 δίνεται η ποσοστιαία εκρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn από τη MKX που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαλυμάτων όγκου 100 ml HCl, HNO₃, KCl, NaCl και κιτρικού οξέος (CA).

Η χρήση των οξέων HNO₃, HCl και CA οδηγεί σε σημαντικά αποτελεσματικότερη εκρόφηση των μετάλλων (85-100%) από τη MKX σε σχέση με τα άλατα KCl, NaCl ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.05 και 0.1N) δείχνοντας ότι τα H⁺ δρουν ανταγωνιστικά και μπορούν να αντικαταστήσουν τα μεταλλικά ιόντα από τις κυτταρινούχες ίνες. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αποτελέσματα ερευνών που εφαρμόζουν λιγνοκυτταρινούχα υλικά καθώς η κυτταρίνη παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (selectivity) ως προς τα πρωτόνια (H⁺) σε σχέση με άλλα κατιόντα μετάλλων. Η εφαρμογή των διαλυμάτων 0.05N HCl και HNO₃ οδηγεί σε υψηλή (> 95%) εκρόφηση των ιόντων Pb και Ni από τη MKX.

Τα άλατα KCl, NaCl παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση εκρόφησης των ιόντων Ni και Pb συγκριτικά με τον Zn επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες εκροφές 50-85%, 50-82% και 30-50% αντίστοιχα. Επιπλέον, το KCl είναι πιο αποτελεσματικό μέσο εκρόφησης ιόντων Ni και Pb από το NaCl δείχνοντας την υψηλή εκλεκτικότητα της χαρτόμαζας για το K⁺ σε σχέση με το Na⁺. Τα οξέα HNO₃, HCl είναι πιο αποτελεσματικά για την εκρόφηση Pb και Ni σε σχέση με τον Zn. Η χαμηλή απόδοση των εν λόγω μέσων εκρόφησης ως προς την απομάκρυνση του Zn συγκριτικά με το Ni αποδίδεται στην υψηλότερη αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση Zn στα υδατικά διαλύματα και κατά συνέπεια στην υψηλότερη προσροφητική ικανότητα της MKX ως προς τα ιόντα Zn.

Αντίθετα, το διάλυμα CA παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση εκρόφησης των ιόντων Zn σε σχέση με το Ni αποδεικνύοντας την προτίμηση των ιόντων Zn για το διάλυμα.



Σχήμα 4.24: Ποσοστιαία εκρόφιση Pb, Ni και Zn από τη ΜΚΧ που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαφορετικών μέσων εκρόφισης

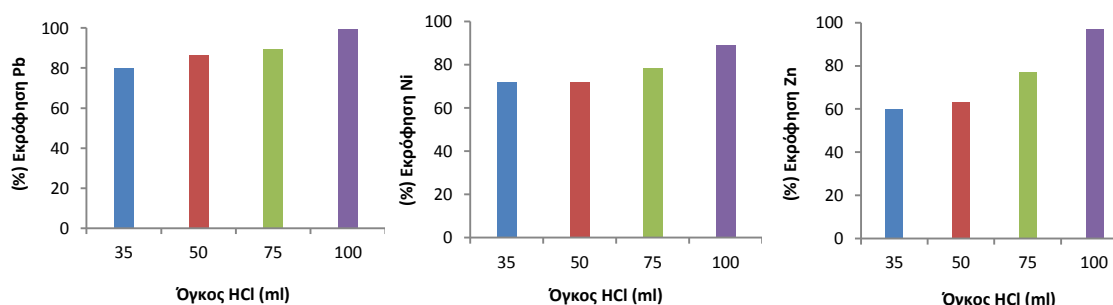
4.8.2 Εύρεση όγκου εκρόφησης

Η εκρόφηση επηρεάζεται σημαντικά από τον όγκο του διαλύματος εκρόφησης, ο οποίος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη συγκέντρωση του εκροφούμενου μετάλλου στον ελάχιστο δυνατό όγκο (Volesky, 2001). Ταυτόχρονα, ο όγκος του διαλύματος πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να παρέχει τη μέγιστη διαλυτότητα του εκροφούμενου μετάλλου (αποφυγή κατακρήμνισης). Η αναγέννηση του προσροφητή οδηγεί στην παραγωγή μικρότερου όγκου απορριπτόμενου ρεύματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Gedik & Imamoglu, 2008). Στο συμπυκνωμένο διάλυμα αναμένονται συγκεντρώσεις μετάλλου έως και δέκα φορές μεγαλύτερες από τις αρχικές συγκεντρώσεις που περιέχονται στο ανεπεξέργαστο διάλυμα.

Η ανάκτηση των μετάλλων από το συμπυκνωμένο διάλυμα μπορεί να γίνει με μεθόδους όπως ο διαχωρισμός με χρήση υπερήχων και ηλεκτρολυτική ανάκτηση (ηλεκτροαπόθεση) (Laurent et al., 2010; Li et al., 2010).

Για την εύρεση του βέλτιστου όγκου διαλύματος εκρόφησης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 0.1N, το οποίο σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 4.8.1 αποτελεί ένα από τα πιο αποτελεσματικά μέσα εκρόφησης των τριών μετάλλων. Οι μελετούμενες τιμές όγκου είναι 35 ml, 50 ml, 75 ml και 100 ml. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν για αρχικές τιμές συγκεντρώσεων μετάλλων Pb ($C_0=100$ mg/l), Ni ($C_0=50$ mg/l) και Zn ($C_0=100$ mg/l) σε pH=6 για συγκέντρωση MKX 10 g/l. Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες εκροφήσεις των μετάλλων που προκύπτουν από την εφαρμογή του διαλύματος HCl 0.1N διαφορετικών όγκων. Μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση εκρόφησης του HCl παρατηρείται στην περίπτωση του Zn καθώς η αύξηση του όγκου του διαλύματος εκρόφησης φαίνεται να ενισχύει τη διαλυτότητά του.

Η αύξηση του όγκου του διαλύματος εκρόφησης οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων σε ποσοστό κατά 20-38% για τον Zn, 12-19% για το Ni και 10-20% για τον Pb. Συνεπώς ο μεγαλύτερος όγκος διαλύματος εκρόφησης δεν επιφέρει σημαντική αύξηση στην απόδοση εκρόφησης των μετάλλων. Για το λόγο αυτό στα πειράματα αναγέννησης της MKX, ως βέλτιστος όγκος των μέσων εκρόφησης επιλέγεται η τιμή 50 ml ο οποίος αντιστοιχεί σε αναλογία μάζας MKX προς όγκο διαλύματος εκρόφησης 20 mg/l.



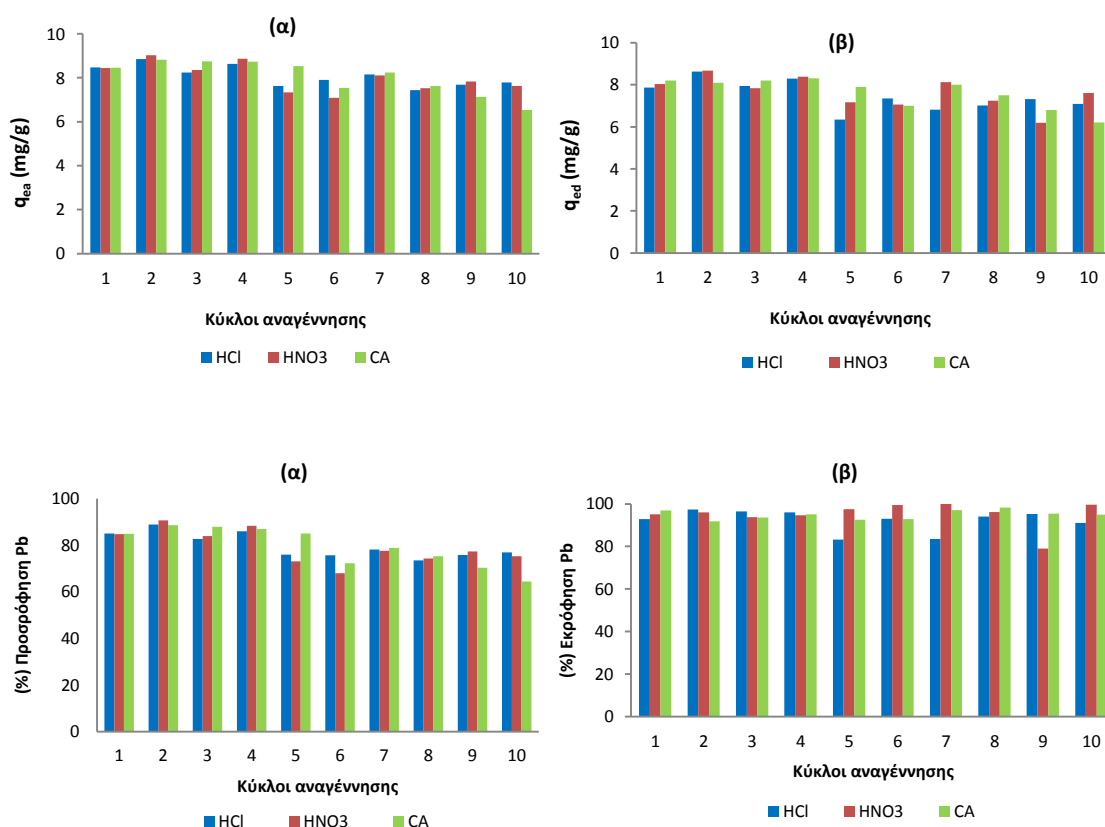
Σχήμα 4.25: Ποσοστιαία εκρόφηση Pb, Ni και Zn από τη MKX που επιτυγχάνεται για διαφορετικούς όγκους HCl 0.1N

4.8.3 Κύκλοι αναγέννησης

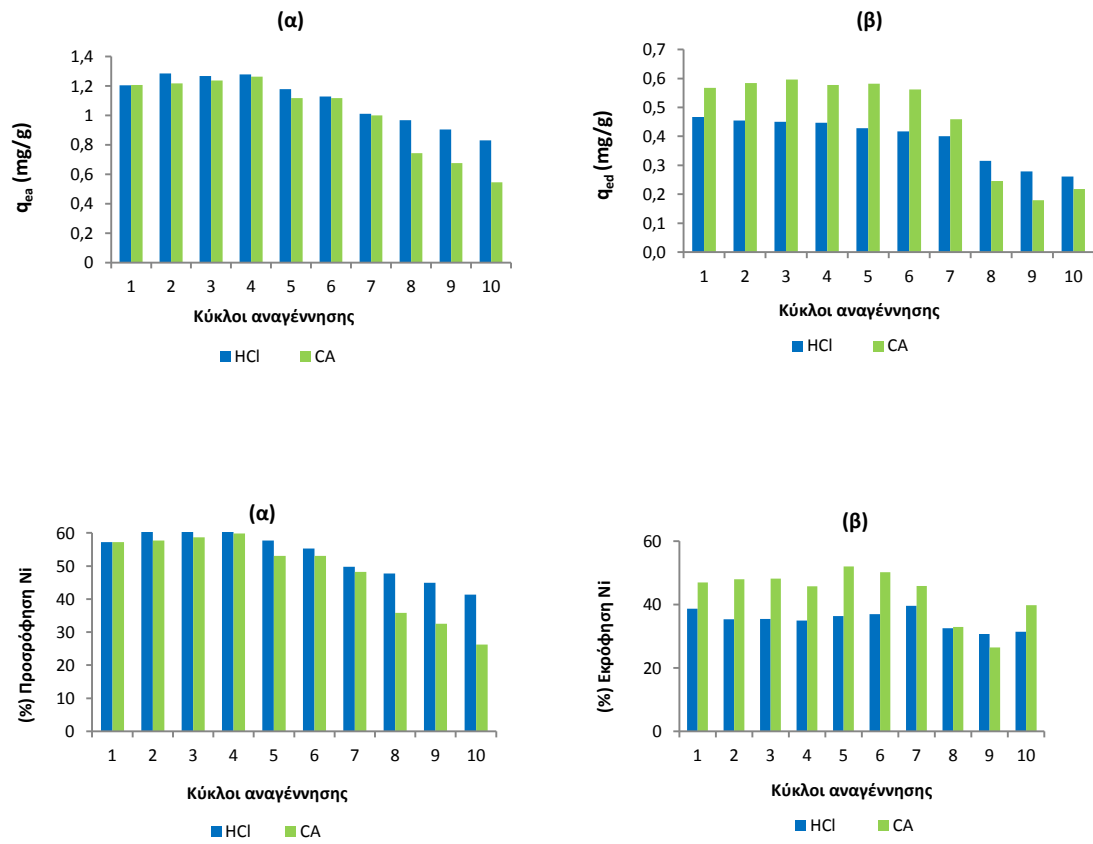
Δέκα διαδοχικοί κύκλοι προσρόφησης/εκρόφησης των ιόντων Pb, Zn και Ni στη/από τη ΜΚΧ πραγματοποιούνται προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση της χαρτόμαζας κατά την αναγέννησή της. Τα διαλύματα εκρόφησης όγκου 50 ml που εφαρμόζονται στη μελέτη αναγέννησης είναι: α) 0.1N HCl, 0.1N HNO₃, 0.1N CA για τη ΜΚΧ που έχει προσροφήσει Pb, β) 0.1N HCl, 0.1N CA για το Ni και γ) 0.1N HCl, 0.1N CA για τον Zn.

Η επιλογή των διαλυμάτων εκρόφησης και η τιμή του όγκου τους βασίζεται στα αποτελέσματα των Ενοτήτων 4.8.1 και 4.8.2 τα οποία αντιστοιχούν στην υψηλότερη ποσοστιαία εκρόφηση των μετάλλων στον ελάχιστο δυνατό όγκο.

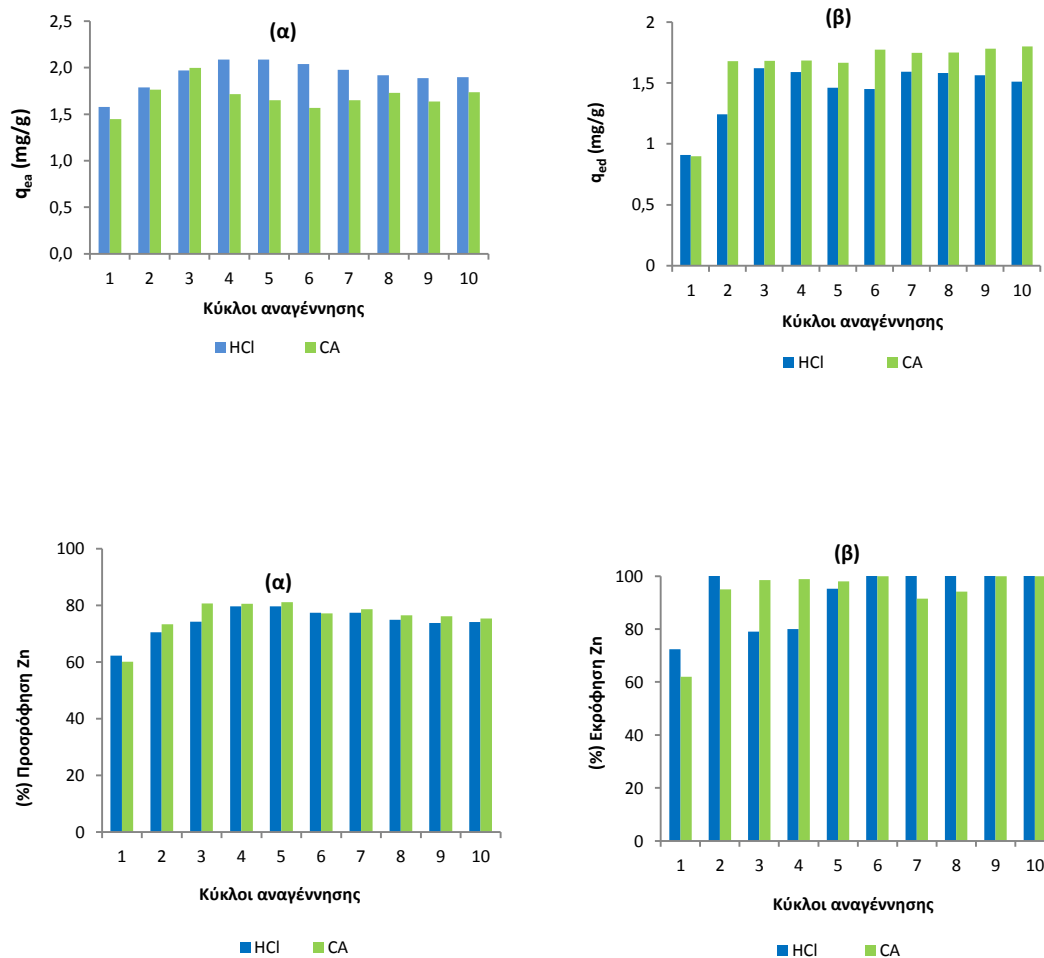
Στα Σχήματα 4.26, 4.27 και 4.28 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων Pb, Ni και Zn που προσροφάται /εκροφάται (q_{ea} , q_{ed}) στη/από τη ΜΚΧ και τα ποσοστά απομάκρυνσής τους σε δέκα διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης για διαφορετικά μέσα εκρόφησης. Οι τιμές των διαγραμμάτων προκύπτουν πάντοτε σε συνθήκες ισορροπίας.



Σχήμα 4.26: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Pb ($C_0=100$ mg/l) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από ΜΚΧ σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Σχήμα 4.27: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Ni ($C_0=20\text{mg/l}$) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από ΜΚΧ σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Σχήμα 4.28: Ποσοστό απομάκρυνσης και συγκέντρωση (mg/g) του Zn ($C_0=20\text{mg/l}$) που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στη/από MKX σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στη MKX αυξάνεται σε ποσοστό έως 32% με εφαρμογή διαλύματος HCl και σε ποσοστό έως 22% με εφαρμογή διαλύματος CA. Το γεγονός ότι η χρήση των οξέων βελτιώνει την απόδοση της χαρτόμαζας ως προς τη δέσμευση των μετάλλων μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικούς λόγους και βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα προηγούμενων ερευνών (Li et al., 2007). Τα οξέα μπορούν να τροποποιήσουν τη δομή των ιών της MKX με την αντικατάσταση των ιόντων που αρχικά βρίσκονται στις κυτταρινούχες ίνες της χαρτόμαζας (Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , K^+ , Mg^{2+}) με πρωτόνια που περιέχονται στο διάλυμα εκρόφησης. Η αντικατάσταση των παραπάνω ιόντων με πρωτόνια βελτιώνει την απόδοση της MKX κατά τη διάρκεια των κύκλων αναγέννησης για την προσρόφηση των μετάλλων, δεδομένου ότι τα ιόντα που απομακρύνονται λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς τα μεταλλικά ιόντα. Επιπλέον, η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ αυτών των χλωριόντων και των νιτρικών ιόντων. Κατά την εκρόφηση, λόγω των χαμηλών τιμών pH στις οποίες λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των δεσμευμένων στη MKX μεταλλικών ιόντων, το αρνητικό φορτίο της

επιφάνειας της χαρτόμαζας αυξάνεται (κατά απόλυτη τιμή) με αποτέλεσμα στον επόμενο κύκλο ρόφησης η MKX να παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

Ειδικότερα, η εφαρμογή του HCl επιτυγχάνει υψηλή εκροφητική ικανότητα ιόντων Pb ($a_{ed} = 83-97\%$) η οποία με το πέρας των διαδοχικών κύκλων εμφανίζει μικρή μείωση σε ποσοστό 7-13%. Στους τέσσερις πρώτους κύκλους, η MKX παρουσιάζει αύξηση στην προσροφητική της ικανότητα κατά 5-8%, ενώ στους επόμενους κύκλους η απόδοση προσρόφησης μειώνεται κατά 8-12%. Παρόμοια τάση εμφανίζουν τα διαλύματα HNO₃ και CA επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά εκρόφησης Pb (>95%) και μικρή αύξηση αυτών στους τρεις πρώτους κύκλους. Η απόδοσή τους παρουσιάζει μείωση σε ποσοστό 5-15% στους επόμενους κύκλους. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η απόδοση αναγέννησης της MKX για τα μέταλλα Pb και Zn παραμένει σχεδόν σταθερή με μικρές αυξομειώσεις, ενώ παρουσιάζει μικρή αύξηση για τα ιόντα Zn στους 3 πρώτους κύκλους αποκτώντας σταθερή τιμή στους επόμενους. Η απόδοση αναγέννησης της MKX που έχει προσροφήσει Ni παρουσιάζει μείωση σε ποσοστό έως 44% από τον έβδομο έως τον δέκατο κύκλο.

Στην μελέτη αναγέννησης της MKX που έχει προσροφήσει ιόντα Ni, η αύξηση του αριθμού των κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης οδηγεί σε μείωση της απόδοσης εκρόφησης (a_{ed}) των μέσων κατά τους τρεις τελευταίους κύκλους. Συγκεκριμένα, το διάλυμα 0.1N HCl παρουσιάζει μειωμένη απόδοση εκρόφησης Ni σε ποσοστό 9-20% γεγονός που σημαίνει ότι ιόντα Ni παραμένουν δεσμευμένα στις ίνες της MKX με αποτέλεσμα η συγκέντρωση που προσροφάται στον επόμενο κύκλο να μειωθεί κατά 12-28%. Παρόμοια τάση παρουσιάζει το διάλυμα CA από τον έβδομο έως τον δέκατο κύκλο, η απόδοση εκρόφησης του οποίου μειώνεται σε ποσοστό 30-44% ενώ η προσροφητική ικανότητα της MKX μειώνεται σε ποσοστό 23-43%. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας μεταξύ των ιόντων Ni και των χλωριώντων ο οποίος είναι μη αντιστρεπτός λόγω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών.

Η αυξημένη απόδοση εκρόφησης του CA που παρατηρείται σε σχέση με το HCl στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης αποδίδεται στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν ευκολότερα σύμπλοκες ενώσεις με τα οργανικά οξέα (Yuan et al., 2007)

Η MKX εμφανίζει αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα Zn κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων. Η επεξεργασία της χαρτόμαζας με τα διαλύματα οξέων οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης προσρόφησης των ιόντων Zn σε ποσοστό έως 30%. Η απόδοση αναγέννησης μετά από δέκα κύκλους κυμαίνεται από 62-100%. Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας μπορεί να αποδοθεί στην υδρόλυση και την απομάκρυνση οργανικών ουσιών του χαρτιού (π.χ. ταννίνες) με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης μετάλλων (Wafwogo et al. 1999).

Συνεπώς η MKX εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή απόδοση αναγέννησης και στις τρεις περιπτώσεις διαλυμάτων εκρόφησης. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για την περαιτέρω εφαρμογή της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ως προσροφητικό μέσο. Παρά το γεγονός ότι η MKX παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης ως προς τα ιόντα Zn και Ni, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή απόδοση αναγέννησης χρησιμοποιώντας αραιά και συμπυκνωμένα διαλύματα οξέων μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στο ίδιο ρεύμα αποβλήτου για τη μείωση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε χαμηλότερα επίπεδα. Η υψηλή απόδοση αναγέννησης της MKX επιτρέπει την ανάκτηση τόσο του στερεού, όσο και του μετάλλου από το συμπυκνωμένο διάλυμα αναγέννησης, αυξάνοντας τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησής τους.

Λαμβάνοντας υπόψη την πιθανή επίδραση των οξέων στην κυτταρινούχα δομή της χαρτόμαζας μέσω του μηχανισμού αποικοδόμησης της κυτταρίνης (υδρόλυση), πραγματοποιούνται πειράματα ώστε να διερευνηθεί αν η επεξεργασία της χαρτόμαζας με τα μέσα εκρόφησης (διαλύματα οξέων) οδηγεί σε απώλειες μάζας αυτής. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται ως εξής: ποσότητα χαρτόμαζας 1g η οποία έχει αναγεννηθεί εισάγεται σε 100 ml διαλύματος οξέος (HCl, HNO₃, CA) μέσα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Το αιώρημα ινών υπόκειται σε ανάδευση με τη βοήθεια ανακινούμενου υδατόλουτρου για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς να γίνει ρύθμιση του pH. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, το χαρτί διηθείται υπό κενό διαμέσου φίλτρων GFC με μέγεθος πόρων 1.2 μm τα οποία έχουν προζυγιστεί. Τα φίλτρα τοποθετούνται σε φούρνο αέρα σε θερμοκρασία 105°C για μία ώρα και στη συνέχεια σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί ζύγιση ώστε να βρεθεί η μάζα της χαρτόμαζας. Η διαδικασία αυτή διενεργείται 9 συνεχόμενες φορές, σύμφωνα με τον αριθμό των κύκλων αναγέννησης.

Οι τιμές απώλειας μάζας της χαρτόμαζας μετά το πέρας δέκα επαναλήψεων της παραπάνω διαδικασίας, εφαρμόζοντας ως μέσα εκρόφησης τα οξέα HCl, HNO₃ και CA είναι: 3.77-8.63 % ± 0.37% (HCl), 3.11-7.43% ± 0.27% (HNO₃) και 2.40-6.21% ± 0.28% (CA). Οι μικρές απώλειες μάζας αποδίδονται στις χαμηλές συγκεντρώσεις των οξέων καθώς και στο γεγονός ότι το αιώρημα ινών-διαλύματος οξέος βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα ισχυρά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό (HCl) και το νιτρικό (HNO₃) προσβάλλουν την κυτταρίνη και στην περίπτωση χρήσης πυκνών και θερμών διαλυμάτων η προσβολή μπορεί να φτάσει μέχρι την πλήρη υδρόλυση (όξινη υδρόλυση). Αραιά ή ασθενή οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και την ισχύ του οξέος μπορούν να υδρολύσουν μερικά την κυτταρίνη και να μειώσουν το μήκος των μακρομορίων της ελαττώνοντας παράλληλα την αντοχή και την ελαστικότητα του χαρτιού αυξάνοντας την ψαθυρότητά του (Sistach, 1996).

4.8.4 Κινητική προσρόφησης-εκρόφησης

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση της κινητικής της προσρόφησης/εκρόφησης του Pb (C₀=100 mg/l), του Ni (C₀=50 mg/l) και του Zn (C₀=50 mg/l) στη/από τη MKX. Το μέσο εκρόφησης που χρησιμοποιείται είναι HCl 0.1N. Η συγκέντρωση χαρτόμαζας στην μελέτη κινητικής προσρόφησης/εκρόφησης ιόντων Ni και Zn είναι 1 g/l, ενώ στην περίπτωση ιόντων Pb είναι 10 g/l. Στο Σχήμα 4.29 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται και εκροφάται στη/από τη MKX (q_t) σε υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου. Οι συντελεστές των εξισώσεων κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης και το σφάλμα χ² συνοψίζονται στον Πίνακα 4.29, ενώ στους Πίνακες 4.30 και 4.31 παρουσιάζονται οι συντελεστές της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion) για την προσρόφηση/εκρόφηση μετάλλων στη/από τη MKX σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων.

Η εξίσωση δεύτερης τάξης, όπως και στη μελέτη της κινητικής προσρόφησης (Ενότητα 6.5), παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα εμφανίζοντας μικρότερο σφάλμα σε σχέση με την εξίσωση πρώτης τάξης. Επίσης, η τιμή προσροφητικής ικανότητας της MKX στην ισορροπία (q_{ed}) που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης προσεγγίζει περισσότερο την πειραματική τιμή σε σχέση με την αντίστοιχη που προσδιορίζεται από την εξίσωση πρώτης τάξης. Δεδομένου ότι για τα μέταλλα Zn και Ni η κινητική εκρόφησης μελετάται στις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση

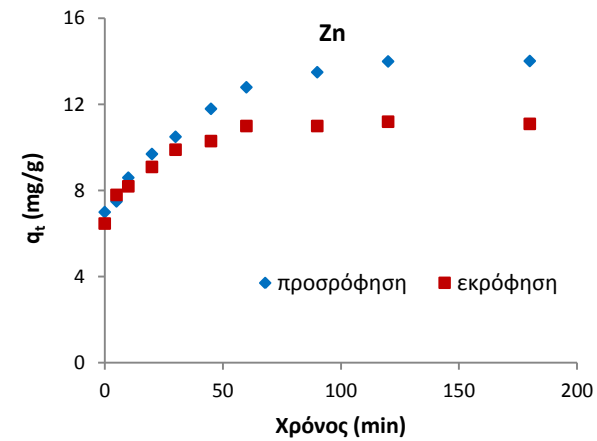
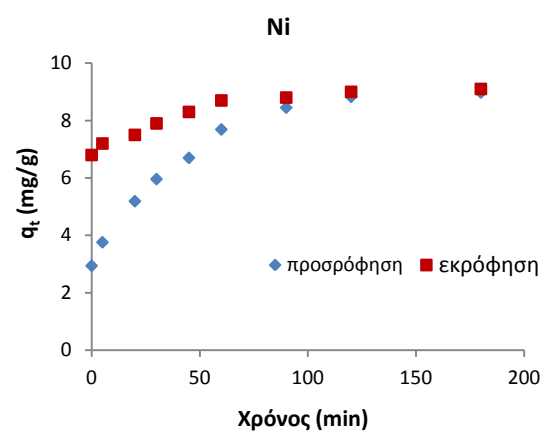
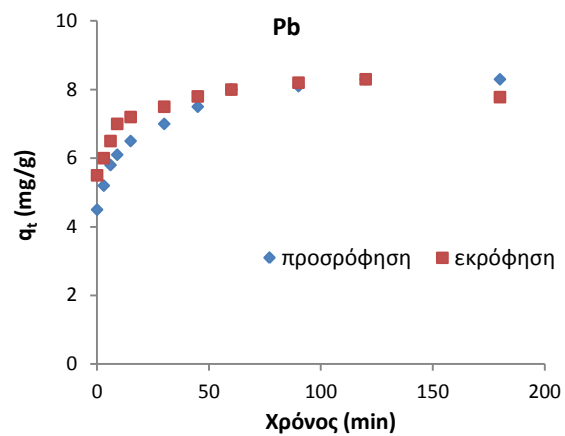
μετάλλων $C_0=50 \text{ mg/l}$, συγκέντρωση χαρτόμαζας 1 g/l), είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των σταθερών κινητικής.

Η απόδοση της προσρόφησης της ΜΚΧ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εξίσωσης δεύτερης τάξης, ως προς τα ιόντα Zn είναι υψηλότερη ($q_a=12.79$) συγκριτικά με αυτή του Ni ($q_a=9.43$). Επιπλέον, η ισορροπία στα αρχικά στάδια προσεγγίζεται ταχύτερα στον Zn από ότι στο Ni σύμφωνα με τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης (h) και τον συνολικό ρυθμό (k_{2a}).

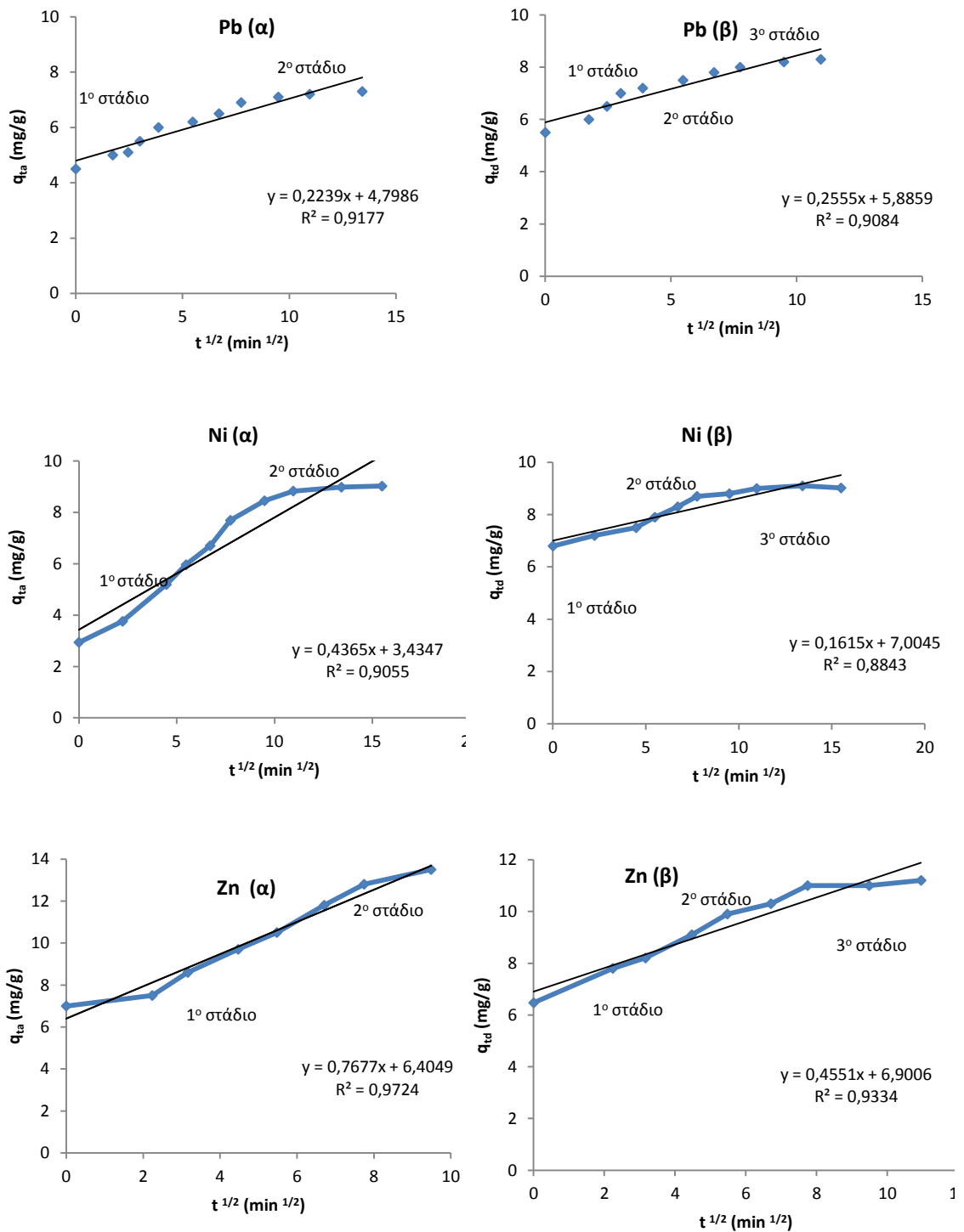
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.29, η εκρόφηση των μετάλλων είναι πιο γρήγορη διεργασία από την προσρόφηση, καθώς ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι 20-40 λεπτά. Το μεγαλύτερο ποσοστό των μετάλλων (>70%) εκροφάται ακαριαία μέσα στα πρώτα τρία λεπτά ενώ τα επόμενα λεπτά εκροφάται το υπόλοιπο 30%. Συγκεκριμένα, η κινητική εκρόφησης του Pb και του Ni εμφανίζει υψηλότερο αρχικό ρυθμό (h) και συνολικό ρυθμό (k_{2d}) συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές στην προσρόφηση. Σύμφωνα με τον ρυθμό κινητικής δεύτερης τάξης (k_2), η προσρόφηση του Zn προσεγγίζει ταχύτερα την ισορροπία σε σχέση με την εκρόφηση, ενώ σύμφωνα με τον ρυθμό κινητικής πρώτης τάξης (k_1) η εκρόφηση προσεγγίζει ταχύτερα την ισορροπία.

Στο Σχήμα 4.30 δίνεται η μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των μετάλλων στη ΜΚΧ που περιέχονται σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Στα διαγράμματα ενδοσωματιδιακής διάχυσης διακρίνονται τρεις γραμμικές περιοχές γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στις κυτταρινούχες ίνες πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αντίθετα, στην προσρόφηση η διάχυση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια.

Ο ρυθμός διάχυσης μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος επαφής των μετάλλων με τη ΜΚΧ. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση του Zn και του Pb στη ΜΚΧ καθώς οι τιμές του ρυθμού k_{id1} είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δεύτερου και του τρίτου σταδίου. Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται σταδιακή διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων της ΜΚΧ.



Σχήμα 4.29: Συγκέντρωση μετάλλων που προσρόφεται/εκροφάται στη/από τη MKX συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 4.30: Μεταβολή του q_i συναρτήσει του $t^{1/2}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) (α) για την προσρόφηση και (β) για την εκρόφηση των μετάλλων Pb, Ni και Zn στη/από τη ΜΚΧ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων

Πίνακας 4.29: Παράμετροι κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση και την εκρόφηση μετάλλων από/στη ΜΚΧ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

Πρώτης τάξης										
	Προσρόφηση				Εκρόφηση					
	k_{1a} (min^{-1})	q_a (mg/g)	χ^2	R^2	k_{1a} (min^{-1})	q_d (mg/g)	χ^2	R^2		
Pb	0.0332	3.23	7.34	0.9703	0.0767	2.60	6.68	0.9636		
Ni	0.0408	6.54	4.47	0.9897	0.0326	1.96	2.03	0.9602		
Zn	0.0297	7.59	6.74	0.9935	0.0412	4.21	6.24	0.9896		
Δεύτερης τάξης										
	Προσρόφηση					Εκρόφηση				
	k_{2a} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_a (mg/g)	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	χ^2	R^2	k_{2d} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_d (mg/g)	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	χ^2	R^2
Pb	0.0380	8.40	2.68	0.40	0.9988	0.1953	8.00	12.50	0.23	0.9983
Ni	0.0139	9.43	1.23	0.22	0.9965	0.0381	9.16	3.19	0.40	0.9996
Zn	0.0334	12.79	5.46	1.22	0.9974	0.0278	11.40	3.62	0.21	0.9984

Πίνακας 4.30: Παράμετροι εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση μετάλλων στη ΜΚΧ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

Μέταλλο	Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο			
	k_{id1} (mg g^{-1} $\text{min}^{-1/2}$)	R_1^2	k_{id2} (mg g^{-1} $\text{min}^{-1/2}$)	R_2^2	χ^2	C
Pb	0.3104	0.9734	0.0498	0.9179	0.45	6.64
Ni	0.7416	0.9822	0.0456	0.8036	0.11	8.4277
Zn	0.7905	0.9622	0.1681	0.8571	0.14	12.00

Πίνακας 4.31: Παράμετροι εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την εκρόφιση μετάλλων από τη ΜΚΧ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

Μέταλλο	Ενδοσωματιδιακή διάχυση								
	1 ^ο στάδιο		2 ^ο στάδιο				3 ^ο στάδιο		
	k_{id1} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R_1^2	k_{id2} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R_2^2	χ^2	C	k_{id3} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R_3^2	C
Pb	0.3862	0.9459	0.2235	0.9971	0.09	6.41	0.1158	0.9617	7.06
Ni	0.1565	0.993	0.3518	0.9976	0.03	5.9629	0.035	0.5321	8.5478
Zn	0.5559	0.9956	0.5288	0.9396	0.01	6.8303	0.0604	0.7063	10.499

4.8.5 Το χαρτί μετά το τέλος του κύκλου ζωής του

Η δυνατότητα αναγέννησης της μη απομελανωμένης μηχανικής χαρτόμαζας, προερχόμενη από χαρτί εφημερίδας, σε συνδιασμό με το χαμηλό περιεχόμενο σε βαρέα μέταλλα επιτρέπουν την εφαρμογή εναλλακτικών τεχνικών διαχείρισης αναφορικά με την τελική της διάθεση. Στους εναλλακτικούς τρόπους διαχείρισης του χαρτιού εφημερίδας, μετά το τέλος του αξιοποιήσιμου χρόνου ζωής του στον οποίο θα μπορούσε να συμπεριληφθεί η εφαρμογή του ως μέσο προσρόφησης βαρέων μετάλλων, περιλαμβάνονται η ανακύκλωση, η καύση με στόχο την ανάκτηση ενέργειας και η ταφή. Τεχνικές ανάκτησης του χαρτιού στοχεύοντας στην απομελάνωση και την αξιοποίησή-επεξεργασία αυτού, προϋποθέτουν πρακτικές συλλογής-διαλογής του χαρτιού εφημερίδας.

Στην περίπτωση που η μηχανική χαρτόμαζα συνιστά κλάσμα αστικών στερεών απορριμμάτων, δύναται να αξιοποιηθεί μέσω μεθόδων όπως η κομποστοποίηση (αναερόβια χώνευση), η καύση προς ανάκτηση ενέργειας, η αεριοποίηση ή να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων κατόπιν ταξινόμησης στην κατάλληλη κατηγορία αποβλήτων ανάλογα με την τοξικότητά της.

4.9 Προσρόφηση μετάλλων στη MKX από πολυσυστατικά διαλύματα

Η απομάκρυνση των μετάλλων Pb, Ni και Zn μελετάται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων σε pH 6 εφαρμόζοντας τα δύο είδη χαρτομαζας (MKX, ΧΤΧ) που παρασκευάζονται.

Στα Σχήματα 4.31 και 4.32 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων a_i που προσροφάται στη MKX και ΧΤΧ αντίστοιχα, καθώς και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις τους συναρτήσει της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα Σχήματα 4.31 και 4.32 (γ), (δ) είναι ίδιες για τα τρία μέταλλα, ενώ στα αντίστοιχα σχήματα (α), (β) οι τιμές των συγκεντρώσεών τους στα πολυσυστατικά διαλύματα δίνονται στον Πίνακα 4.32. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η απόδοση της χαρτόμαζας είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά. Στο χαμηλό μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων (5-50 mg/l), οι τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni και Zn είναι ίδιες ενώ του Pb διπλάσιες. Η επιλογή αυτή έγινε με βάση μία τυπική σύσταση βιομηχανικών αποβλήτων, σύμφωνα με την οποία συνήθως οι συγκεντρώσεις Pb είναι υψηλότερες σε σχέση με άλλα μέταλλα.

Ο αυξημένος ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων Pb, Ni και Zn για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης οδηγεί σε μικρότερη απομάκρυνση του κάθε μετάλλου.

Συγκεκριμένα, στα πολυσυστατικά διαλύματα σε όλο το μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων (20-200 mg/l) το Ni παρουσιάζει μειωμένη απομάκρυνση από τη MKX συγκριτικά με τα μονοσυστατικά διαλύματα, σε ποσοστό 11-63%, ο Zn σε ποσοστό 18-48% ενώ ο Pb σε μικρότερα ποσοστά 2-19%.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb από 5 στα 50 mg/l, σε πολυσυστατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων Σχήματα 4.31 και 4.32 (α), (β), επιφέρει μεγαλύτερη διαφορά στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Pb συγκριτικά με αυτές των ιόντων Ni και Zn καθώς και μεγαλύτερη μείωση στην προσροφητική ικανότητα της MKX ως προς τα εν λόγω μέταλλα. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη εκλεκτικότητα της MKX ως προς τα ιόντα Pb (Ενότητα 6.4). Ο Zn παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης από τη MKX

συγκριτικά με το Ni κατά 6-30%. Η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των απομακρύνσεων ιόντων Pb και Ni κυμαίνεται μεταξύ 29-66% ενώ η αντίστοιχη μεταξύ των ιόντων Pb και Zn κυμαίνεται μεταξύ 24-51%.

Σημαντικά μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις μεταξύ του Pb και των μετάλλων Ni και Zn (Σχήματα 4.31 και 4.32 (γ), (δ)), από πολυσυστατικά διαλύματα ίδιων αρχικών συγκεντρώσεων σε σχέση με τα διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Στη δεύτερη περίπτωση, η υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων Pb (διπλάσια τιμή) σε σχέση με το Ni και τον Zn πιθανά δημιουργεί μεγαλύτερο ανταγωνισμό όχι μόνο μεταξύ των διαφορετικών μετάλλων αλλά και μεταξύ των ιόντων Pb, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης αυτών από τα μέγιστα δυνατά. Η παρουσία τριών μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πολυσυστατικά διαλύματα οδηγεί σε ταχύτερο κορεσμό και πιθανή έμφραξη των ενεργών θέσεων προσρόφησης, λόγω κατακρήμνισης ή δέσμευσης μέρους των ιζημάτων/συμπλόκων τους στην επιφάνεια της χαρτόμαζας. Το τελευταίο δύναται να περιορίσει την πρόσβαση των ιόντων στην επιφάνεια της χαρτόμαζας δυσχεραίνοντας τη διάχυσή τους στο εσωτερικό της. Η MKX παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα ιόντα Pb ωστόσο σημαντικά μικρότερες απομακρύνσεις ως προς τα άλλα μέταλλα, λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης των ιόντων.

Συγκεκριμένα, κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb από τα 20-200 mg/l η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των απομακρύνσεων των ιόντων Pb και Ni κυμαίνεται σε ποσοστό 80-89% και των ιόντων Pb και Zn σε ποσοστό 55-82%. Αυτό αποτελεί ένδειξη του υψηλού ανταγωνισμού μεταξύ του Pb με τα άλλα μέταλλα για τη δέσμευση των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια της MKX. Ο Zn παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης από τη MKX σε σχέση με το Ni κατά 32-56%.

Πίνακας 4.32: Τιμές αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων σε πολυσυστατικά διαλύματα

Α/Α δ/τος	C ₀ (mg/l)		
	Pb	Zn	Ni
1	5	2.5	2.5
2	10	5	5
3	20	10	10
4	50	20	20

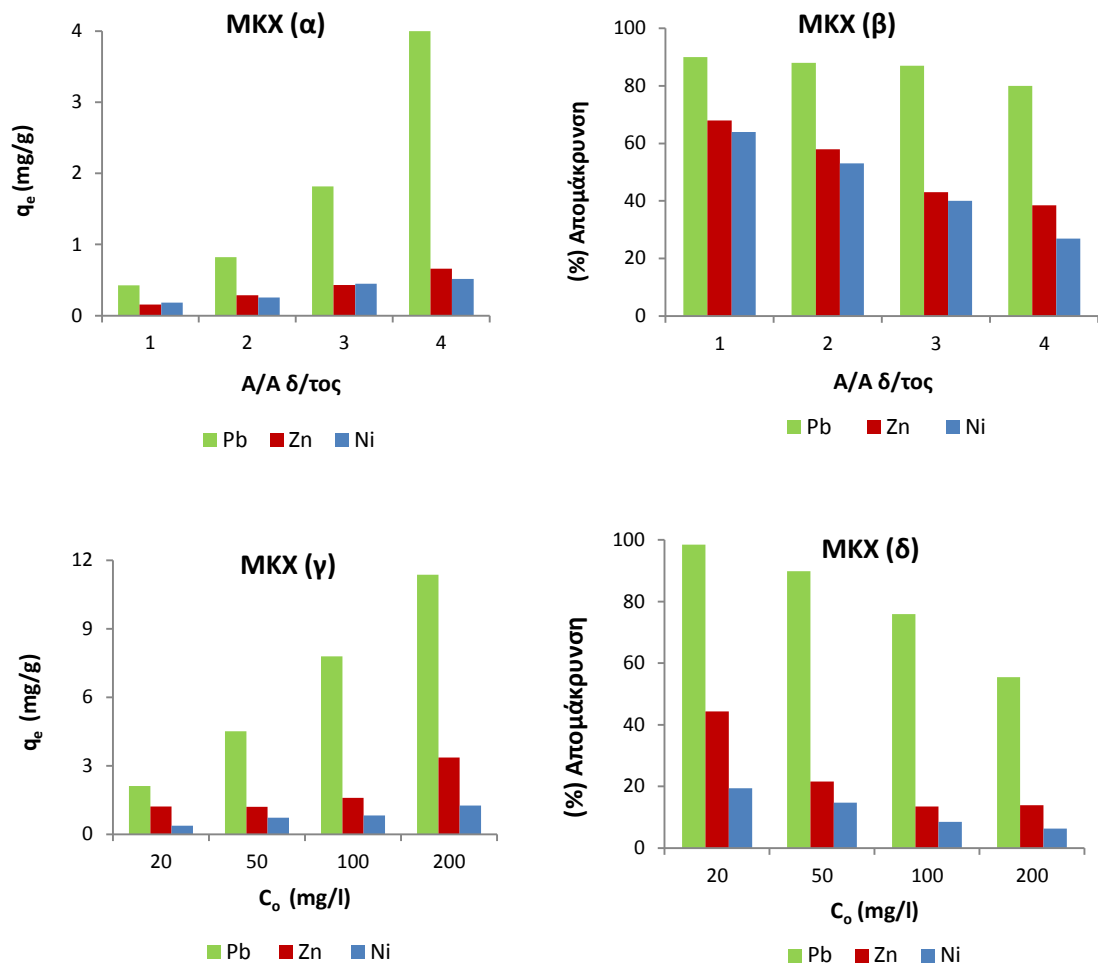
Στη ΧΤΧ, λόγω των υψηλών ποσοστών απομακρύνσεων των μετάλλων που επιτυγχάνονται, η αύξηση της συγκέντρωσης του Pb από 5 στα 50 mg/l δεν επιφέρει σημαντική μείωση στις απομακρύνσεις των μετάλλων Ni και Zn σε αντίθεση με τη MKX.

Το Ni, σε όλο το μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων στα πολυσυστατικά διαλύματα, παρουσιάζει μικρότερη μείωση στη ποσοστιαία απομάκρυνσή του από τη ΧΤΧ 1N σε σχέση με τη MKX σε ποσοστό από 2 έως 36%, ο Zn κατά 1-40% ενώ ο Pb μείωση κατά 0-8%.

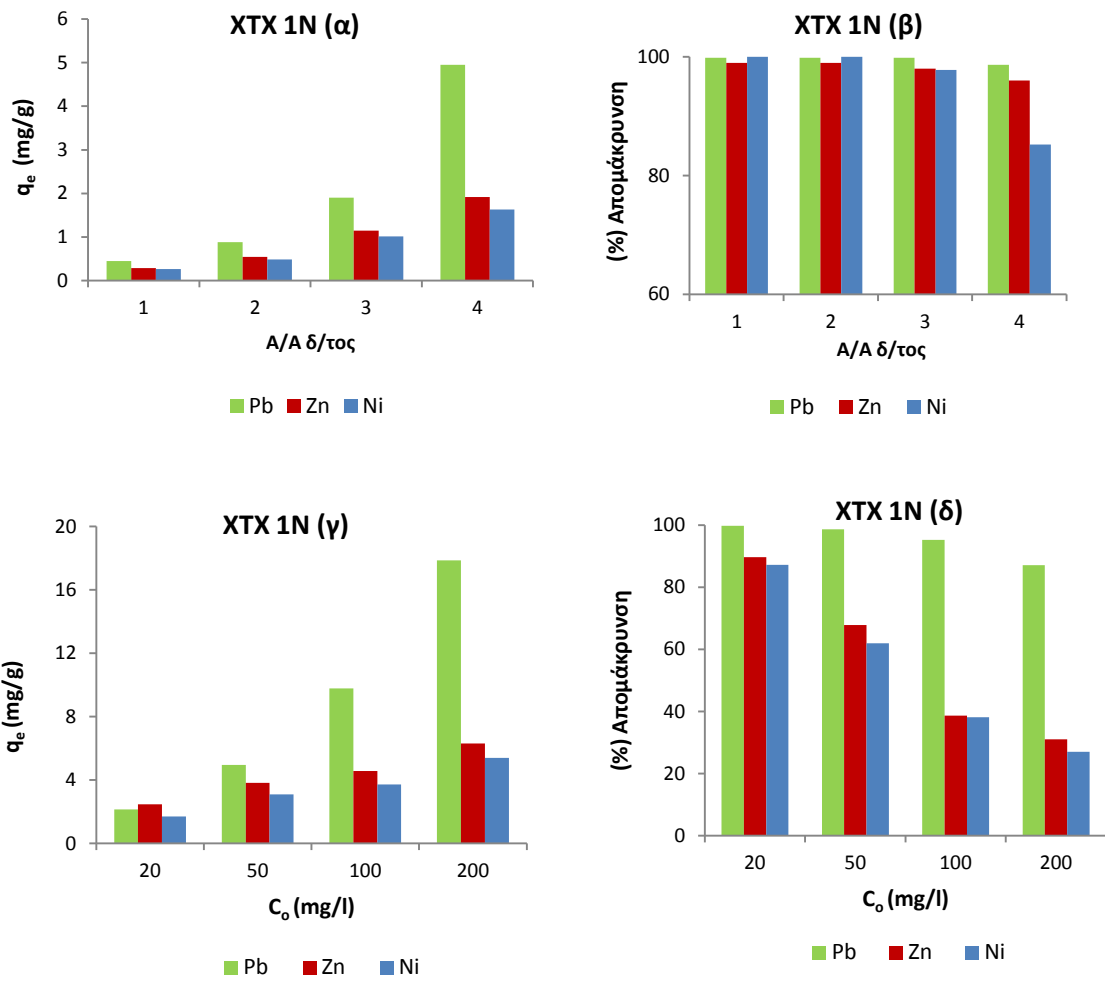
Μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις μεταξύ των τριών μετάλλων (Σχήματα 4.31 και 4.32 (γ), (δ)) από πολυσυστατικά διαλύματα ίδιων αρχικών συγκεντρώσεων όπως και στη ΜΚΧ. Κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb από τα 20-200 mg/l η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των απομακρύνσεων των ιόντων Pb και Ni κυμαίνεται σε ποσοστό 13-69% και των ιόντων Pb και Zn σε ποσοστό 10-64%. Στην περίπτωση της ΜΚΧ, οι αντίστοιχες ποσοστιαίες διαφορές είναι μεγαλύτερες λόγω του περιορισμένου αριθμού ενεργών θέσεων προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων.

Συνεπώς, στα πολυσυστατικά διαλύματα ίδιων αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων, ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στη ΧΤΧ είναι μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στη ΜΚΧ. Αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης της ΧΤΧ (καρβοξύλια) λόγω της δημιουργίας εστερικών δεσμών μεταξύ των υδροξυλομάδων της κυτταρίνης και των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος. Ο Zn παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στη ΧΤΧ σε σχέση με το Ni κατά 1-13%, ποσοστό σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο στη ΜΚΧ (32-56%).

Η σημαντικά μεγαλύτερη εκλεκτικότητα των προσροφητών σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ως προς τα ιόντα Pb σε σχέση με τα ιόντα του Ni και του Zn, αποδίδεται στο είδος και τις ιδιότητες των μετάλλων. Η μεγάλη ιοντική ακτίνα του Pb ενισχύει τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ιόντων του και των ενεργών θέσεων της χαρτόμαζας ενώ παράλληλα συμβάλλει στην εξασθένιση της δημιουργίας δεσμών μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με αποτέλεσμα να ευνοεί σημαντικά την προσρόφηση του (Lau et al., 1999).



Σχήμα 4.31: Προσροφούμενη συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων στη MKX από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ίδιων (γ-δ) και διαφορετικών (α-β) αρχικών συγκεντρώσεων (pH=6)



Σχήμα 4.32: Προσροφούμενη συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων στη ΧΤΧ (1N CA) από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ίδιων (γ-δ) και διαφορετικών (α-β) αρχικών συγκεντρώσεων (pH=6)

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρασκευή μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (ΜΚΧ) περιλαμβάνει διεργασίες ομογενοποίησης (πολτοποίηση με απιονισμένο νερό και αποϊνώση) του χαρτιού εφημερίδας οδηγώντας σε υψηλές ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων, εξασφαλίζοντας παράλληλα επαναληψιμότητα και αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η εξέταση των διαφορετικών παραμέτρων που επιδρούν στην προσρόφηση των μελετούμενων βαρέων μετάλλων αναδεικνύει τα ακόλουθα σημεία.

Η μελέτη της επίδρασης του pH στην απόδοση προσρόφησης της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (ΜΚΧ) ως προς την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της προσρόφησης, της κατακρήμνισης και της συμπλοκοποίησης των μετάλλων στη ΜΚΧ. Η αύξηση του pH οδηγεί σε συνεχή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων Pb και Zn, γεγονός που οφείλεται τόσο στην αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας της χαρτόμαζας όσο και στον μειωμένο ανταγωνισμό μεταξύ των H^+ και των μεταλλικών ιόντων. Σε όξινα pH (3-5), τα μέταλλα Ni, Zn και Pb βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και συνεπώς τα ποσοστά απομάκρυνσής τους 12.6-56.3%, 15.2-63.2% και 45.8-98.2% αντίστοιχα, οφείλονται στην προσρόφηση των ιόντων στη ΜΚΧ.
- Η ΜΚΧ εμφανίζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα: α) σε pH=6 ως προς τα ιόντα Pb και Zn επιτυγχάνοντας ποσοστά απομάκρυνσης 98% και 83% αντίστοιχα, β) σε pH=7 ως προς τα ιόντα Ni επιτυγχάνοντας απομάκρυνση 70%.
- Η σειρά εκλεκτικότητας της ΜΚΧ ως προς τα εξεταζόμενα μέταλλα είναι: Pb>Zn>Ni.
- Ο Pb εμφανίζει μικρότερη διαλυτότητα από τα άλλα μέταλλα, με αποτέλεσμα για pH≥7 να παρατηρείται καταβύθιση ταυτόχρονα με την προσρόφηση των ιόντων του. Η αύξηση του pH κατά μία μονάδα (από 6 σε 7) οδηγεί σε μείωση της προσροφητικής ικανότητας της ΜΚΧ σε ποσοστό 70%.
- Σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων Pb και Zn, ωστόσο η ΜΚΧ εμφανίζει μικρότερη προσροφητική ικανότητα ως προς τα μέταλλα. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας αποδίδεται στην παρεμπόδιση των ιόντων να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ινών καθώς οι οργανικοί/ανόργανοι υποκαταστάτες καταλαμβάνουν ένα σημαντικό ποσοστό αυτών. Ο Pb και ο Zn συνδέονται κυρίως με τη σωματιδιακή φάση δημιουργώντας αδιάλυτα σύμπλοκα με τα αιωρούμενα στερεά/κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους να αυξάνεται ενώ η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στη ΜΚΧ να μειώνεται.
- Μεταξύ των τριών μετάλλων μεγαλύτερη τάση ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης παρουσιάζει ο Pb με αποτέλεσμα σε pH>6, η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων του να προσεγγίζει το 99.9%. Ο Zn σε pH 3-7 παρουσιάζει σημαντικά μικρότερη απομάκρυνση από τον Pb γεγονός που οφείλεται στη μικρότερη συγγένεια της χαρτόμαζας με τα ιόντα Zn.
- Μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni παρατηρείται σε υδατικό περιβάλλον (pH=3-7) σε αντίθεση με τα άλλα μέταλλα συγκριτικά με την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται στα υγρά απόβλητα (δηληθέντα/αδιήθητα υ.α.). Το Ni εμφανίζει μικρή συγγένεια με τα αιωρούμενα στερεά και παραμένει διαλυτό χωρίς να βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή. Τα αιωρούμενα στερεά εμποδίζουν τα ιόντα Ni

να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ιών με αποτέλεσμα το Ni να εμφανίζει χαμηλότερες απομακρύνσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

- Στα υγρά απόβλητα τα αιωρούμενα στερεά έχουν σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση των μετάλλων Pb και Zn σε αντίθεση με το Ni.
- Σε αδιήθητο υ.α. σε pH<6, η προσρόφηση του Pb και του Zn είναι υψηλότερη κατά 14-65% και 10-55% αντίστοιχα συγκριτικά με το διηθημένο υ.α. Η αύξηση των ποσοστιαίων απομακρύνσεων των δύο μετάλλων αποδίδεται στη συμπλοκοποίηση των ιόντων τους με υποκαταστάτες που έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια της MKX καθώς και σε προσρόφηση των ιόντων σε ουσίες των υγρών αποβλήτων.
- Η σειρά εκλεκτικότητας και απόδοσης της MKX, στα υγρά απόβλητα και στα υδατικά διαλύματα, είναι: Pb>Zn>Ni.

Η επίδραση του pH στην απόδοση προσρόφησης των δύο ειδών χαρτόμαζας, MKX και ΧΤΧ, ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα δείχνει τα εξής:

- Η προσθήκη της ΧΤΧ και της MKX σε υδατικά διαλύματα των μετάλλων (όξινα ή αλκαλικά) οδηγεί σε μεταβολή του pH, γεγονός που υποδηλώνει ότι κατά την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων λαμβάνουν χώρα μηχανισμοί προσρόφησης, ιοντοεναλλαγής, δημιουργίας σύμπλοκων ενώσεων.
- Τα δύο είδη χαρτόμαζας παρουσιάζουν μέγιστη προσροφητική ικανότητα ως προς τα μέταλλα, στις μελετούμενες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, σε pH=6 για τον Pb και το Ni και σε pH=6-7 για τον Zn.
- Η ΧΤΧ που έχει τροποποιηθεί με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2N απομακρύνει σχεδόν πλήρως τα ιόντα Ni (92%) από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης ($C_0=20$ mg/l) σε pH=5. Σε εύρος pH=5-9 η ΧΤΧ (2N CA) επέρχεται σε κατάσταση κορεσμού ενώ η MKX παρουσιάζει σταδιακή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni σε εύρος pH=2-9. Η ΧΤΧ εμφανίζει σημαντικά υψηλότερο ρυθμό αύξησης της προσροφητικής της ικανότητας σε pH=2-6 σε αντίθεση με τη MKX, λόγω της μεγάλης αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων Zn (300 mg/l) και του μεγάλου αριθμού ενεργών θέσεων προσρόφησης της επιφάνειάς της. Σε pH=8-9 η ΧΤΧ παρουσιάζει σημαντική μείωση (90-96%) της προσροφητικής της ικανότητας ως προς τα ιόντα Zn και Ni, η οποία οφείλεται στην ιζηματοποίηση/συμπλοκοποίηση των μετάλλων.
- Τα δύο είδη χαρτόμαζας εμφανίζουν την ίδια τάση ως προς τη μεταβολή της προσροφητικής τους ικανότητας σε ιόντα Pb.

Από την μελέτη της επίδρασης του είδους και της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας στην απόδοση προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η αύξηση της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) οδηγεί σε αύξηση της συνολικής της απόδοσης ως προς την απομάκρυνση των ιόντων Ni, Pb και Zn. Σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις εμφανίζει η ΧΤΧ συγκριτικά με τη MKX. Η ΧΤΧ επέρχεται σε κατάσταση κορεσμού, σε αντίθεση με τη MKX, λόγω του μεγάλου αριθμού διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης χαρτόμαζας οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση στην προσροφητική ικανότητα της ΧΤΧ σε σχέση με τη MKX, κυρίως ως προς τα ιόντα Ni και Zn, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ενεργών θέσεων της επιφάνειας ο οποίος παραμένει ανεκμετάλλευτος.

- Η ΧΤΧ με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2N επιτυγχάνει σχεδόν πλήρη απομάκρυνση των ιόντων Ni, Zn. Η ΧΤΧ με κιτρικό οξύ 1N, συγκέντρωσης 5 g/l εμφανίζει υψηλή απομάκρυνση (91%) ιόντων Pb η οποία αυξάνεται σε ποσοστό 99% για συγκέντρωση 10 g/l.

Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας στην απόδοση προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα δείχνει ότι:

- Η επίδραση της συγκέντρωσης της ΜΚΧ στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από περιβάλλον υγρών αποβλήτων είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων σε περιβάλλον διαφορετικής ιοντικής ισχύος και σύστασης είναι σημαντική.
- Στα υγρά απόβλητα, η αύξηση της συγκέντρωσης της ΜΚΧ οδηγεί σε μικρή αύξηση των ποσοστιαίων απομακρύνσεων των μετάλλων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αποτελεί η συμπλοκοποίηση των μετάλλων Pb και Zn με τα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια των αποβλήτων. Αντίθετα με τα μέταλλα Pb και Zn, υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων Ni επιτυγχάνονται σε υδατικό περιβάλλον, λόγω της μικρής του συγγένειας με τα αιωρούμενα στερεά. Τα αιωρούμενα στερεά παρεμποδίζουν τα ιόντα Ni να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των κυτταρινούχων ινών με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της προσρόφησης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων.
- Ο ρυθμός αύξησης της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ιόντων Pb και Ni στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερος του αντίστοιχου που επιτυγχάνεται σε υδατικό περιβάλλον.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων στην απόδοση της ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

- Η αρχική συγκέντρωση μετάλλων έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διαμόρφωση του q_e και επιδρά στη σειρά προσρόφησης των διαφορετικών μετάλλων στη χαρτόμαζα.
- Η ΜΚΧ παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης ως προς την προσροφητική της ικανότητα στα υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα μετάλλων σε σχέση με τα υγρά απόβλητα.
- Η ΜΚΧ επιτυγχάνει τα ακόλουθα ποσοστά απομακρύνσης μετάλλων: 70-100% σε ιόντα Pb σε εύρος αρχικών συγκεντρώσεων 50-1000 mg/l, 20-50% σε ιόντα Zn σε εύρος συγκεντρώσεων Zn 100-1000 mg/l και 7-35% σε ιόντα Ni σε εύρος συγκεντρώσεων Ni 20-600 mg/l.
- Η προσροφούμενη ποσότητα των μετάλλων Pb και Zn στη ΜΚΧ, από τα υγρά απόβλητα είναι μικρότερη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα για κάθε εξεταζόμενη αρχική συγκέντρωση μετάλλου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση είναι μειωμένη καθώς ένα μεγάλο ποσοστό ιόντων σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων και προσροφάται στα στερεά και κolloειδή σωματίδια ή καταβυθίζεται στην επιφάνεια της χαρτόμαζας.
- Η ΜΚΧ παρουσιάζει παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης Ni σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων λόγω της μικρής του συγγένειας με τα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων.

- Η MKX θεωρείται πιο αποδοτικό μέσο προσρόφησης όταν εφαρμόζεται σε διαλύματα χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων Ni (5-20 mg/l), Zn (5-50 mg/l) και Pb (5-200 mg/l).

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων στην απόδοση της MKX και της ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων δείχνει ότι:

- Η ΧΤΧ παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων Pb, Ni και Zn συγκριτικά με τη MKX. Η χημική τροποποίηση της MKX με κιτρικό οξύ ενισχύει την προσροφητική της ικανότητα σε ιόντα Zn σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αύξηση που παρατηρείται για την απομάκρυνση του Pb και του Ni. Η μηχανική χαρτόμαζα παρουσιάζει διπλάσια προσροφητική ικανότητα ως προς τον Zn (>100%) μετά την χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0.5 N. Η χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα με 1 και 2N κιτρικού οξέος εμφανίζει τριπλάσια έως και οκταπλάσια απόδοση ως προς την απομάκρυνση Zn συγκριτικά με τη MKX.
- Μετά τη χημική τροποποίηση, η μηχανική χαρτόμαζα επιτυγχάνει ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 80% για αρχικές συγκεντρώσεις Zn 10-300 mg/l, απομάκρυνση ιόντων Pb 60-99.7% για αρχικές συγκεντρώσεις 200-600 mg/l και απομάκρυνση >90% για αρχικές συγκεντρώσεις Ni 20-100 mg/l.

Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στις χαρτόμαζες από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων Zn, Ni και Pb στα δύο είδη χαρτόμαζας προβλέποντας μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογένεια και ενεργειακή ισοδυναμία των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις χαρτόμαζες περιγράφεται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες Freundlich και D-R.
- Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασικό μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων από τη MKX και τη ΧΤΧ, με την προσρόφηση να είναι ευνοϊκή.
- Από τις σταθερές του μοντέλου Langmuir εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ΧΤΧ θεωρείται ιδιαίτερα αποδοτικό προσροφητικό μέσο εμφανίζοντας μεγαλύτερη συγγένεια και υψηλότερη ενέργεια δεσμού με τα μεταλλικά συγκριτικά με τη MKX.
- Η τροποποίηση της MKX με κιτρικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας (q_m) σε ποσοστό από 35% έως 82% ως προς τα ιόντα Pb, από 91% έως 682% σε ιόντα Zn και σε ποσοστό από 55% έως 311% σε ιόντα Ni.
- Η εκλεκτικότητα των δύο ειδών χαρτόμαζας ως προς τη δέσμευση των υπό εξέταση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά: Pb>Zn>Ni. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_m) των δύο ειδών χαρτόμαζας (MKX, ΧΤΧ) για την πρόσληψη μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά: ΧΤΧ 2N> ΧΤΧ 1N> ΧΤΧ 0.5 N> MKX.

Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στη MKX από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η MKX εμφανίζει μειωμένη προσροφητική ικανότητα q_m σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα σε ποσοστά 53% για τον Pb, 12% για το Ni και 13% για τον Zn.
- Η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων Zn, Ni και Pb στα δύο είδη χαρτόμαζας προβλέποντας πολυστρωματική προσρόφηση στην ετερογενή επιφάνεια της MKX.
- Οι τιμές της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) στα υγρά απόβλητα, που προσδιορίζονται από την εξίσωση του D-R, είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες στα υδατικά διαλύματα οι τιμές των οποίων υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση των μετάλλων στη MKX πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη MKX και τη ΧΤΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Στα αρχικά στάδια προσρόφησης (0–20 min) πραγματοποιείται γρήγορη πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων από τις χαρτόμαζες και ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση καταλήγοντας στην προσέγγιση της ισορροπίας.
- Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις κινητικής δείχνει ότι το μοντέλο δεύτερης τάξης περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων στη MKX και τη ΧΤΧ. Το γεγονός αυτό σε συνδιασμό με την ταχεία προσρόφηση των μετάλλων στις χαρτόμαζες, υποδηλώνουν ότι η χημική ρόφηση (chemisorption) παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των μετάλλων.
- Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης h_0 της ΧΤΧ είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της MKX λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων στην επιφάνειά της, ενώ η τιμή του ρυθμού προσρόφησης k_2 είναι μικρότερη λόγω των αλλαγών στη δομή της μετά τη χημική τροποποίηση με κιτρικό οξύ.
- Στις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, η τιμές των ρυθμών k_2 και h_0 είναι μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των χαμηλότερων συγκεντρώσεων, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι μεγαλύτερος.
- Ο Zn προσροφάται στη MKX και τη ΧΤΧ με μεγαλύτερο ρυθμό k_2 σε σχέση με το Ni, για όλες τις τιμές αρχικών συγκεντρώσεων.
- Ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης k_2 των μετάλλων στη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά: Ni (pH 6) > Zn (pH 6) > Pb (pH 6), η οποία είναι αντίθετη της σειράς των q_e για τα δύο είδη χαρτόμαζας.
- Η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ελέγχον στάδιο της διεργασίας προσρόφησης των μετάλλων στις MKX και ΧΤΧ. Ο ρυθμός της διάχυσης, στα δύο στάδια της διεργασίας, είναι μεγαλύτερος στη ΧΤΧ σε σχέση με τη MKX λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης της ΧΤΧ.
- Η επίδραση της διάχυσης μέσω του οριακού στρώματος στις χαρτόμαζες είναι μεγαλύτερη στις υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Οι τιμές πάχους του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τις ίνες της ΧΤΧ είναι υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες στη MKX. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το κιτρικό οξύ ακινητοποιείται στην επιφάνεια των τροποποιημένων ινών σχηματίζοντας εστερικούς δεσμούς με την κυτταρίνη οι οποίοι αν και ενισχύουν την προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας, ωστόσο δυσχεραίνουν τη διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια των ινών και στο εσωτερικό των πόρων τους.
- Το πάχος του οριακού στρώματος κατά την προσρόφηση του Pb στις χαρτόμαζες (MKX, ΧΤΧ) είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το Ni και τον Zn ακολουθώντας τη σειρά: Pb > Zn > Ni.

- Ο ρυθμός ενδοσωματιδιακής διάχυσης k_{id} , αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στις χαρτόμαζες.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στη MKX σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών απόβλητων αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Η MKX εμφανίζει μικρότερη προσροφητική ικανότητα ως προς τα μέταλλα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Η κινητική δεύτερης τάξης εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα στα υγρά απόβλητα. Ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης k_2 και ο ρυθμός στα αρχικά στάδια h_0 είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους στα υδατικά διαλύματα.
- Η διάχυση των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται σε δύο στάδια, οι ρυθμοί των οποίων είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους στα υδατικά διαλύματα για τα τρία μέταλλα.

Τα πειράματα εκρόφησης βαρέων μετάλλων από τη MKX σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα δείχνουν ότι:

- Η εκρόφηση εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύματος αναγέννησης, το είδος του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη MKX, την εκλεκτικότητα της MKX στο μέταλλο.
- Η χρήση χαμηλών συγκεντρώσεων οξέων HNO_3 , HCl και CA (0.05N) οδηγεί σε σημαντικά αποτελεσματικότερη εκρόφηση των μετάλλων (85-100%) που έχουν προσροφηθεί από τη MKX σε σχέση με τα άλατα KCl , $NaCl$. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη εκλεκτικότητα της κυτταρίνης ως προς τα πρωτόνια (H^+).
- Τα άλατα KCl , $NaCl$ παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση εκρόφησης ιόντων Ni και Pb συγκριτικά με τον Zn επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες εκροφήσεις 50-85%, 50-82% και 30-50% αντίστοιχα. Το διάλυμα KCl είναι πιο αποτελεσματικό μέσο εκρόφησης ιόντων Ni και Pb από το $NaCl$ δείχνοντας την υψηλή εκλεκτικότητα της MKX για το K^+ σε σχέση με το Na^+ .
- Η MKX αν και παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης ως προς τα ιόντα Zn και Ni ωστόσο, εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή απόδοση αναγέννησης εφαρμόζοντας ως μέσα εκρόφησης διαλύματα οξέων χαμηλών συγκεντρώσεων (0.1N). Η εφαρμογή συμπυκνωμένων διαλυμάτων (50 ml) οξέων χαμηλών συγκεντρώσεων οδηγεί σε υψηλά ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων από τη MKX κατά τη διάρκεια δέκα κύκλων ρόφησης-εκρόφησης χωρίς να προκαλεί μείωση στη προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα του εν λόγω μέσου προσρόφησης καθώς η δυνατότητα αναγέννησης της MKX επιτρέπει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή της στο ίδιο ρεύμα αποβλήτου για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn και Ni σε χαμηλότερα επίπεδα.
- Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης η συγκέντρωση των μετάλλων Zn , Pb και Ni που προσροφώνται στη MKX αυξάνεται, καθώς η χρήση των οξέων βελτιώνει την απόδοση της χαρτόμαζας ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων σε ποσοστά έως 32%, 8% και 7% αντίστοιχα.
- Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η απόδοση αναγέννησης της MKX για τα μέταλλα Pb και Zn παραμένει σχεδόν σταθερή με μικρές αυξομειώσεις. Αντίθετα, η απόδοση αναγέννησης της MKX που έχει προσροφήσει Ni παρουσιάζει μείωση σε ποσοστό έως 40% από τον έβδομο έως τον δέκατο κύκλο.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης και εκρόφησης μετάλλων στη/από τη ΜΚΧ σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Η εκρόφηση των μετάλλων Pb και Ni από τη ΜΚΧ είναι ταχύτερη διεργασία από την προσρόφηση καθώς η ισορροπία επέρχεται μέσα στα πρώτα 20-40 λεπτά. Αντίθετα, η προσρόφηση του Zn προσεγγίζει ταχύτερα την ισορροπία συγκριτικά με την εκρόφηση. Το μεγαλύτερο ποσοστό των μεταλλικών ιόντων (>70%) εκροφάται ακαριαία μέσα στα πρώτα τρία λεπτά, ενώ στο επόμενο λεπτό εκροφάται το υπόλοιπο 30% των ιόντων.
- Η εξίσωση δεύτερης τάξης στην εκρόφηση εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα εμφανίζοντας μικρότερο σφάλμα σε σχέση με την εξίσωση πρώτης τάξης.
- Η διάχυση των μεταλλικών ιόντων κατά την διεργασία της εκρόφησης πραγματοποιείται σε τρία στάδια σε αντίθεση με την προσρόφηση (δύο στάδια).

Η παρουσία ανταγωνιστικών μετάλλων επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης των προσροφητών ΜΚΧ και ΧΤΧ λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα:

- Η απόδοση των δύο ειδών χαρτόμαζας για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως στη μειωμένη προσρόφηση λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων για την πρόσληψη ενεργών θέσεων προσρόφησης.
- Σε πολυσυστατικά διαλύματα, στο μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων (20-200 mg/l), το Ni παρουσιάζει μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση από τη ΜΚΧ συγκριτικά με τα μονοσυστατικά διαλύματα σε ποσοστό 11-63%, ο Zn σε ποσοστό 18-48% ενώ ο Pb παρουσιάζει μείωση κατά 2-19%.
- Σημαντικά μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις μεταξύ του Pb και των μετάλλων Ni και Zn και στους δύο προσροφητές από πολυσυστατικά διαλύματα ίδιων αρχικών συγκεντρώσεων σε σχέση με τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η παρουσία τριών μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε ταχύτερο κορεσμό και πιθανή έμφραξη των ενεργών θέσεων προσρόφησης, με αποτέλεσμα η χαρτόμαζα (ΜΚΧ, ΧΤΧ) να παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα ιόντα Pb και σημαντικά μικρότερες απομακρύνσεις ως προς τα άλλα μέταλλα.
- Ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στη ΧΤΧ είναι μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στη ΜΚΧ. Αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης της ΧΤΧ λόγω της δημιουργίας εστερικών δεσμών μεταξύ των υδροξυλομάδων της κυτταρίνης και των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος.

Βιομηχανική εφαρμογή της χαρτόμαζας

Η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, προερχόμενη από μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας (θερμο-μηχανική χαρτόμαζα) αποτελεί ένα αποδοτικό μέσο προσρόφησης βαρέων μετάλλων χαμηλών αρχικών συγκεντρώσεων. Ωστόσο, η επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην χημική τροποποίηση, λόγω της υψηλής της συγγένειας σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για το χαρτί καθώς παρέχει τη δυνατότητα σε αυτό να αποκτήσει ιδιαίτερα υψηλή προσροφητική ικανότητα ως προς τα

βαρέα μέταλλα. Επιπλέον, το γεγονός ότι η χημική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τις ιδιότητες της κυτταρίνης και συνεπώς του χαρτιού (π.χ. υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα, ελαστικότητα, η προσροφητική ή ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η θερμική αντίσταση και η αντίσταση σε μικροβιολογικές επιθέσεις) χρησιμοποιώντας μη τοξικά χημικά μέσα καθιστά το χαρτί ένα ανταγωνιστικό εναλλακτικό μέσο προσρόφησης βαρέων μετάλλων.

Το χαρτί, ως ένα ανανεώσιμο υλικό, λόγω της κυτταρινούχας σύστασής του μπορεί να υιοθετηθεί από βιομηχανίες που απαιτούν αποτελεσματική προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων στοχεύοντας σε περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων μέσω, πριν την απόρριψη αυτών στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων ή την περαιτέρω βιολογική επεξεργασία τους. Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή κατανάλωση νερού στις χαρτοβιομηχανίες (15-20 m³/tn προϊόντος, ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες και το βαθμό καθετοποίησης της βιομηχανίας) και το γεγονός ότι το απαιτούμενο για την παραγωγή νερό στην ελληνική χαρτοβιομηχανία εξασφαλίζεται από δίκτυα υδροδότησης ή από ιδιωτικές γεωτρήσεις, τα ανεπεξέργαστα ρεύματα χαμηλών συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα θα μπορούσαν να επεξεργαστούν με προϊόντα-παραπροϊόντα χαρτιού των διεργασιών παραγωγής οδηγώντας σε μείωση της κατανάλωσης. Σε αυτά περιλαμβάνονται ο χαρτοπολτός, τα ξακρίδια και τα ελαττωματικά χαρτιά που προέκυψαν στο πλαίσιο της αστοχίας μίας διεργασίας.

Καινοτομία

Τα βασικότερα σημεία καινοτομίας της παρούσας έρευνας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Το τυπωμένο χαρτί εφημερίδας (παλαιόχαρτο) το οποίο συνιστά κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων, αποτέλεσε την πρώτη ύλη για την παρασκευή ενός αποδοτικού και χαμηλού κόστους προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα.
- Η προετοιμασία του μέσου προσρόφησης συμπεριέλαβε απλές μηχανικές και χημικές διεργασίες επεξεργασίας του χαρτιού εφημερίδας στοχεύοντας στην ελαχιστοποίηση της χρήσης χημικών αντιδραστηρίων και συνεπώς του συνολικού κόστους εφαρμογής του μέσου προσρόφησης.
- Πραγματοποιήθηκε ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσης της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας (ΜΚΧ) σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υγρά απόβλητα, υδατικά διαλύματα) καθώς και σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκε εξέταση της δυνατότητας αναγέννησης της επιβαρυμένης με βαρέα μέταλλα μηχανικής χαρτόμαζας και η απόδοσή της σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης.
- Πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση της μηχανικής χαρτόμαζας χρησιμοποιώντας το χαμηλής τοξικότητας πολυκαρβοξυλικό οξύ, κιτρικό οξύ. Ο μηχανισμός τροποποίησης (εστεροποίηση) οδήγησε σε ιδιαίτερα σημαντική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του χαρτιού εφημερίδας.
- Πραγματοποιήθηκε σύγκριση και ολοκληρωμένη αποτίμηση των δύο ειδών χαρτόμαζας που παρασκευάστηκαν (ΜΚΧ: Μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, ΧΤΧ: Χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα).

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η σύσταση της μη απομελανωμένης μηχανικής χαρτόμαζας ως προς τα περιεχόμενα στις ίνες μελάνια, φαίνεται ότι δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση προσρόφησης των μετάλλων Pb, Zn και Ni. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων των δύο ειδών χαρτόμαζας, μηχανικά και χημικά τροποποιημένων, καθώς και οι παράμετροι των επεξεργασμένων υδατικών διαλυμάτων μετάλλων (χρώμα, COD) με τα εν λόγω υλικά, αποδεικνύουν ότι είναι δυνατή η εφαρμογή τους ως μέσα προσρόφησης μετάλλων σε υγρά απόβλητα (αστικά/βιομηχανικά). Παρ'όλα αυτά, δεν ενδείκνυται η εφαρμογή τους για την επεξεργασία νερού επιβαρυσμένου με βαρέα μέταλλα, το οποίο ακολούθως να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες ή γεωργικές εφαρμογές (π.χ. άρδευση).

Για το λόγο αυτό, σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η επεξεργασία της μηχανικής χαρτόμαζας με κατάλληλη χρήση χημικών μέσων (π.χ. φορμαλδεΐδη, καυστικό νάτριο, νερό υψηλής θερμοκρασίας) ή με χημική οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+}). Βασικό στόχο της περαιτέρω κατεργασίας της χαρτόμαζας αποτελεί η απομάκρυνση των διαλυτών οργανικών ενώσεων/εκχυλίσμων συστατικών των κυτταρινούχων ινών τα οποία προκαλούν αύξηση των παραμέτρων COD, TOC και χρώματος στο νερό. Παράλληλα, η επεξεργασία αυτή δύναται να συμβάλλει σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της μηχανικής χαρτόμαζας ενισχύοντας την βιωσιμότητα και την ανταγωνιστικότητα της διεργασίας.

Η μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα μετά τη χρήση της ως μέσο προσρόφησης ιόντων Pb είναι επιβαρυσμένη με σημαντικές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων. Ωστόσο, παρότι η χαρτόμαζα παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ικανοποιητικό αριθμό διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η τελική της διάθεση στο έδαφος πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα περιβαλλοντικά κριτήρια-όρια που έχουν θεσπιστεί. Προς αυτή την κατεύθυνση ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η διερεύνηση της επαναχρησιμοποίησης της μηχανικά κατεργασμένης και της χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας που έχουν επιβαρυνθεί με βαρέα μέταλλα (π.χ. Pb, Zn) για την προσρόφηση τοξικών ρυπαντών όπως ο υδράργυρος και το αρσενικό. Το τελευταίο θα συμβάλλει σε αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας των μέσων προσρόφησης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R. and Meikap, B. C. (2009). Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chem. Eng. J.* 149, 249-262.
- Aksu, Z., Tatli, A. I. and Tunç, O. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chem. Eng. J.* 142, 23-39.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour. Technol.* 88, 143–152.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. and Walker, G.M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Res.* 40, 2645-2658.
- Alyüz, B. and Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange, *J. Hazard. Mater.* 167, 482-488.
- Ansari, M. I., Masood, F. and Malik, A. (2011). Bacterial Biosorption: A Technique for Remediation of Heavy Metals in Microbes and Microbial Technology. in: I. Ahmad, F. Ahmad and J. Pichtel (Ed.), *Agricultural and Environmental Applications 1st Ed.*, Chapter 12.
- Antoniadis, V. Tsadilas, C. D. and Ashworth, D. J. (2007). Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil, *Chemosphere* 68 (3), 489-494.
- APHA, AWWA and WEF, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., American Publish Health Association, Washington, DC.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 141, 77-85.
- Baer, F. E. (1954). *J. Ag. Food Chem.*, 2: 244.
- Baes, A. U., Umali, S. J. P. and Mercado, R. L. (1996). Ion exchange and adsorption of some heavy metals in a modified coconut coir cation exchanger. *Water Sci. Technol.* 34 (11), 193–200.
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E. (1976). *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, New York.
- Baraket, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂ - solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 291 345–352.
- Beaudry, A. R. (1994). *Tappi Proceedings Pulping Conference*, 1245.
- Beazley, K. (1991). Mineral Fillers in Paper, *The Paper Conservator* 15, 17-27.
- Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Mendosa-Barron, J. and Diaz-Flores, P. E. (2006). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 966–973.
- Bhardwaj, N. K. and Nguyen, K. L. (2005). Charge aspects of hydrogen peroxide bleached deinked pulps, *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.* 262 (1–3), 232–237.
- Bhardwaj, N. K., Hoang, V. and Nguyen, K. L. (2007). A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres, *Bioresour Technol.* 98 (8), 1647–1654.

- Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N. and Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solutions using different adsorbents. *Chem. Eng. J.* 123, 43–51.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd Ed., Academic Press, California.
- Biermann, C. J. (2002). Paper, *AccessScience@McGraw-Hill*, (<http://www.accessscience.com>).
- Borchardt, J. K. (2006). Recycling, Paper. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (online version), John Wiley & Sons, Inc.
- Buchanan, M. A. (1975). Extraneous components of wood, in: B.L. Browning (Ed.), *The Chemistry of Wood*, Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, pp. 314-367.
- Bunting, J. W. and Thong, K. M. (1970). Stability constants for some 1:1 metal carboxylate complexes, *Can. J. Chem.* 48, 1654-1656.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Martin, C., Rousselot, O. and Mouchel, J.-M. (2006). Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages, *Chemosphere* 65, 2419-2426.
- Caractere (1991). *Inks under the microscope*, 307 (23), pp. 50-2.
- Cayllahua, J. E. B., Carvalho, R. J. and Torem, M. L. (2009). Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel(II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*, *Miner. Eng.* 22, 1318–1325.
- CEPI (2010). *Key Statistics 2010 European Pulp and Paper Industry*, Confederation of European Paper Industries, Brussels.
- Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Gupta, K. K., Singh, M., Chaturvedi, H. T. and Maity, S. (2007). Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, *Bioresour. Technol.* 98, 3136–3141.
- Chakravarty, S., Pimple, S., Chaturvedi, H. T. and Singh, S. (2008). Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 159, 396-403.
- Chandraghatgi, R. and Englezos, P. (2008). Sequestering of heavy metal ions from aqueous solutions using a lignocellulosic material, *Int. J. Environ. Pollut.* 32 509-518.
- Chen, H. M. (1996). *Heavy Metal Pollution in Sol-Plant System*, Science Press, Beijing.
- Chen, J. P., Wu, S. and Chong, K. (2003). Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon* 41, 1979-1986.
- Chen, M., Li, X.-M., Yang, Q., Z, G.-M., Zhang, Y., Liao, D.-X., Liu, J.-J., Hu, J. M. and Guo, L. (2008). Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *J. Hazard. Mater.* 160, 324–329.
- Chen, J. P., Wu, S. and Chong, K. (2003). Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon* 41, 1979-1986.
- Daniel, F., Flieder, F., Leclerc, F. (1990). The Effects of Pollution on Deacidified Paper, *Restaurator* 11 (3), 179-207.

- Daniels, V. (1986). A Study of the Crystallinity of Paper Before and After Conservation, *The Paper Conservator* 10, 70-72.
- DaRocha, M. and DiPiazza, J. et al. (1995). Analyzing for CONEG heavy metal in printing inks, *American Ink Maker*, 73 (4).
- Dastjerdi, V. M., Shanbezade, S. and Zahabsaniei, A. (2003). Investigation of heavy metal concentration of Gavkhooni wetland and their ecological effects. Proceeding of 6th national congress on environmental health. yazd, Iran Publication of Mazandaran University of Medical Sciences.
- Davis, T. A., Volesky, B. and Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.* 37, 4311-4330.
- Dean, J. G. and Bosqui F. L. (1972). Removing metals from wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 6 (6), 518-522.
- De Feber, M., Havermans, J., Cornelissen, E. (1998). The Positive Effects of Air Purification in the Dutch State Archives Part 1: Experimental Set up and Air Quality, *Restaurator* 19 (4), 212-222.
- Demirbas, E., Kobya, M., Oncel, S. and Sencan, S. (2002). Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresource Technology* 84 (3), 291–293.
- Denizli, A., Özkan, G. and Arica, M. Y. (2000). Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Hg(II) from aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 81.
- Depci, T. Kul, A. R. and Önal, Y. (2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chem. Eng. J.* 200–202, 224-236.
- Deshkara A. M., Bokade S. S. and Dara S. S. (1990). Modified *Hardwickia binata* bark for adsorption of mercury(II) from water, *Water Res.* 24(8), 1011–1016.
- Dick, R. H. and Andrews, D. H. (1965). *Pulp Paper Mag. Can.* 66 (3): T201.
- Dimirkou, A. (2007). Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, *Water Res.* 41, 2763–2773.
- Douglas, P. and Tucker, P. (2001). *Newspapers, Metals and the Environment: A Technical Monograph* (Newspaper Industry Environmental Technology Initiative), University of Paisley, Paisley, Scotland.
- Doula, M. K. and Dimirkou, A. (2008). Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples, *J. Hazard. Mater.* 151, 738-745.
- Dubin, M. M. and Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* 1, 875.
- Duffus, J. H. (2002). Heavy metals-a meaningless term?, *Pure Appl. Chem.* 74, 793-807.
- Emsley, A. M. and Stevens, G. C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose, *Cellulose* 1, 26-56.
- ERCP (2012). *Paper Recycling, Monitoring report 2011*. European Recovered Paper Council.

- Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 309-314.
- Eren, E., Afsin, B. and Onal, Y. (2009). Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *J. Hazard. Mater.* 161, 677-685.
- Esposito, A., Panganelli, F. and Vegliò, F. (2002). pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems, *Chem. Eng. Sci.* 57, 307–313.
- European Council (1999). Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, OJ L 182 of 16.07.1999. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0031:EN:NOT>
- European Parliament and the Council (2008). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, OJ L312/3-30 of 22.11.2008. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0003:EN:PDF>
- Eurostat (2013). Packaging waste statistics. European Commission. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο:
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Packaging_waste_statistics
- Farrar, J. and Neale, S.M (1952). The distribution of ions between cellulose and solutions of electrolytes, *J. Coll. Sci.* 7, 186-195.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Ferro-Garcia, M. A. Rivera-Utrilla, J., Ropdriguez-Gordillio, J. and Bautista-Toledo, I. (1988). Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon* 26, 363-373.
- Fourest, E. and Volesky, B. (1996). Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environ. Sci. Technol.* 30, 277-282.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die adsorption in losungen, *J. Phys. Chem.* 57, 385-470.
- Freundlich, H. M. F. (1926). Adsorption. *J. Phys. Chem.* 7, 57–64.
- Fuks, L. Filipiuk, D. and Majdan, M. (2006). Transition metal complexes with alginate biosorbent, *J. Mol. Struct.* 792, 104-109.
- Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G. and Thauront, J. (1997). Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Met. Metall. Trans. B* 28, 13-23.
- Gadd, G. M., White, C. and De Rome, L. (1988). Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. in: P. R. Norri and D. P. Kelly (Eds.), *Biohydrometallurgy*, A. Rowe, Chippenham, Wilts, UK.
- Ganji, M., Khosravi, M. and Rakhshaei, R. (2005). Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculides* with H₂O₂/MgCl₂, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 1 (4), 265-271.
- Gedik, K. and Imamoglu, I. (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration, *J. Hazard. Mater.* 155, 385-392.

- Gérente, C., Couespel P. du M., Andrès, Y., Thibault J.-F. Cloirec, Pierre (2000). Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach, *Reactive and Functional Polym.*, 46 (2), 135-144,
- Gloaguen, V. and Morvan, H. (1997). Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks, *J. Environ. Sci. Health* 32, 901-912.
- Gong, R., Ding, Y., Lui, H., Chem, Q., Liu, Z., 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirula maxima biomass, *Chemosphere* 58, 125–130.
- Grignon, J. and Scallan, A. M. (1980). Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 2829-2843.
- Grund, N. (1994). Ecological parameters in pigment printing, *Melliand Textilber/Melliand English* 75 (7-8), 157-9.
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (1), 43–74.
- Guo, X., Zhang, S. and Shan, X. (2008). Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.* 151, 134-142.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2006). Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.* 295, 21-32.
- Hamm, U., Geller, A. and Gottsching, L. (1986). Heavy metals in wood, virgin pulps, waste paper and paper (in German), *Das Papier* 40 (10A), 37-46.
- Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *J. Environ. Manage.* 84, 419–426.
- Hameed, B. H. (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 16, 939-944..
- Hasany, S. M. and Chaudhary, M. H. (1996). Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Appl. Rad. Isot.* 47, 467-471.
- Hashim, M. A., Tan, H. N., Chu, K. H. (2000). Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption, *Sep. Purif. Technol.* 19, 39-42.
- Helfferrich, F., (1995). *Ion Exchange*, Dover Publications, New York.
- Holik, H. (2006). *Handbook of Paper and Board*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *J. Environ. Sci. Health B: Process Saf. Environ. Protect.* 76, 183-191.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Sorption of lead(II) ions on peat, *Water Res.* 33, 578–584.
- Ho, Y. S., Porter, J. F. and McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 14, 1–33.
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59, 171-177.

- Huang, C. Chung, Y. C. and Liou M. R. (1996). Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer, *J. Hazard. Mater.* 45, 265-277.
- Hubbe, M. A. (2005). Paper. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (online version), John Wiley & Sons, Inc.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A. and Jung T. M. (2007). Consequences of the nanoporosity of cellulosic fibers on their streaming potential and their interactions with cationic polyelectrolytes, *Cellulose* 14, 655-671.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Inglezakis, V. J. and Poulopoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, UK.
- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) (2001). *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. European Commission.
- Iriarte, A., Gabarrell, X. and Rieradevall, J. (2009). LCA of Selective Waste Collection Systems in Dense Urban Areas, *Waste Manag.* 29 (2), 903-914.
- Kalavathy, M. H. Karthikeyan, T. Rajgopal and S. Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.* 292, 354-362.
- Kamel, S., Hassan, E. M., El-Sakhawy, M. (2006). Preparation and application of acrylonitrile-grafted cyanoethyl cellulose for the removal of copper(II) ions, *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 329-334.
- Kaneko, K. (1994). Determination of pore size and pore size distribution, *Adsorbents and catalysts, J. Membr. Sci.* 96, 59-89.
- Kannan, N. and Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes Pigments* 51, 25-40.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A. and Samara, C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere* 53, 1201-1210.
- Katz, S., Beatson, R. and Scallon, A. (1984). The determination of strong and weak acid groups in sulfite pulps, *Svensk Papperstidn.* 87 (6), R48-R53.
- King, W. G., Rodriguez, J. M. and Wal, C. M. (1947). Losses of Trace Concentrations of Cadmium from Aqueous Solution during Storage in Glass Containers, Department of Chemistry, University of Idaho, Loscow, Idaho 83843, *J. Anal. Chem.* 46 (6).
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. and Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods*, ed. Wiley - VCH.
- Klemm, D., Schmauder, H. P., Heinze, T. (2002). Cellulose. In: De Baets, S., Vandamme, E. J., Steinbuchel, A. (Ed.), *Polysaccharides II. Polysaccharides from Eukaryotes*, vol. 6. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 275-320.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. F., Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie Inter. Ed.* 44, 3358-3393.

- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96, 1518-1521.
- Krassig, H. and Kitchen, W. (1961). Factors Influencing Tensile Properties of Cellulose Fibers, *J. Polym. Sci.* 51, 123-172.
- Kratochvil, D., Volesky, B. and Demopoulos, G. (1997). Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column, *Water Res.* 31 (9), 2327–2339.
- Kratochvil, D. and Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech* 16, 291–300.
- Lackovic, K., Angove, M. J., Wells, J. D. and Johnson, B. B. (2004). Modelling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid, *J. Colloid Interface Sci.* 269, 37-45.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* 24, 1-39.
- Lai, C. L. and Lin, S. H. (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng.* 95 (1), 205-211.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., B. De Gennaro, M. De Gennaro and Colella, C. (2000). NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 337-343.
- Laszlo, L. A and Dintzis, F. R. (1994). Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability, *J. Applied Polymer Sci.* 52, 521-528.
- Lau, P. S., Lee, H. Y., Tsang, N. F., Yam, N. F., Wong, Y. S. (1999). Effect of metal interference, pH and temperature on Cu and Ni biosorption by *Chlorella vulgaris* and *Chlorella miniata*, *Environ. Technol.* 20, 953–978.
- Lee, B. G., Rowell, R. M. (2004). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using lignocellulosic fibers. *J. Nat. Fibers* 1 (1), 97–108.
- Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J. and Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochem. Eng. J.* 44, 19–41.
- Lin, C. Y. and Yang, D. H. (2002). Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37, 1509–1522.
- Liu, H., Yang, F., Zheng, Y., Kang, J., Qu, J. and Chen, J. P. (2011). Improvement of metal adsorption onto chitosan/Sargassum sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology, *Water Res.* 45, 145-154.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M. and Zhou, J. (2007). Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *J. Hazard. Mater.* 141, 163-167.
- Low, K. S., Lee, C. K. and Mak S. M. (2004). Sorption of copper and lead by citric acid modified wood, *Wood Sci. Technol.* 38, 629-640.
- Lu S. G. and Xu Q. F. (2009). Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China, *Environ. Geol.* 57, 685-693.

- Lv, L. Por, H. M. Su, F. B. and Zhao, X. S. (2005). Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions on microporous titanosilicate ETS-10, *J. Colloid Interface Sci.* 287, 178-184.
- Malik, U. R., Hasany, S. M. and Subhani, M. S. (2005). Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, *Talanta* 66, 166-173.
- Marchetti, M., Clement, A., Loubinoux, B., Gerardin, P. (2000). Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains, *J. Wood Sci.* 46, 331–333.
- Marshall, W. E., Johns, M. M. (1996). Agricultural by-products as metal adsorbents sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *J. Chem. Tech. Biot.* 66, 192–198.
- Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, Johns, M. M. and Toles, C. A (1999). Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresour. Technol.* 69, 263-268.
- Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E. and Toles, C. A. (2000). Metal Ion Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid: A Comparative Study, *Environ. Technol.* 21 (6), 601-607.
- Masri, M. S., Reuter, F. W. and Friedman, M. (1974). Binding of metal cations by natural substances, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 675-681.
- Masters, G. M. and Ela, W. P. (2008). Introduction to Environmental Engineering and Science, 3rd Ed., Prentice Hall, Pearson Education Inc, pp. 2-5.
- Mathews J., Gustafson, R. and Hodgson, K. (2004). A method to determine the charge demand of single pulp fibers, *Nord Pulp Pap. Res J.* 19 (4), 453–459.
- McBride, M. B. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils, *Adv. Soil Sci.* 10, 1-56.
- McCrary, E. (1996). Effect of metals on paper: a literature review, *Alkaline Paper Adv.* 9 (1), 8-9.
- McDowall, D. J., Gupta, B. S., Stannett, V.T. (1984). Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation, *Progress in Polym. Sci.* 10 (1), 1–50.
- McKay, G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, CRC Press, Tokyo.
- McSweeney, J. D., Rowell, R. M. and Min, S-H. (2006). Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion, *J. Nat. Fibers* 3, 43-58.
- Mendéz, A., Barriga, S., Fidalgo, J. M. and Gascó, G. (2009). Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water, *J. Hazard. Mater.* 165 (1–3), 736-743.
- Metcalf and Eddy, (2003). Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse, 4th Ed., McGraw-Hill, London; NewYork.
- Michalowski, R. (1993). *Tappi*, 76 (7): 265.
- Minceva, M. Fajgar, R. Markovska, L. and Meshko, V. (2008). Comparative study of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} Removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption, *Sep. Sci. Technol.* 43 2117-2143.

Ministry of Environment, Energy and Climate Change (OG 24/A/13.2.2012)/ [Greek title: Νόμος 4042/2012 – Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΦΕΚ 24/A/13/2/2012)]. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=7Z1up05Xrto%3d&tabid=777&language=el-GR>

Miretzky, P., Muñoz, C. and Carillo-Chavez, A. (2010). Cd(II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies, *Bioresour. Technol.* 101, 2637-2642.

Mohan, D. and Singh, K. P. (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agriculture waste, *Water Resour.* 36, 2304-2318.

Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006). Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin - a biosorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 297, 489-504.

Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A and Rand-elovic, M. (2011). Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination* 276, 53-59.

Moussavi, G. and Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis, *J. Hazard. Mater.* 183 (1-3), 724-730.

Nakajima, A. And Sakaguchi, T. (1990). Recovery and removal of uranium by using plant wastes, *Biomass* 21, 55-63.

Nelson, R. (1961). The use of holocellulose to study cellulose supramolecular structure, *J. Polym. Sci.* 51, 27-58.

Ngabe, B., Bidleman, T. F. and Scott, G. I. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina, *Sci, Total Environ.* 255, 1-9.

Noble, R. D. and Terry, P. A. (2004). *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*, Cambridge University Press, UK.

Nouri, L., Ghodbane, I., Hamdaoui, O. and Chiha, M. (2007). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 149, 115-125.

Nye, J. W. (1992). An investigation of the impact of very high concentrations of cations on pulp brightening with sodium hydrosulphite, Part 1: Effect on bleach response, *Pulping Conference*, 1-5 November, Boston, MA, Book 3, pp. 891-7.

Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H. and Youk, J. H. (2005). Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 340, 2376-2391.

Oliver, B. G. and Cosgrove, E. G. (1974). The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatmentplant, *Water Res.* 8, 869-874.

- Ott, E., Spurlin, H. M. and Grafflin M. W. (1954). Cellulose and Cellulose Derivatives, 2nd Ed., Part 1., pp. 15-24, Interscience Publishers Inc., New York, U.S.A.
- Ouki, S. K. and Kavannagh, M. (1999). Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water Sci. Technol.* 39 (10–11), 115-122.
- Parida, K. M., Satapathy, P. K. And Das, N. N., (1996). Studies on Indian Ocean Manganese Nodules: IV. Adsorption of Some Bivalent Heavy Metal Ions onto Ferromanganese Nodules. *J. Coll. Interf. Sci.* 181, 456–462.
- Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15, 86-102.
- Patt, R. et al. (2000). Paper and Pulp, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online version), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Patt, R., Kordsachia, O. and Süttinger R. (2011). Pulp, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online version), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- Pehlivan, E., Altun T., Cetin, S. and Bhanger M. I. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *J. Hazard. Mater.* 167, 1203–1208.
- Pehlivan, E. and Arslan, G. (2007). Removal of metal ions using lignite in aqueous solution low cost biosorbents, *Fuel Process. Technol.* 88, 99-106.
- Peric, J., Trgo, M. and Medvidovic, N. V. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites: a comparison of adsorption isotherms, *Water Res.* 38, 1893-1899.
- Phillips, I. R., Lamb, D. T., Warker, D. W. and Burton, E. D. (2004). Effect of pH and salinity on copper, lead, and zinc sorption rates in sediments from Moreton bay, Australia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 1041-1048.
- Poots V. J. P., McKay, G., Healy J. J. (1978). Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent, *Water Pollut. Control* 50, 926-935.
- Quek, S. Y., Wase, D. A. J. and Forster, C. F. (1998). The use of Sago Waste for the Sorption of lead and Copper, *Water SA* 24 (3), 251-256.
- Rafatullah, M. Sulaiman, O. Hashim R., Ahmad, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.* 170, 969-977.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T. and Ueda, K. (2007). Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite, *Sep. Purifi. Technol.* 56 (1), 90-100.
- Randall, J. M., Bermann, R. L., Garrett V. and Waiss A. C. (1974). Use of bark to remove heavy metal ions from waste solution, *Forest Product Journal*, 24 (9), 80-84.
- Räsänen, E. (2003). Modelling ion exchange and flow in pulp suspensions, Espoo 2003. VTT Publications 495, pp. 20-23.
- Read, D. W.; Eade, B. D.; Slingsby, N. R. (1969). *Pulp Paper Mag. Can.*, 70 (7): T296.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Cloirec, P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36, 67–73.

- Rios, J. V., Bess-Oberto, L., Tiemann, K. J., Gardea-Torresdey, J. L. (1999). Investigation of metal ion binding by agricultural by-products. In: Proceedings of the 1999 conference on hazardous waste research, St. Louis, pp. 121–130.
- Rowell, R. M. (2006). ECOWOOD 2006-2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products, Fernando Pessoa University, Oporto, Portugal.
- Rudie, A. W., Ball, A. and Patel, N. (2006). Ion Exchange of H⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, and Ba²⁺, on Wood Pulp Journal of Wood Chemistry and Technology 26, 259-272.
- Ruthven, D. M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York.
- Saha, U. K., Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2002). Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes, Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 117-128.
- Scallan, A. M., Grignon, J. (1979). The effect of cations on pulp and paper properties, Svensk Papperstidn. 82 (2), 40-47.
- Sciban M., Klasnja, M., Skrbic, B. (2006). Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, Wood Sci. Technol. 40, 217–227.
- Segal, L., Creeley, J. J., Matrin, A. E., Jr, Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, Textile Res. J. 29, 786-794.
- Seki, K., Saito, N. and Aoyama, M. (1997). Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks, Wood Sci. Technol. 31, 441–447.
- SenGupta, A. K. (2002). Environmental Separation of Heavy Metals, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 1-3.
- Shah, B. A., Shah, A. V. and Singh, R. R. (2009). Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material, Int. J. Environ. Sci. Technol. 6, 77-90.
- Shukla, S. R. and Pai, R. S. (2005a). Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibers, Bioresource Technol. 96 (13), 1430-1438.
- Shukla, S. R. and Pai R. S. (2005b). Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, Sep. Purif. Technol. 43 (1), 1-8.
- Shukla, S. R., Pai, R. S. and Shendarkar, A. D. (2006). Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibre, Sep. Purif. Technol. 47 (3), 141-147.
- Simon, P. J., Giesson, B. C. and Copeland, T. R. (1997). Categorization of papers by trace metal content using atomic absorption spectrometric and pattern recognition techniques, Anal. Chem. 49 (14), 2285-8.
- Sionkowska, A., Kaczmarek, H., Vicini, S., Pedemonte, E., Wisniewski, M., 2002. The influence of camphorquinone on the photochemical stability of cellulose, Polym. Degrad. and Stab. 78 (1), 175-182.
- Sistach Anguera, M. C. (1996), Structure of Paper Fibres in Ancient Manuscripts: Acidic Decomposition and Deacidification, Restaurator 17 (2), 117-129.
- Sixta, H. (2006). Handbook of Pulp. Part I. Chemical Pulping, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Soo-Hong, M., Park, J. K. (2003). Mechanism of cadmium ion removal by base treated juniper fiber. In: IAWPS2003 proceedings, vol. 1, April 21–24, Daejeon, Korea, pp. 607-614.
- Sorme, L. and Lagerkvist, R., (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Sci. Total Environ.* 298, 131-145.
- Steinbrecht, K. and Bandermann, F. (1989). *Macromol. Chem.* 190, 2183-2191.
- Steinhauser, G. and Bichler M. (2008). Adsorption of ions onto high silica volcanic glass, *Appl. Radiat Isot.* 66 (1), 1-8.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1996). *Aquatic Chemistry*, third ed. Wiley, New York. pp. 283-287, 301-304, 581-586.
- Suflet, D. M., Chitanu, G. C. and Popa V. I. (2006). Phosphorylation of polysaccharides: new results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose, *React. Funct. Polym.* 66, 1240-1249.
- Sugiyama, S., Kanda, Y., Ishizuka, H. and Sotowa, K.-I. (2008). Removal and regeneration of aqueous divalent cations by boehmite, *J. Colloid Interface Sci.* 320, 535–539.
- Sundberg, A., Pranovich, A. and Holmbom, B. (2000). Distribution of Anionic Groups in TMP Suspensions, *J. Wood Chem. Technol.* 20 (1), pp. 71-92.
- Susilo, R., Chandraghatgi, R., Li, X.-S. and Englezos, P. (2005). Iron manganese and copper equilibrium with wood fibers in aqueous suspensions, *Can. J. Chem. Eng.* 83, 537-547.
- Sze, M. F. F. and McKay, G. (2010). An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal, *Environ. Pollut.* 158, 1669-1674.
- Tangaromsuk, J., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S. (2002). Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass, *Bioresour. Technol.* 85, 103-105.
- Trask-Morrell, B. J., Kottes-Andrews B. A. and Graves, E. E. (1991). Catalyst Effects Found in Thermal and Mass Spectrometric Analyses of Polycarboxylic Acids Used as Durable Press Reactants for Cotton, *J. Appl. Polym. Sci.* 43: 1717-1726.
- Tucker, P., Douglas, P., Durrant, A. and Hursthouse, A. S. (2000). Heavy metal content of newspapers: longitudinal trends, *Environ. Manage. Health* 11 (1), 47-66.
- United Nations (2011). Sustainable Development, Chapter IV: Waste Management, National Report Greece.
- Vásquez, T. G. P., Botero, A. E. C., de Mesquita, L. M. S. and Torem, M. L. (2007). Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain, *Minerals Eng.* 20, 939-944.
- Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A. and Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind. Crop. Products* 43, 200-206.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. and Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalk wastes. *Water Research* 38 (4), 992-1002.
- Viraraghvan, T. and Dronamraju, M. M., (1993). Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat, *J. Environ. Sci. Health A: Environ. Sci. Eng.* 28, 1261-1276.

- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K. and Velan, M., (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 133, 304-308.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Advances* 26, 266-291. Volesky, B. (2007). Biosorption and me, *Water Res.* 41, 4017-4029.
- Volesky, B. and Holan Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250.
- Wafwoyo W., Chung W. S., Marshall W. E. (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1117-1121.
- Wahab, M. A., Jellali, S. and Jedidi, N. (2010). Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling, *Bioresour. Technol.* 101, 5070-5075.
- Waiss, A., C., Wiley, M. E., Kuhnle, L. A., Potter, A. L. and McCready, R. M. (1973). Adsorption of mercuric cation by tannins in agricultural residues, *J. Env. Quality* 2, 396-371.
- Walter, K., Paulsson, M. and Wackerberg, E. (2009). Energy efficient refining of Black spruce TMP by using acid hydrogen peroxide: Part 2. Washing, chelating and bleaching studies, *Nordic Pulp & Paper Res. J.* 24(3), 266-272.
- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24, 427-451.
- Wang, X.-S. and Sun, C. (2007). Removal of copper(II) ions from aqueous solutions using Na-mordenite, *Sep. Sci. Technol.* 42, 1215-1230.
- Wang, X. S. and Li, Z. Z. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by newspapers, *Desalination* 249, 175-181.
- Weber, W. J. and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31-60.
- Whitmore, P. M., Bogaard, J. (1994). Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper, *Restaurator* 15 (1), 26-45.
- Wilson, K. (1966). Determination of the carboxyl groups in cellulose, *Svensk Papperstidn.* 69 (11), 386-390.
- Wing, R. E. (1996a). Starch citrate: preparation and ion exchange properties, *Starch/Stärke* 48 (7/8), 275-279.
- Wing, R. E. (1996b). Corn fiber citrate: preparation and ion exchange properties, *Ind. Crops Prods.* 5, 301-305.
- Wing, R. E. (1997). Cellulosic citrates: preparation and ion exchange properties, *J. Polym. Mater.* 14, 303-309.
- Wu, X., Zhao, F., Chen, M., Zhang, Y., Zhao, C. and Zhou, H. (2008). Factors affecting the adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solution onto vermiculite, *Adsorption Sci. Technol.* 26, 145-155.
- Xu, Y. H. and Zhao, D. Y. (2005). Removal of copper from contaminated soil by use of poly(amidoamine) dendrimers, *Environ. Sci. Technol.* 39, 2369-2375.
- Yang, C. Q. and Xu, Y. (1998). Paper Wet Performance and Ester Crosslinking of Wood Pulp Cellulose by Polycarboxylic acids, *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 649-658.

- Yang, J. and Volesky, B. (1999). Modeling the uranium-proton ion exchange in biosorption, *Environ. Sci. Technol.* 33, 4079–4085.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y. and Guzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research* 37 (4), 948-952.
- Yuan, S., Xi, Z., Jiang, Y., Wan, J., Wu, C., Zheng, Z. and Lu, X. (2007). Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids, *Chemosphere* 68, 1289–1297.
- Yusof, A. M., Keat, L. K., Ibrahim, Z. Majid, Z. A. Nizam, N. A. (2010). Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite, *J. Hazard. Mater.* 174, 380-385.
- Zacaria, R. (2002). Adsorption of several metal ions onto low-cost biosorbents: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2067-2073.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. and Chen, C. (1998). Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, *Water Res.* 32 (5), 1437–1444.
- Zhang, M. (2011). Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost, *Chem. Eng. J.* 172, 361-368.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J. and Guo, S. (2004). Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution, *Water Res.* 38, 2643–2650.
- Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 909-977.
- Ziolko, D., Martin, O. V., Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2011). An evaluation of metal removal during wastewater treatment: The potential to achieve more stringent final effluent standards, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 733-769.
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L. Norulakmal, N. H. and Sharifah N. S. (2006). Comparative studies of *Oryza sativa* L. husk and chitosan as lead adsorbent, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1324-1327.

Ελληνική βιβλιογραφία

Μαυρόπουλος Α. (2007). Η Μηχανική Βιολογική Επεξεργασία και ο ρόλος της στην Ολοκληρωμένη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Ημερίδα ΕΕΔΣΑ.

Οικονομίδης, Δ. Γ. (1989). Ι. Τεχνολογία Βιομηχανικής Αξιοποίησης των Κυτταρινούχων Φυτικών Υλών, Διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Οικονομίδης, Δ. Γ. (2005). Ανακύκλωση Παλιόχαρτου, Παραδόσεις ύλης μαθήματος Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθαρών Βιομηχανιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Φιλιππακοπούλου, Θ. (2007). Μελέτη Λεύκανσης Απομελανωμένου Παλιόχαρτου Εφημερίδων και Περιοδικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε (1991). Σύμπραξη γραφείων μελετών. Η Οδηγία 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Περιορισμό της Ρύπανσης (IPPC) και οι Ελληνικές Προτάσεις για τις διαθέσιμες Τεχνικές. Παραγωγή Χαρτοπολτού, Χάρτου & Χαρτονιού. Βαφεία Φινιριστήρια. Δέψη Δέρματος. Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Αθήνα. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: www.minenv.gr/4/γρpxode4/docs/xarto_klosto_byrso.doc.

Υ .Α. Η.Π. 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572/Β/16.12.2002). Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο:

http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/b1572_2002.1126869857589.pdf