



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΚΑΙ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΜΗ ΑΠΟΜΕΛΑΝΩΜΕΝΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ
ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ»**

Διπλωματική Εργασία
Αναστασιάδου Κωνσταντία

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Λοϊζίδου

Αθήνα 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΚΑΙ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΜΗ ΑΠΟΜΕΛΑΝΩΜΕΝΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ
ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ»**



Διπλωματική Εργασία
Αναστασιάδου Κωνσταντία

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Λοϊζίδου

Αθήνα 2011

Στην οικογένεια μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Για τη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στα άτομα που συνέβαλαν στην εκπόνηση της.

Κατ' αρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υπεύθυνη Καθηγήτρια της παρούσας εργασίας κ. Μ. Λοϊζίδου, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την χρήσιμη καθοδήγηση που μου έδωσε.

Επίσης, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Στέλλα Πιτσαρή για τη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και κατά τη συγγραφή της διπλωματικής μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα και την άψογη συνεργασία μας.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ρόφηση ιόντων Μολύβδου και Νικελίου από χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα).

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

Συγκεκριμένα μελετήθηκε η ικανότητα της μη απομελανωμένης μηχανικής χαρτόμαζας να απομακρύνει μεταλλικά ιόντα Pb^{2+} και Ni^{2+} από υδατικά διαλύματα.

Για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικούς αποδέκτες έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος η οποία βασίζεται στην εκλεκτικότητα που αυτή παρουσιάζει και στο χαμηλό κόστος εφαρμογής της. Αφού δόθηκε ορισμός για το φαινόμενο της προσρόφησης, έγινε περιγραφή των παραμέτρων που την επηρεάζουν, των μοντέλων και των κινητικών του φαινομένου. Το θεωρητικό μέρος της διπλωματικής εργασίας ολοκληρώθηκε με μια σύντομη αναφορά σε μελέτες προσρόφησης ιόντων μετάλλων από ανανεώσιμα υποστρώματα.

Στο πειραματικό μέρος, εξετάσθηκε η επίδραση της τιμής του pH και της συγκέντρωσης χαρτόμαζας ως προσροφητικό μέσο στην ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων αυτών χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα εύρεσης των συνθηκών ισορροπίας του φαινομένου της προσρόφησης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη προσρόφησης των ιόντων Pb^{2+} και Ni^{2+} στη χαρτόμαζα για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων. Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την εύρεση των ισόθερων εξισώσεων ρόφησης καθώς και τη μελέτη της κινητικής του φαινομένου. Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του χαρτιού σε επόμενους κύκλους ρόφησης – εκρόφησης και υπολογίστηκε η προσροφητική του ικανότητα στα ιόντα των εξετασθέντων μετάλλων. Διαπιστώθηκε ότι, η χαρτόμαζα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε τρεις κύκλους ρόφησης – εκρόφησης επιτυγχάνοντας υψηλότερη ποσοστιαία απομάκρυνση στα βαρέα μέταλλα.

ABSTRACT

In this thesis the adsorption of lead and nickel ions using newspaper pulp (thermo-mechanical pulp) as an adsorbent was studied. Various techniques have been developed for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Adsorption is an efficient method with low operating cost.

Various lignocellulosic materials show excellent adsorption properties due to their cellulosic structure. Newspaper pulp is a lignocellulosic fibrous material which is cheap, widely available and renewable.

The effects of pH and concentration of pulp as an adsorbent in the removal capacity of heavy metals from aqueous solutions were examined. The optimal values of these parameters were used in experiments to find the equilibrium conditions of the phenomenon of adsorption. Then, the adsorption of metal ions Pb^{2+} and Ni^{2+} in the pulp was studied for various concentrations. The study was completed by finding the adsorption isotherms and the adsorption kinetics. Finally, the reusability of the paper in subsequent cycles of adsorption - desorption was studied and the adsorptive capacity of the tested metal ions was calculated. It was found that the pulp can be reused in three cycles of adsorption - desorption by achieving a high removal percentage of heavy metals.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο: Βαρέα μέταλλα	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων.....	12
1.3 Υδάτινα Συστήματα και Επιπτώσεις στον οργανισμό	14
1.4 Μεταλλικά ιόντα Μολύβδου Pb^{2+} και το Νικελίου Ni^{2+}	15
1.4.1 Μόλυβδος.....	15
1.4.2 Διαλυτοποίηση Μολύβδου.....	16
1.4.3 Νικέλιο	18
1.4.4 Διαλυτοποίησης Νικελίου.....	19
1.4.5 Καταβύθιση Μετάλλων με τη μορφή Υδροξειδίων	19
Κεφάλαιο 2^ο: Προσρόφηση	23
2.1 Εισαγωγή.....	23
2.2 Βασικές αρχές προσρόφησης.....	26
2.2.1 Κινητική προσρόφησης.....	26
2.2.2 Ιονανταλλαγή	27
2.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης.....	27
2.2.4 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	30
2.2.5 Βασικά σημεία της θεωρίας της κινητικής των αντιδράσεων	35
2.2.5.2 Κινητικές προσρόφησης.....	36
2.2.5.2.1 Κινητικές Εξισώσεις	37
2.2.5.2.2 Μηδενική τάξη	37
2.2.5.2.4 Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order)	38
2.2.5.3 Μοντέλο διάχυσης (Diffusion Model)	38
2.2.6 Σύντομη αναφορά σε μελέτες της ρόφησης ιόντων από ανανεώσιμα υποστρώματα.....	39
Κεφάλαιο 3^ο: Χαρτόμαζα	43
3.1 Εισαγωγή	43
3.2 Φυτικές ίνες.....	44

3.2.1 Ξύλο δέντρων.....	44
3.2.2 Μη ξυλώδεις ίνες.....	46
3.3 Φυτικές ύλες για την παραγωγή χαρτιού.....	47
3.3.1 Χημική σύσταση χαρτιού.....	48
3.3.2 Κυτταρίνη.....	48
3.3.3 Ημικυτταρίνη.....	50
3.3.4 Λιγνίνη.....	50
3.4 Παραγωγή χαρτόμαζας.....	53
3.4.1 Μέθοδοι παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας.....	55
3.4.1.1 Μηχανική μέθοδος (GW).....	55
3.4.1.2 Χημική μέθοδος.....	57
Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικό Μέρος	61
4.1 Προσροφητικό μέσο	61
4.2 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα.....	63
4.3 Μελέτη εκπλυσιμότητας μεταλλικών ιόντων από το εξεταζόμενο προσροφητικό μέσο.....	64
4.4 Αποτελέσματα πολυστοιχειακών ποσοτικών αναλύσεων.....	69
4.4.1 Εξεταζόμενα στοιχεία: Βαρέα Μέταλλα.....	69
4.4.2 Εξεταζόμενα στοιχεία: Αλκάλια.....	70
4.5 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο FTIR	70
4.6 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο XRF	72
4.7 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο SEM.....	74
Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματική μεθοδολογία	77
5.1 Αντιδραστήρια	77
5.2 Πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch)	77
5.2.1 Μελετούμενο μέταλλο Νικελίου	79
5.2.1.1 Επίδραση της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Ni ²⁺	79
5.2.1.2 Εύρεση βέλτιστης τιμής pH στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Ni ²⁺ από υδατικό διαλύμα μετά την προσθήκη χαρτιού	81

5.2.1.3	Εύρεση βέλτιστης αναλογίας ποσότητας χαρτιού προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni^{2+}	84
5.2.1.4	Εύρεση χρόνου ισορροπίας (t_{eq}) του φαινομένου της ρόφησης ιόντων Ni^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού	86
5.2.1.5	Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Ni^{2+} από υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.....	88
5.2.2	Μελετούμενο μέταλλο Μόλυβδος.....	91
5.2.2.1	Επίδραση της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος ιόντων Pb^{2+}	91
5.2.2.2	Εύρεση βέλτιστης τιμής pH στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Pb^{2+} από υδατικό διάλυμα μετά την προσθήκη χαρτιού	93
5.2.2.3	Εύρεση βέλτιστης αναλογίας ποσότητας χαρτιού προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Pb^{2+}	95
5.2.2.4	Εύρεση χρόνου ισορροπίας του φαινομένου της ρόφησης ιόντων Pb^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού	98
5.2.2.5	Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.....	100
5.2.3	Συμπεράσματα Φαινομένου προσρόφησης	104
5.3	Μελέτη Ισόθερμων Μοντέλων προσρόφησης	106
5.3.1	Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης σε εύρος συγκεντρώσεων αρχικών διαλυμάτων μετάλλου μετά την προσθήκη χαρτιού	106
5.3.2	Συμπεράσματα ισόθερμων προσρόφησης.....	109
5.4	Μελέτη των κινητικών του Φαινομένου ρόφησης.....	111
5.4.1	Συμπεράσματα κινητικών	115
Κεφάλαιο 6^ο: Μελέτη Φαινομένου Εκρόφησης		117
6.1	Εύρεση χρόνου ισορροπίας του φαινομένου της εκρόφησης ιόντων Ni^{2+} και Pb^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού	118
6.2	Κύκλοι ρόφησης – εκρόφησης.....	122
6.3	Συμπεράσματα κύκλων ρόφησης - εκρόφησης.....	125
Κεφάλαιο 7^ο: Συμπεράσματα		126
Βιβλιογραφία		128

Κεφάλαιο 1^ο: Βαρέα μέταλλα

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα η οποία στοχεύει στην απορρύπανση του νερού από τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις όταν εισέρχονται στο περιβάλλον (έδαφος, υδάτινοι πόροι) μπορούν να προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους διαταράσσοντας την ισορροπία της τροφικής αλυσίδας.

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Ορισμένα από αυτά είναι χρήσιμα για την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών. Για παράδειγμα ιχνοστοιχεία όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο και το νάτριο είναι απαραίτητα για την διατήρηση της ζωής, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά. Μέταλλα όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν το ενεργό κέντρο σημαντικών ενζύμων σε μεταβολικές διεργασίες (φωτοσύνθεση, αντιοξειδωτική δράση, κλπ). Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση.^[1,2]

Τα βαρέα μέταλλα ως ιχνοστοιχεία αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα μέσα από διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις.

Σε μεγάλο ποσοστό η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς πηγές ρύπανσης από μέταλλα λόγω της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ (Πίνακας 1.1).^[5,6]

1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καθοριστικά σε αυτούς.

Η παράμετρος θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Η αύξηση της θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από το είδος του οργανισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου.^[7]

Επίσης, το pH είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμούς στο έδαφος, επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στα νερά οφείλεται αρκετές φορές στις όξινες εναποθέσεις, η οποίες οδηγούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές.^[9]

Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, όπως είναι φυσικό με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς, τα μίγματα μετάλλων παρουσιάζουν συνεργική δράση και ορισμένα μέταλλα μπορούν να εκτοπίσουν άλλα χρήσιμα μέταλλα για τη λειτουργία των οργανισμών.^[10] Τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν καρκινογόνο δράση μέσω οξειδωτικών μηχανισμών στο κυτταρικό DNA.^[63]

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βασική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρόμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, τσιμέντα, χρωστικές, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξειδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμισης αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υδράργυρος και ενώσεις του	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί/χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις του	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία χαρτοπολτού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

Πίνακας 1.1:Βιομηχανικές πηγές απόθεσης μετάλλων στο περιβάλλον

1.3 Υδάτινα Συστήματα και Επιπτώσεις στον οργανισμό

Τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων στα υδάτινα συστήματα και με το χρόνο συγκεντρώνονται σχηματίζοντας ιζήματα σε ποτάμια, λίμνες και παράκτιες περιοχές.

Διάφορες διεργασίες όπως οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, οι γεωθερμικές διεργασίες, οι έκπλυση επιφανειακών εδαφών, η διάβρωση εδαφών και η διάσπαση ορυκτών έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και των μεταλλοειδών στο νερό. Σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν ανιχνευτεί σε θάλασσα, ποτάμια και λιμναία ιζήματα.^[11-13] Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στη θάλασσα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35×10^3	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Mn	0.002
Sr	8.10	Co	2.7×10^{-4}
Li	0.18	Cd	1.1×10^{-4}
Al	0.01	Cr	5×10^{-5}
Fe	0.01	Hg	3×10^{-5}
Zn	0.01	Pb	3×10^{-5}
Ni	0.0054		

Πίνακας 1.2: Όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα

Ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα περισσότερα μέταλλα έχουν τοξική δράση.

Τα βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα βιοσυσώρευσης, φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι αυτοί έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται αυξητικά σε διάφορους ιστούς των οργανισμών της τροφικής αλυσίδας. Η ποσότητα του χημικού ρύπου μπορεί να προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς, είτε απευθείας από το περιβάλλον (βιοσυγκέντρωση), είτε από την τροφή (διαιτητική συσώρευση).^[63]

Οι κυριότερες δράσεις τους είναι νεφροτοξικές (Pb, Hg, As, Cd), νευροτοξικές (ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων Hg, Pb, Sn) και καρκινογόνες (As, Cr, Ni).^[16,17] Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών

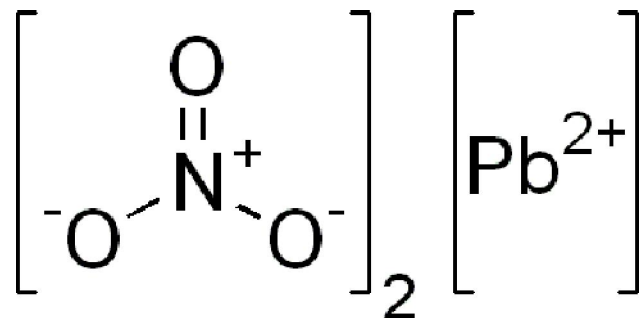
ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών.^[18-21,63]

1.4 Μεταλλικά ιόντα Μολύβδου Pb^{2+} και το Νικελίου Ni^{2+}

1.4.1 Μόλυβδος

Ο Μόλυβδος (Pb) ανήκει στα τοξικά βαρέα μέταλλα με επιβλαβείς επιδράσεις για τους ζωντανούς οργανισμούς. Ο μόλυβδος απαντάται στη φύση κυρίως σε ανόργανη μορφή [Pb(II) και σπανιότερα ως Pb(IV)] καθώς και σε οργανικές ενώσεις με 4 δεσμούς Pb-C. Η τυπική ένωση Pb(IV) είναι το PbO_2 (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο), όπως και ο $Pb(CH_3COO)_4$, που μπορεί να διαλυθεί σε άνυδρο CH_3COOH χωρίς να διασπαστεί και χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση. Η διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωγραφική και φυσική κατανομή του, την απορρόφησή του σε ιζήματα και τη διάχυση στους ζωντανούς οργανισμούς. Η σταθερή οξειδωτική κατάσταση του σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).^[46]

Στα πειράματα παρασκευάστηκαν διαλύματα μολύβδου από ένυδρο νιτρικό άλας αυτού (Σχήμα 1.1). Ο μόλυβδος ή το οξείδιο του μολύβδου (PbO) είναι ευδιάλυτο σε αραιό νιτρικό οξύ. Το νιτρικό νικέλιο είναι πολύ σταθερό στο νερό και χρησιμοποιείται ευρέως για την προετοιμασία άλλων ενώσεων Pb (II). Αποσυντίθεται με τη θέρμανση και δίνει PbO , NO_2 και O_2 και χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό σε μείγμα ανάφλεξης.



Σχήμα 1.1: Τυπικό άλας Pb(II): $Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ^[79]

Ο μόλυβδος εξάγεται εύκολα από ορυκτά και έχει ανακαλυφθεί εδώ και 7.000 από τους Αιγυπτίους. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε εκτενέστατα από τους Ρωμαίους για οικιακά σκεύη και άλλες χρήσεις. Η υπόθεση ότι η υψηλή έκθεση σε προϊόντα μόλυβδου συνέβαλε στην παρακμή της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας υποστηρίζεται με ευρήματα υψηλών συγκεντρώσεων μόλυβδου σε οστά Ρωμαίων αριστοκρατών.^[25,26,27,79]

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συγκεντρώσεις μόλυβδου σε βιομηχανικές χώρες (όπως οι ΗΠΑ, η Μ. Βρετανία κλπ) είναι αρκετά υψηλές. Από μετρήσεις που έχουν γίνει: οι συγκεντρώσεις είναι 10-1.000 φορές μεγαλύτερες στον αέρα αγροτικών περιοχών (σε σχέση με την φυσική συγκέντρωση) και 100-10.000 φορές σε αστικές περιοχές. Στο έδαφος, οι συγκεντρώσεις είναι 1-2 φορές μεγαλύτερες σε αγροτικές περιοχές και 2-100 φορές σε αστικές βιομηχανικές περιοχές. Στα νερά, οι συγκεντρώσεις είναι 1 φορά μεγαλύτερες σε συστήματα γλυκού νερού και 10 φορές σε αλμυρά νερά. Στα τρόφιμα, ο μόλυβδος είναι σε συγκεντρώσεις 100 φορές μεγαλύτερες (περίπου 0.01-10 $\mu\text{g/g}$) από την φυσική του συγκέντρωση (0.0001-0.1 $\mu\text{g/g}$).^[22]

Σήμερα παράγονται ετησίως, περίπου, 4 εκατομμύρια τόνοι μόλυβδου σε παγκόσμια κλίμακα. Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών, επικάλυψη καλωδίων, οικοδομικά υλικά και σωλήνες, κράματα, εκρηκτικά κ.λπ. Συνήθως καθιζάνει με τη μορφή PbCO_3 ή Pb(OH)_2 . Ο μόλυβδος καθιζάνει ικανοποιητικά ως ανθρακικός μόλυβδος και οι εκροές του φτάνουν τα 0.01-0.03 mg/l σε pH 9.0-9.5. Η καθίζηση με ασβέστιο σε pH 11.5 δίνει συγκεντρώσεις εκροών 0.019-0.2 mg/l .^[23]

Το κυριότερο ορυκτό του μόλυβδου είναι ο γαληνίτης, PbS , από το οποίο λαμβάνεται με φρύξη, δηλ. "ψήσιμο" του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια. Άλλα ορυκτά του είναι ο κερρουσίτης, PbCO_3 , ο αγγλεσίτης, PbSO_4 και ο κροκοΐτης, PbCrO_4 .^[78]

1.4.2 Διαλυτοποίηση Μολύβδου

Ο μόλυβδος προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατα του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου άλατος που τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή. Ο $\text{Pb(NO}_3)_2$ είναι

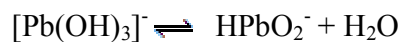
διαλυτός στο νερό, αλλά επειδή είναι ένα από τα λιγότερο διαλυτά νιτρικά άλατα δεν διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ και για το λόγο αυτό ο Pb διαλύεται ευκολότερα σε αραιό HNO₃:



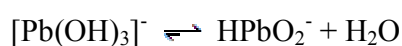
Ωστόσο, δεν προσβάλλεται από το αραιό υδροχλωρικό οξύ, λόγω του δυσδιάλυτου PbCl₂, ενώ το πυκνόθερμό HCl διαλυτοποιεί τον Pb επειδή σχηματίζεται διαλυτό χλωριούχο σύμπλοκο:



Επιπλέον, ο μόλυβδος διαλύεται και σε πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση υδρογόνου σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, όπως [Pb(OH)₄]²⁻ και [Pb(OH)₃]⁻, που βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):



Ωστόσο, τα ιόντα Pb²⁺ δεν υδρολύονται εύκολα και τα διαλύματά τους παραμένουν διαυγή κατά την αραιώση, ωστόσο είναι απαραίτητη η οξίνιση των διαλυμάτων τους για να περιοριστεί η έστω και σε μικρό βαθμό υδρόλυσή τους. Σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζεται δυσδιάλυτο Pb(OH)₂, το οποίο, ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται σε περίσσεια βάσης σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, που βρίσκονται σε ισορροπία αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):^[78]



1.4.3 Νικέλιο

Το νικέλιο βρίσκεται στον στερεό φλοιό της γης σε ποσοστό 0,016% μέχρι 10 μίλια βάθος και κατατάσσεται ως το 28^ο στοιχείο στη φύση ενώ το συνολικό ποσοστό του είναι μεγαλύτερο από του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου αθροιστικά. Ωστόσο υπάρχουν σχετικά λίγα γνωστά αποθέματα νικελίου για συμφέρουσα εκμετάλλευση. Τα μεταλλεύματά του χωρίζονται σε σουλφίδια, οξειδία, πυρετικά και αρσενικούχα άλατα.^[24]

Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο που μπορεί να αποκτήσει υψηλή στιλπνότητα. Μπορεί να σφυρηλατηθεί, είναι ελατό και όλκιμο, ισχυρά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την ελατότητα του καθώς και την αντοχή του σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός.

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες και σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις.

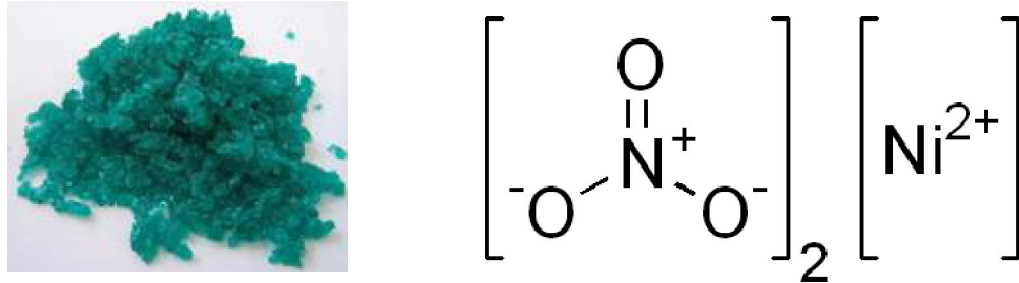
Η συγκέντρωση νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα μη αστικών περιοχών κυμαίνεται από 0-0,012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ σε αστικές περιοχές φθάνει μέχρι και 0,118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με την πλειονότητα όμως των περιοχών αυτών να μην ξεπερνά το 0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Σήμερα παράγονται περίπου 5 εκατομμύρια τόνοι μετάλλου τον χρόνο σε παγκόσμια κλίμακα. Αποτελεί σημαντικό ρυπαντή και προέρχεται κυρίως από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Επίσης σημαντικές ποσότητες νικελίου εμφανίζονται στα αστικά απόβλητα και επιβαρύνουν αγροτικές εκτάσεις που δέχονται βιολογική ιλύ ως λιπάσματα και ως βελτιωτικό εδάφους.^[80,81]

Συνήθως καθιζάνει σε μορφή ανθρακικού άλατος ή θειικού άλατος. Στην πράξη η προσθήκη ανθρακικού άλατος (pH 11.5) μπορεί να αναμένεται να παραχθούν υπολείμματα νικελίου της τάξης 0,15 mg/l μετά από καθίζηση και διήθηση.^[23]

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Νί σε υδατικά διαλύματα είναι η Νί(II). Στα πειράματα έγινε χρήση του νιτρικού νικελίου. Το νικέλιο διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ δίνοντας διάλυμα νιτρικού νικελίου ενώ σε πυκνό νιτρικό οξύ

παθητικοποιείται. Εφόσον το διάλυμα του νιτρικού οξέος είναι μέχρι κανονικότητας 3.5 N, η ταχύτητα της διάλυσης του νικελίου είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της κανονικότητας (Σχήμα 1.2).^[24]



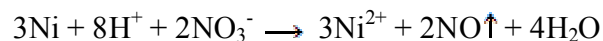
Σχήμα 1.2: Τυπικό άλας Ni (II): Ni(NO₃)₂·H₂O^[79]

Σπουδαιότερα ορυκτά του είναι ο νικελίτης, NiAs, ο νικελιοπυρίτης (ή μιλλερίτης), NiS, ο πετλανδίτης, (Ni,Fe)S κ.ά.(Εικόνα).^[81]

Από γεωχημική άποψη, το νικέλιο έχει χημική συγγένεια με το Fe και συνοδεύει το Fe σε όλες τις μορφές που εμφανίζεται. Εύκολα μετακινείται κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων και καθιζάνει κυρίως με τα οξειδία του Fe και Mn.

1.4.4 Διαλυτοποίησης Νικελίου

Το νικέλιο διαλύεται ταχύτερα σε αραιό HNO₃, αντίθετα δεν προσβάλλεται από το πυκνό HNO₃:



Επίσης δεν προσβάλλεται ούτε από διαλύματα ισχυρών βάσεων. Τέλος τα διαλύματα των αλάτων του Ni²⁺ είναι σταθερά. Ελαφριά οξίνιση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η έστω και περιορισμένη υδρόλυσή τους.^[81]

1.4.5 Καταβύθιση Μετάλλων με τη μορφή Υδροξειδίων

Η καθίζηση των μετάλλων εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες: την συγκέντρωση του μετάλλου και το pH. Τα βαρέα μέταλλα είναι συνήθως παρόντες στα υγρά απόβλητα σε αραιές ποσότητες (1 - 100 mg / L), σε ουδέτερες ή σε όξιμες τιμές pH (<7,0). Οι δύο παράγοντες αποτελούν μειονέκτημα σε σχέση με την απομάκρυνση τους. Ωστόσο, όταν προσθέσουμε οξύ σε διάλυμα μετάλλου, τα μέταλλα αντιδρούν με τα ιόντα υδροξειδίου και σχηματίζουν υδροξείδια του μετάλλου σε στερεά μορφή: [62]



Από την οποία προκύπτει η ακόλουθη εξάρτηση του $\log[Me^{z+}]$ σε σχέση με το pH:

$$\log[Me^{z+}] = \log K_s - zpH \quad (1.2)$$

όπου,

K_s : σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση (1.1)

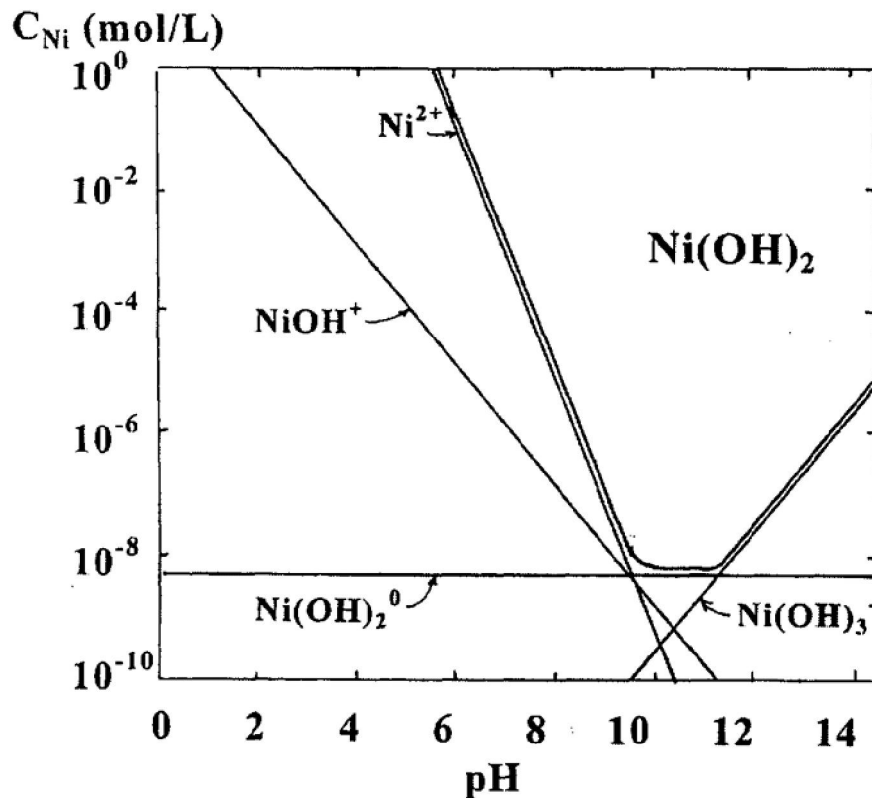
Γι'αυτό όταν εξετάζονται τα υδρολυτικά σύμπλοκα των κατιόντων των μετάλλων, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συσχέτιση της διαλυτότητας των σταθερών οξειδίων και υδροξειδίων του κατιόντος του μετάλλου με την σταθερότητα του πρώτου προϊόντος υδρόλυσης $M(OH)^+$. Στην περίπτωση αυτή η ολική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων με το στερεό οξείδιο ή υδροξείδιο εκφράζεται ως: [76]

$$Me_T(aq) = [Me^{z+}] + \sum_1^n [Me(OH)_i^{z-i}] \quad (1.3)$$

Η συμπλοκοποίηση του μεταλλικού ιόντος σε υδρολυτικό μέσο, συχνά συνοδεύεται από το σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων τα οποία ακολουθούνται από το σχηματισμό ιζήματος.

Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 1.3 η συνολική διαλυτότητα του Ni(II) εκφράζεται λαμβάνοντας υπόψη όλες τις λογαριθμικές καμπύλες συγκεντρώσεων προκειμένου να υπολογιστεί το οριακό pH. Η ελάχιστη τιμή διαλυτότητας των

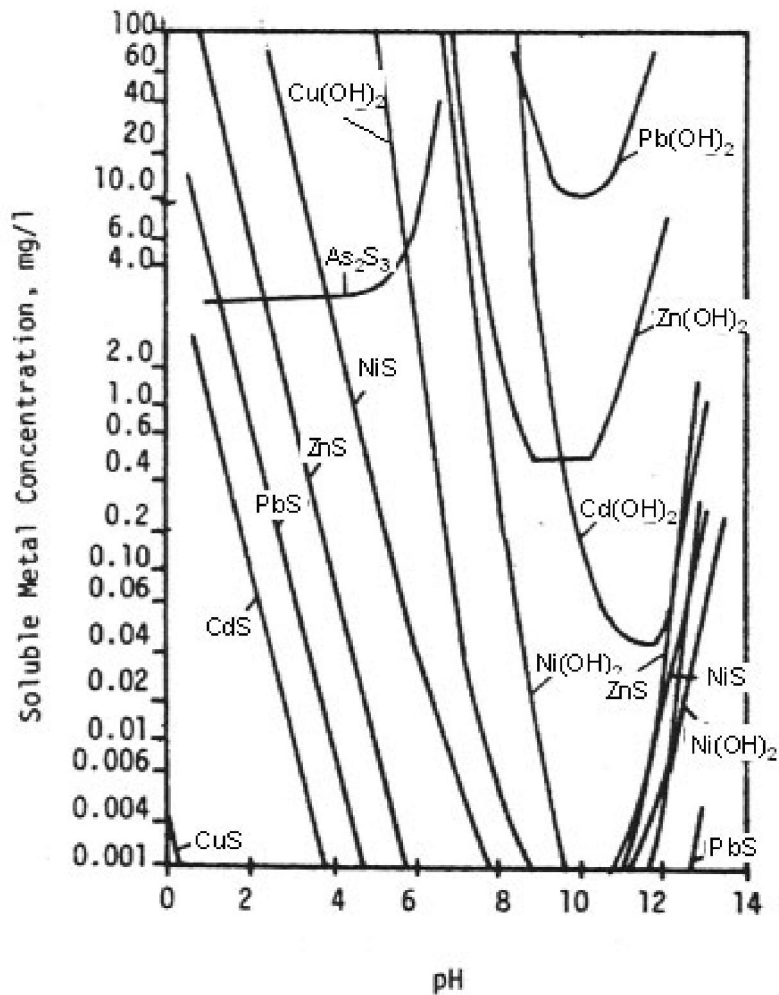
υπολοίπων υδροξειδίων συνήθως βρίσκεται στην ελαφρώς αλκαλική περιοχή και συνήθως περιορίζεται από την υδατοδιαλυτότητα του αντίστοιχου $M(OH)_2$.



Σχήμα 1.3: Επίδραση της υδρόλυσης στη διαλυτότητα του $Ni(OH)_2$ - Συγκέντρωση συναρτήσει του pH ^[85]

Τα περισσότερα μέταλλα παρουσιάζουν την ελάχιστη διαλυτότητα στις περιοχές pH που κυμαίνονται από 7,5 έως 11 (Σχήμα 1.4). Στις περισσότερες αλκαλικές ή όξινες περιοχές pH, η διαλυτότητα αυξάνεται. ^[76]

Στις περιπτώσεις που η επίτευξη της ελάχιστης διαλυτότητας δεν είναι τόσο αναγκαία γιατί οι τιμές εκχυλισιμότητας των μετάλλων είναι χαμηλότερες από τα αποδεκτά όρια. Όταν η σταθεροποίηση δεν είναι αποτελεσματική για την διαλυτοποίηση των μετάλλων, ακόμα και σε ιδανικές τιμές pH ή οι τιμές pH δύο ή περισσότερων στοιχείων διαφέρουν κατά πολύ τότε θα πρέπει να επιλέγονται άλλες μορφές (θειούχες ενώσεις, φωσφορικές ενώσεις κ.α) για την καθίζηση των μετάλλων. ^[77]



Σχήμα 1.4: Διαλυτοποίηση των υδροξειδίων και των θειούχων ενώσεων βαρέων μετάλλων ^[86]

Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στα πραγματικά συστήματα οι τιμές της θεωρητικής διαλυτότητας των μετάλλων (Σχήμα 1.4), μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τις πραγματικές αφού οι πρώτες υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις σταθερές ισορροπίας ειδών σε ολική χαμηλή ιοντική δύναμη και χωρίς να λαμβάνονται υπόψη διάφορες πιθανές επιδράσεις όπως το κοινό ιόν, η συμπλοκοποίηση και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Ωστόσο, η συγκαταβύθιση και η επιφανειακή προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες από τις προσδοκώμενες τελικές συγκεντρώσεις. ^[76]

Κεφάλαιο 2^ο: Προσρόφηση

2.1 Εισαγωγή

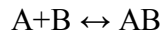
Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων.^[29]

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται, για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού – υγρού και στερεού – αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού.^[66]

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η απομάκρυνση μιας ουσίας που περιέχεται σε διάλυση σε ένα υγρό μέσο, μέσω της επαφής του υγρού μέσου με μικρά σωματίδια στη δομή ενός πορώδους στερεού, στο οποίο προσροφώνται ή συνδέονται επιλεκτικά κάποια από τα συστατικά του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα μόρια της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, απομακρύνεται ο διαλύτης από την επιφάνεια του στερεού υλικού και προσκολλούνται μόρια της διαλυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού.^[29]

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανα μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.^[66] Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent).^[67] Στην συγκεκριμένη περίπτωση, προσροφούμενα υλικά αποτελούν τα μεταλλικά ιόντα μολύβδου και νικελίου και ο προσροφητικό μέσο η χαρτόμαζα.

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής:



Όπου,

A: το προσρόφημα

B: ο προσροφητής

AB: η ένωση προσρόφησης

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής: ^[67]

- **Φυσική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- **Χημική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:** Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3.

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

Πίνακας 1.3: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης ^[64]

Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Αύξηση συσσώρευσης διαλυμένης ουσίας ανα μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. ^[66]

2.2 Βασικές αρχές προσρόφησης

2.2.1 Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- **Μεταφορά με διάχυσης στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.^[28]

2.2.2 Ιονανταλλαγή

Κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιονανταλλαγής και της ρόφησης είναι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική στη στερεή φάση. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιονανταλλαγή σε αντίθεση με την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές ομάδες του ροφητικού μέσου. Σε αυτή την περίπτωση κατιόντα ή ανιόντα από την υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή (ιονανταλλάκτης). Αντίθετα, κατά το μηχανισμό της προσρόφησης η προσροφημένη ουσία απομακρύνεται από το διάλυμα στο οποίο βρίσκεται δε διαλελυμένη μορφή χωρίς να αντικαθίστανται από άλλα ιόντα.

Οι ιονανταλλάκτες περιέχουν ενεργές ομάδες αντίθετου φορτίου σε σχέση με το φορτίο των ιόντων που δεσμεύονται. Συγκεκριμένα, οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν σουλφονικές, καρβοξυλικές, φωσφονικές ομάδες, ενώ οι ανιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες. Οι συνθετικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Η ιονανταλλαγή θεωρείται μια αντιστρέψιμη αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ χημικώς ισοδύναμων ποσοτήτων.^[66]

2.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης

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

μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης.^[67] Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.4)$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή,

C_o : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,

C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L,

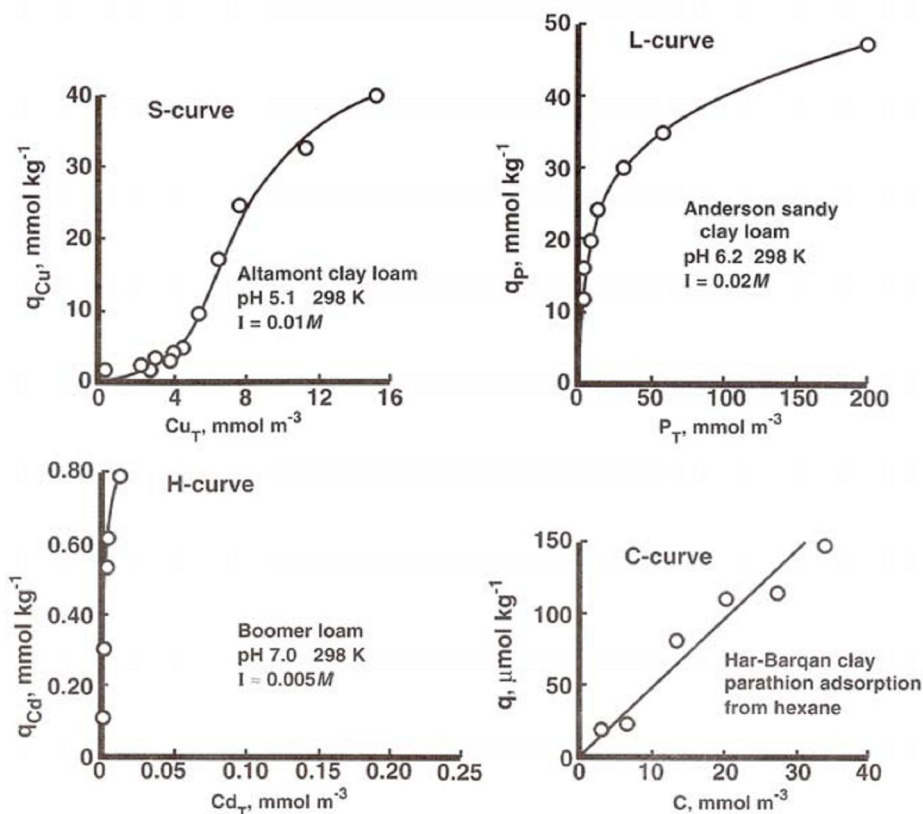
V : ο όγκος της υγρής μάζας,

m : η μάζα του προσροφητή.

2.2.4 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες.^[30] Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων (S,L, H και C) όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5: Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης. [31]

- **Η ισόθερμη τύπου S**, χαρακτηρίζεται από αρχική αύξηση της κλίσης με αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, η οποία μειώνεται σταδιακά και μηδενίζεται καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης πληρώνονται. Αυτός ο τύπος της ισόθερμης υποδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία, η οποία αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
- **Η ισόθερμη τύπου L (Langmuir)**, χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο ο προσροφητής πληρώνεται. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει ισχυρή

αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.

- **Η ισόθερμη τύπου H (ισχυρής σχέσης)**, υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας, όπως την δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.
- **Η ισόθερμη τύπου C**, υποδεικνύει ένα μηχανισμό καταμερισμού με τον οποίο τα προσροφούμενα ιόντα ή μόρια κατανέμονται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού και της υγρής φάσης χωρίς ιδιαίτερους δεσμούς μεταξύ τους.

Με όσο έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα μπορούμε να πούμε ότι οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν αν διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας.^[32]

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης τα οποία κατατάσσονται σε μια απο τις πιο πάνω γενικές κατηγορίες. Στην παρούσα εργασία η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε με προσαρμογή στα μοντέλα ισόθερων προσρόφησης Langmuir και Freundlich.

2.2.4 Ισόθερμες εξίσωσεις προσρόφησης

2.2.4.1 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής:^[32,66,67]

- Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την

μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.

- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς.^[32]

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.5)$$

Όπου,

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g^{-1}),

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας.^[67]

Η παραπάνω εξίσωση (1.5) συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad (2.6)$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m , με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα των y , $1/K_L q_m$.

Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

Όπου,

C_o : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμη Langmuir (l/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης..

Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμιση. ^[33]

2.2.4.2 Ισόθερμη Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και στη συνέχεια εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης.

Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.7)$$

Όπου,

q_{eq} : το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg g^{-1} .

K_F : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε $(\text{m}^3 / \text{kg})^{1/n}$

ή $(\text{mole})^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} (\text{m}^3)^{1/n}$

C_{eq} : η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε mg L^{-1}

n_F : η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως: ^[66]

- Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.
- Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).

- Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή (1.7) χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq} \quad (2.8)$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του $\log q_{eq}$ έναντι του $\log C_{eq}$ δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$ προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης. [32]

2.2.4.3 Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish - Polanyi (D-R)

Η θεωρία γεμίσματος των μικροπόρων υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

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

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

όπου,

q_e : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ε : Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg L^{-1}

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

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

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου D-R, δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol , τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική.^[34]

2.2.5 Βασικά σημεία της θεωρίας της κινητικής των αντιδράσεων

2.2.5.1 Προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης

Η τάξη μιας χημικής αντίδρασης αποτελεί ένα βασικό κινητικό μέγεθος και χαρακτηρίζει κάθε κινητική εξίσωση – έκφραση, ιδιαίτερα στην ομογενή χημική κινητική. Ο πειραματικός προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης διευκολύνει σημαντικά την όλη πορεία αποκάλυψης του μηχανισμού του οποίου ακολουθεί η αντίδραση.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι προσδιορισμού της τάξης μια χημικής αντίδρασης όπως η μέθοδος της ολοκλήρωσης, η μέθοδος απομόνωσης, η διαφορική μέθοδος και η μέθοδος του χρόνου υποδιπλασιασμού.

Στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός εξετάζετε η μέθοδος της ολοκλήρωσης με την γραφική της μορφή. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, δοκιμάζουμε τα πειραματικά δεδομένα (συγκέντρωσης-χρόνου) στις διάφορες γνωστές κινητικές εξισώσεις και εξετάζουμε σε πια από αυτές τα πειραματικά αποτελέσματα δίνουν ευθεία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω για το προσδιορισμό της κατάταξης της τάξης, ισχύουν τα ακόλουθα: ^[75]

- αν η συγκέντρωση είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε έχουμε αντίδραση μηδενικής τάξης,
- αν ο λογάριθμος της συγκέντρωσης είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, πρόκειται για αντίδραση πρώτης τάξης,
- αν το αντίστροφο του τετραγώνου της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος συστατικού, είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε πρόκειται για αντίδραση τρίτης τάξης.

2.2.5.2 Κινητικές προσρόφησης

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή.

Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς της συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξίσωσης και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή.

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης.^[75]

2.2.5.2.1 Κινητικές Εξισώσεις

2.2.5.2.2 Μηδενική τάξη

Η εξίσωση μηδενικής τάξης έχει τη μορφή :

$$q_t = A + k_o t \quad (2.13)$$

Όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t (mg g^{-1}) και

k_o : η ταχύτητα της αντιδράσεως που είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του αντιδρώντας συστατικού.

2.2.5.2.3 Πρώτη τάξη (Pseudo-first order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (2.14)$$

Όπου,

$q_{,t}$: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g^{-1}

k_1 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

2.2.5.2.4 Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} - \frac{1}{q_{eq}} t \quad (2.15)$$

όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία $mg\ g^{-1}$

k_2 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

2.2.5.3 Μοντέλο διάχυσης (Diffusion Model)

Η εξίσωση που περιγράφει τον παραβολικό νόμο της διαχύσεως είναι :

$$q_{eq,t} = k_p t^{1/2} + C \quad (2.16)$$

Όπου,

$q_{,t}$: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

k_p : ο συντελεστής διάχυσης.

Ο μηχανισμός προσρόφησης περιλαμβάνει τρία στάδια ή συνδυασμό αυτών: α) μεταφορά στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού, β) προσρόφηση σε συγκεκριμένο σημείο εσωτερικής ή εξωτερικής επιφάνειας όπου η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα και γ) διάχυση των προσροφημένων μορίων σε μια θέση

πρόσδεσης μέσω μια διεργασίας διάχυσης στους πόρους στους οποίους διεισδύει το υγρό. Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τη διάχυση στο εσωτερικό του ροφητικού μέσου και αφορά τη διάχυση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια και στους πόρους του ροφητικού μέσου. ^[87]

2.2.6 Σύντομη αναφορά σε μελέτες της ρόφησης ιόντων από ανανεώσιμα υποστρώματα

Τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά μέσα είναι ο ενεργός άνθρακας, το silica gel, οι ζεόλιθοι, η ενεργοποιημένη αλούμινα κ.α.

Η εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων όπως η ρόφηση με χρήση ενεργού άνθρακα, η καθίζηση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η ιονανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση και η αντίστροφη όσμωση χαρακτηρίζονται από μεγάλες αποδόσεις στην απομάκρυνση των μετάλλων ενώ παράλληλα απαιτούν υψηλό σταθερό ή/και και λειτουργικό κόστος. Παρόλα αυτά σε μεγάλους όγκους απορροής στους οποίους οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλές, η χρήση των παραπάνω μεθόδων δεν είναι αποδοτική από τεχνοοικονομική άποψη. Συνεπώς, η αναζήτηση για νέες οικονομικές - αποδοτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα έχει κατευθυνθεί προς την έρευνα χαμηλού κόστους υλικών όπως τα βιομηχανικά απόβλητα, τα βιολογικά υλικά και τα κυτταρινούχα υλικά.

Η κυτταρίνη συνιστά την πλέον διαδεδομένη πολυμερές στη φύση. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού.

Μια ευρεία ποικιλία απο φυσικά προϊόντα που περιέχουν κυρίως κυτταρίνη, έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την προσρόφηση μετάλλων από υγρά απόβλητα και μη. Για παράδειγμα όπως είναι το πριονίδι, το βαμφάκι, το κέλυφος του φυστικιού, η τέφρα κ.α.

Ο Gerente et. al, μελέτησαν την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων Cu^{2+} , Pb^{2+} και Ni^{2+} μέσω ζαχαρότευτλου. Μετά απο μια απλή επεξεργασία του προσροφητικού μέσου, τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι η προσρόφηση εξαρτάται απο το μέταλλο, κυρίως στην ιονανταλλαγή. Όσο αφορά τα ιόντα του μολύβδου το 25 % της ποσοστιαίας του

απομάκρυνσης οφείλεται στο μηχανισμό προσρόφησης σε pH 4. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα και στα τρία μέταλλα έγινε σε pH 6 και είχε ως αποτέλεσμα: 60 mg/l Pb²⁺, 30 mg/l Cu²⁺ και 12 mg/l Ni²⁺.^[47]

Ο M. Malakootian et. al, χρησιμοποίησαν την τέφρα ξύλου ως προσροφητικό μέσο. Ασχολήθηκαν κυρίως με τα μεταλλικά ιόντα Pb²⁺ και Co²⁺. Σύμφωνα με τα μοντέλα ισόθερμων που εξετασαν το πιο κατάλληλο είναι του Langmuir. Η ποσότητα του προσροφητικού έπαιξε μεγάλο ρόλο στην προσρόφηση, αυξανόμενου αυτού αυξάνεται και η προσροφητική. Η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb ήταν 96.1 % και του Co ήταν 99% (25°C, 100 rpm, 3h, pH 2, 100 g/l).^[48]

Ο M. Rfatullah et al, χρησιμοποίησαν το πριονίδι ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του Cu(II), Cr(III), Ni(II) και Pb(II) από συνθετικά υδατικά διαλύματα. Οι μελέτες προσρόφησης έδειξαν ότι το πριονίδι έχει την δυνατότητα να προσροφά μέταλλα από υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 1 – 200 mg/l. Η μελέτη με το πριονίδι διαπιστώθηκε ότι είναι οικονομικά αποδοτική και έχει καλή απόδοση προς την απομάκρυνση των τοξικών μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. (120 min, pH 6, 5.0 g/l, 30°C, 100 rpm).^[49]

Ο S. K. Srivastava et al., εξέτασαν την λιγνίνη που προήχθη από μια χαρτοβιομηχανία απορριμμάτων. Ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση του μολύβδου και ψευδαργύρου. Η απορρόφηση μολύβδου βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη από την απορρόφηση του ψευδαργύρου, καθώς και η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας αυξανόταν με την αύξηση του pH (40°C, pH 5, 6,0 g/l).^[50]

Ο Ayhan Demirbas et al, χρησιμοποίησαν την λιγνίνη ως προσροφητικό υλικό. Το υλικό αυτό προήλθε από επεξεργασία ξύλου με αλκαλική γλυκερίνη. Τα μέταλλα που εξετάσε είναι ο μόλυβδος και το κάδμιο. Παρατήρησαν ότι το υλικό έχει καλή προσροφητική ικανότητα ίση 8,2–9,0 mg/g Pb και 6,7–7,5 mg/g Cd (55°C, 4h, pH 5).^[51]

Ο Y. B. Onundi et al., χρησιμοποίησαν ως προσροφητικό υλικό επεξεργασμένο ενεργό άνθρακα στην προσπάθειά τους να απομακρύνουν τα εξής μέταλλα: Ni, Pb και Cu. Παρατήρησαν ότι η προσροφητική ικανότητα τους έφθασε στην τιμή: 1.337 mg/g Pb, 1.581 mg/g Cu και 0.130 mg/g Ni (27°C, pH 5, 1,0 g/l, 100 rpm, 30 min Pb, 75 min Ni).^[52]

Ο N. Ortiz et. al μελέτησαν το κύριο συστατικό, το μαγνητίτη απο τη βιομηχανία σιδήρου ως προσροφητικό υλικό σε υδατικά διαλύματα νικελίου. Παρατήρησαν ότι η τιμή της προσρόφησης αυξανόταν με την αύξηση της αρχική συγκέντρωσης του μετάλλου αλλά μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του ανταγωνισμού στη διαδικασία διάλυσης (38°C, pH 6, 2 g/l, 2 h).^[53]

Ο Chandraghatgi et al, χρησιμοποίησαν λιγνοκυτταρινούχα υλικά για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων. Ασχολήθηκαν με μηχανικά και χημικά επεξεργασμένο χαρτοπολτό σε υδατικά διαλύματα (pH 6, 12 h, 50 g/l).^[54]

Ο . S. Chakravarty et. al, μελέτησαν (2006) τη προσρόφηση μετάλλων (Zn^{2+}) με χρήση απομελανωμένης χαρτόμαζας,^[57] Επίσης το 2007 ο S. Chakravarty et al, μελέτησαν της προσρόφηση μετάλλου (Cu) με χρήση εφημερίδας. Η επεξεργασία που υπέστη ήταν η εξής: επεξεργάστηκε με πυκνό διάλυμα διττανθρακικό νάτριο για την απομάκρυνση των ξένων υλών, όπως, λίπη, μαύρο μελάνι, επίσης και το υλικό λεύκανσης (διοξειδίο του χλωρίου), που συνήθως υπάρχει στις εφημερίδες. Ο πολτός εφημερίδα στη συνέχεια πλύθηκε αρκετές φορές με απεσταγμένο νερό μέχρι το pH του αιωρήματος να φθάσει στην τιμή 6,5-7 περίπου. Στην συνέχεια ο πολτός φιλτράρεται με διηθητικό χαρτί Whatman 40, και ξηραίνεται. Η ξηρή χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε αναμεικτήρα προκειμένου να αποκτήσει χνουδωτή υφή.^[55] Το 2008 ο Xue Song Wang et al, μελέτησαν την προσρόφηση μετάλλου (Cr) μέσω εφημερίδας χωρίς καμιά περαιτέρω επεξεργασία..^[56]

Τα αποτελέσματα από την κάθε μελέτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

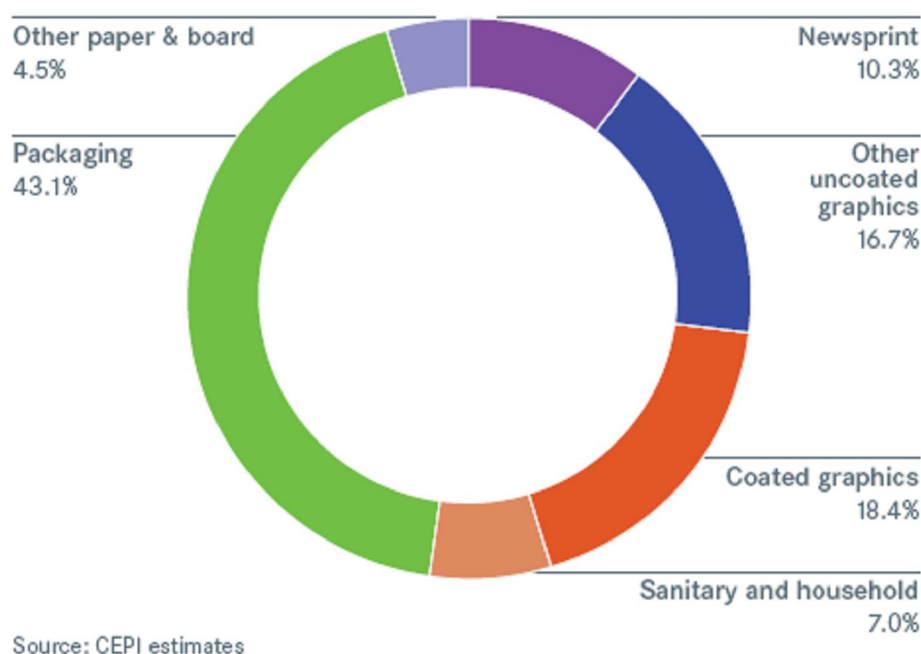
Προσροφητικά Μέσα	pH		Αρχική συγκέντρωση μετάλλου (mg/L)		Συγκέντρωση προσροφητικού μέσου (g/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)		Πηγές
	Pb	Ni	Pb	Ni		Pb	Ni	
	Ζαχαρότευτλο	6	6	-	-	2.5	60	12
Τέφρα (Wood ash)	2	-	5.4	-	100	0,05	-	48
Πριονίδι	6	6	100	-	10	9,6	9,7	49
Λιγνίνη	5	-	2	-	6	1,587	-	50
Λιγνίνη (beech wood – poplar wood)	5	-	50	-	-	8,2 – 9,0	-	51
Επεξεργασμένος Ενεργός Άνθρακας	5	5	1,5	0,8	1	1,337	0,130	52
steel converter slag	-	6	-	50	2	-	10,67	53
Χαρτοπολτός (Μηχανική επεξεργασία)	6	6	100	100	50	2	1,56	54
Χαρτοπολτός (Χημική επεξεργασία)	6	6	100	100	50	1,24	1,28	54
Εφημερίδα (Cr)	-	1	-	4	4	-	55,06	56
Εφημερίδα (Cu²⁺)	-	7	-	20	20	-	30	55
Επεξεργασμένη εφημερίδα (Zn²⁺)	-	5.8	-	10,31	0,25	-	9,20	57

Πίνακας 2.4: Συγκεντρωτικός πίνακας προσροφητικής ικανότητα (mg/g) για διάφορα προσροφητικά μέσα.

Κεφάλαιο 3^ο: Χαρτόμαζα

3.1 Εισαγωγή

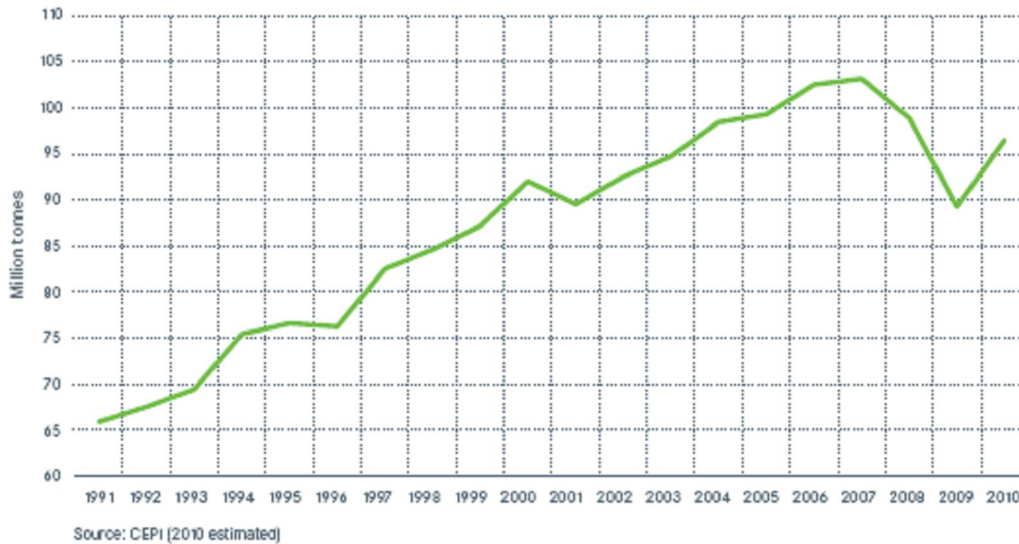
Το χαρτί και τα προϊόντα του είναι υλικά μεγάλης σπουδαιότητας στη σύγχρονη βιομηχανική κοινωνία. Οι παραδοσιακές χρήσεις του είναι η διακίνηση πληροφοριών (επιφάνεια γραφής), η συσκευασία υλικών και η παραγωγή προϊόντων προσωπικής υγιεινής, αλλά συνεχώς διαμορφώνεται μεγάλος αριθμός νέων και εξειδικευμένων χρήσεων του (Σχήμα 3.6). Λόγω του μεγάλου εύρους και της ποικιλότητας των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων η χρήσεις του χαρτιού όλο και αυξάνονται. ^[73]



Σχήμα 3.5: Κατηγορίες προϊόντων χαρτιού σύμφωνα με τα δεδομένα από τη CEPI για το 2010. ^[77]

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία από την CEPI η ετήσια παραγωγή χαρτοπολτού για το έτος 2010 ανήλθε περίπου 96 εκατομμύρια τόνοι, μετά τη σοβαρή οικονομική

ύφεση που παρουσίασαν οι βιομηχανίες στα τέλη του 2008 και το 2009. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ετήσια παραγωγή χαρτοπολτού ανα τόνο απο το 1991- 2010: [77]



Σχήμα 3.7: Ετήσια παραγωγή χαρτοπολτού ανα τόνο απο το 1991- 2010 [77]

Το χαρτί είναι ένα πορώδες υλικό το οποίο παράγεται σε μορφή φύλλου από ίνες ή τμήματα ινών κυτταρίνης οι οποίες διαπλέκονται και συνδέονται μεταξύ τους κατά τρόπο ώστε να αποτελούν ένα συνεκτικό και ενιαίο σύνολο. Το προϊόν που λαμβάνεται είναι ένα δίκτυο αλληλοσυνδεόμενων ινών που αποτελείται από διαδοχικά επίπεδα συνολικού πάχους 30-300 μm. Το πλάτος κάθε ίνας κυμαίνεται από 10 έως 50 μm και ένα φύλλο χαρτιού γραφής πάχους 100 μm αναμένεται να έχει πάχος 5 με 10 ίνες. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή χαρτιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν το ξύλο, το λινάρι, το άχυρο, το βαμβάκι, καθώς επίσης και το χαρτί των απορριμμάτων. [35]

3.2 Φυτικές ίνες

3.2.1 Ξύλο δέντρων

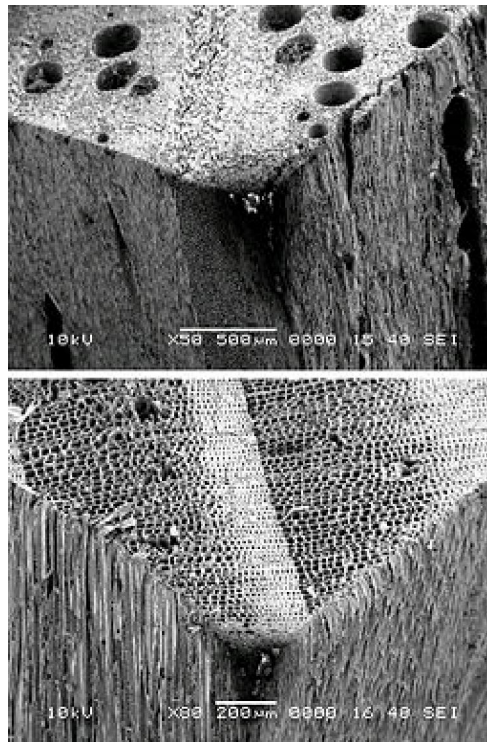
Η στοιχειακή ανάλυση ξηρής μάζας ξύλου δείχνει ότι το ξύλο αποτελείται περίπου από 50% άνθρακα, 6% υδρογόνο και 44% οξυγόνο (C, H, O). Η σύσταση αυτή

μπορεί να αντιστοιχεί σε έναν εμπειρικό τύπο για το ξύλο: $C_{1,5}H_{2,1}O$. Υπάρχουν επίσης και μικρές ποσότητες αζώτου (0,1-1%) και μεγάλος αριθμός άλλων στοιχείων όπως: K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Bd, κ.α. [71]

Τα δένδρα, ως προς την εμπορική τους εκμετάλλευση, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: μαλακά ξύλα (softwoods) ή αειθαλή δένδρα ή κωνοφόρα δένδρα ή γυμνόσπερμα (έλατο, ερυθρελάτη, κέδρος, κυπαρίσσι, πεύκο, σεκία κ.ά) και σκληρά ξύλα (hardwoods) ή πλατύφυλλα δένδρα ή φυλλοβόλα δένδρα ή αγγειόσπερμα (βελανιδιά, ευκάλυπτος, καρυδιά, λεύκα, οξιά, σημύδα, σφενδάμι, φλαμουριά, φτελιά κ.ά). Η ονομασία τους δεν έχει να κάνει με το χαρακτηρισμό που παίρνει το κάθε ξύλο αλλά στην διαφορετική χημική σύσταση και μορφολογία ινών. Συνήθως τα σκληρά ξύλα έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα μαλακά. [72]

Οι ίνες των μαλακών ξύλων είναι μεγαλύτερες και σε μήκος (3-8 mm) και σε πάχος από αυτές των σκληρών (1 – 1.5 mm). Η σύσταση του ξύλου των κωνοφόρων είναι περίπου 40 – 45% κυταρίνη, 25 – 30 % λιγνίνη και 15 – 25 % ημικυτταρίνες [35] ενώ η σύσταση των σκληρών ξύλων είναι περίπου 45%,20% και 30% αντίστοιχα. [73]

Το 97% της παγκόσμιας παραγωγής χαρτιού προέρχεται από χαλτοπολλτό ξύλου και το 85% αυτού παράγεται από κωνοφόρα (έλατα και πεύκα). Για την παραγωγή χαρτόμαζας προτιμώνται τα μαλακά ξύλα έναντι των σκληρών λόγω της περιεκτικότητας τους σε μακρύτερες ίνες, όπου αντισταθμίζουν το μειονέκτημα της υψηλότερης περιεκτικότητας τους σε λιγνίνη. Ωστόσο, κατά την παρασκευή του χαρτιού, τα σκληρά ξύλα δημιουργούν μακροσκοπικές νιφάδες ή μπλεγμένες ίνες. Έτσι το προϊόν είναι ένα φύλλο με σχετικά ανομοιογενή κατανομή μάζας με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χαμηλότερη ποιότητα στην εμφάνιση του. Για το λόγο αυτό συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται μίγματα σκληρού και μαλακού χαρτιού προκειμένου να επιτευχθεί ο βέλτιστος συνδυασμός μεταξύ αντοχής και εμφάνισης (Σχήμα 3.8). [35]

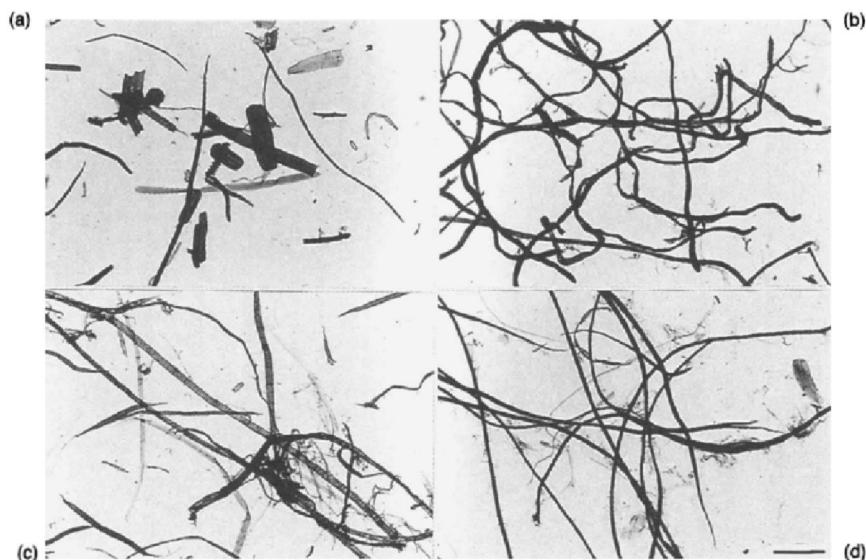


Σχήμα 3.8: Απεικόνιση σκληρού (πάνω) και μαλακού (κάτω) ξύλου. Με και χωρίς πόρους αντίστοιχα.

3.2.2 Μη ξυλώδεις ίνες

Παρά το μικρό ποσοστό παραγωγής χαρτόμαζας από μη ξυλώδεις ίνες, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ειδικών τύπων χαρτιού (χαρτιού για τσιγάρα, χαρτονομίσματα, επιταγές, γραμματόσημα, ζωγραφική, φίλτρα, σακουλάκια τσαγιού κ.ά.). Οι μη ξυλώδεις ίνες προέρχονται κυρίως από το μπαμπού, το λινάρι, το καννάβι και το βαμβάκι καθώς και τα διάφορα άχυρα των αγρωστωδών όπως του σιταριού του ρυζιού και του κριθαριού (Σχήμα 3.9).

Το γεγονός ότι έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε περιοχές όπου δεν μπορούν να αναπτυχθούν δέντρα ή σε εδάφη κακής ποιότητας ή με χαμηλή βροχόπτωση τις καθιστά σημαντικές στις χώρες όπου οι εκτάσεις δασών είναι περιορισμένες. Γενικά, η ετήσια παραγωγή των εγχώριων προϊόντων σε αυτές τις περιοχές είναι μεγαλύτερη από αυτή του ξύλου αφού τα φυτά από τα οποία προέρχονται οι μη ξυλώδεις ίνες φύονται εκεί αποκλειστικά σε μεγάλες ποσότητες. ^[35,73]



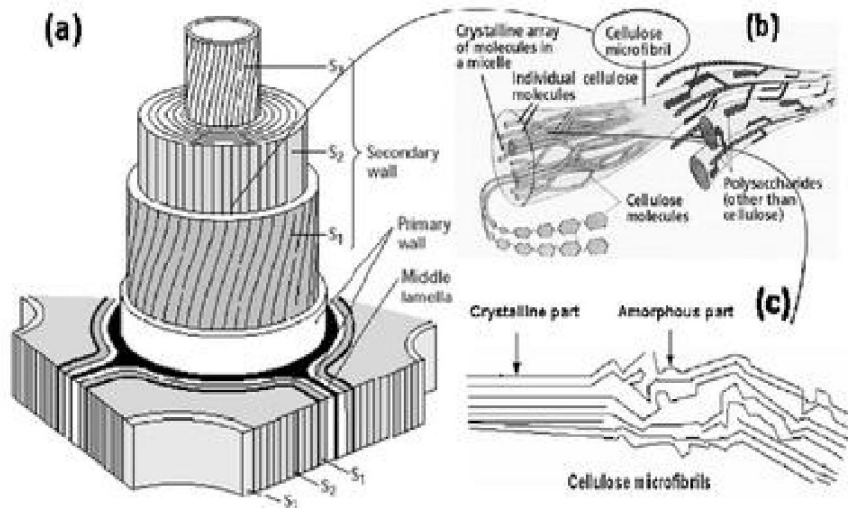
Σχήμα 3.9: Απεικόνιση μορφολογικών διαφορών μη ξυλωδών ινών. α) άχυρου, β) βαμβακιού, γ) λιναριού, δ) κανναβιού. ^[35]

3.3 Φυτικές ύλες για την παραγωγή χαρτιού

Οι φυτικές ύλες (ξύλο) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαρτιού συγκροτούνται από μικρές δομικές μονάδες, τα επιμήκη κύτταρα ή ίνες (fibers), τα οποία διαφέρουν μορφολογικά και λειτουργικά μεταξύ τους. Σε κάθε κύτταρο διακρίνεται η κυτταρική κοιλότητα (lumen) και το κυτταρικό τοίχωμα (wall).

Το τοίχωμα ενός φυτικού κυττάρου (Σχήμα 3.10) είναι ανθεκτικό, ελαστικό και διαπερατό από υγρά. Σχηματίζεται από ουσίες που κρίνονται από τον ίδιο το πρωτόπλασμα. Κινούμενοι από τον εξωτερικό του κυττάρου προς τα μέσα, συναντάμε τη μέση πλάκα (ML: middle lamella), η οποία καλύπτει το χώρο ανάμεσα σε δύο γειτονικά κύτταρα. Είναι πλούσια σε λιγνίνη (πάνω από 50 % σε ξηρή βάση) και πηκτίνες, ενώ η κυτταρίνη φαίνεται να απουσιάζει. Το πρωτογενές τοίχωμα (P: primary wall) το οποίο αποτελείται από ένα ακανόνιστο πλέγμα τυχαία διαρρυθμισμένων ινιδίων κυτταρίνης στα συνεχή κενά του οποίου αποτίθεται λιγνίνη, υμένια (ένα διακλαδισμένο πολυμερές με δομικές μονάδες εστεροποιημένα πολυκαρβονικά οξέα), φελλίνη, ημικυτταρίνες ή πηκτίνες. Τέλος το δευτερογενές τοίχωμα (S: secondary wall), που είναι πλούσιο σε

κυτταρίνη. Αποτελείται από μικροϊνίδια κυτταρίνης σε πυκνή παράλληλη διάταξη, εξαιτίας της οποίας τα κενά που χαρακτηρίζουν το πρωτογενές τοίχωμα είναι ελάχιστα και τα μη κυτταρινικά συστατικά λίγα. Σε μερικές περιπτώσεις το δευτερογενές τοίχωμα απουσιάζει τελείως, σε άλλες είναι λεπτό και ομογενές και σε άλλες είναι παχύ και αποτελείται από την εξωτερική στρώση (S_1), τη μεσαία στρώση (S_2) και την εσωτερική στρώση ή τριτογενές τοίχωμα (S_3 ή T).^[36,73]



Σχήμα 3.10: (α) Σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου. (β) Τα συστατικά της κυτταρίνης μικροϊνιδίων. (γ) Κρυσταλλικά και άμορφα μέρη μικροϊνιδίων.^[45]

3.3.1 Χημική σύσταση χαρτιού

Η χημική σύσταση του χαρτιού εξαρτάται από την πηγή που προέρχονται οι ίνες του. Διακρίνεται σε τέσσερις ομάδες οργανικών συστατικών την κυτταρίνη, την λιγνίνη, τις ημικυτταρίνες και τα εκχυλίσματα, με μια πέμπτη ομάδα, τα ανόργανα συστατικά (τέφρα), ροφημένα από τις προηγούμενες.

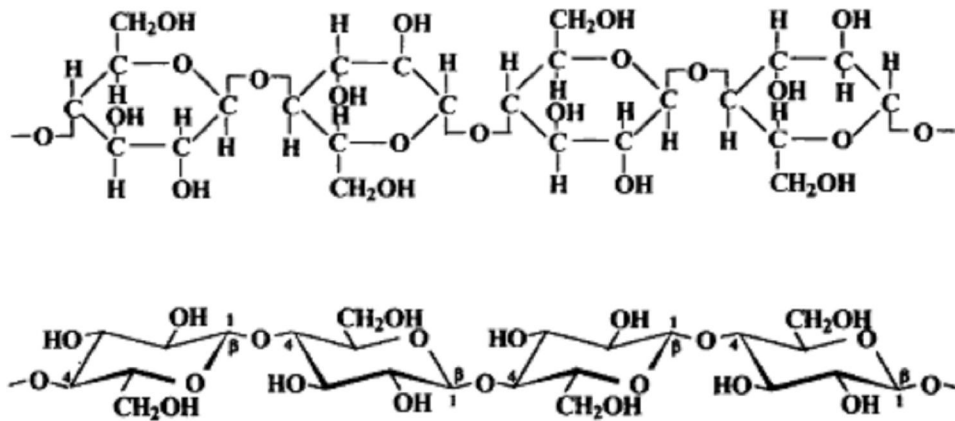
Τα βασικά βιοπολυμερή, δομικά συστατικά της πρώτης ύλης που ενδιαφέρουν την παραγωγή χαρτιού είναι: η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη.

3.3.2 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι η σπουδαιότερη και αφθονότερη οργανική ουσία που βρίσκεται στη φύση. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές, μεγάλου μήκους και βαθμού

πολυμερισμού με δομικές μονάδες β-D-γλυκοπυρανόζης, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς 1-4β, έτσι ώστε ο δακτύλιος της καθεμιάς να είναι στραμμένος κατά 180° σε σχέση με τον προηγούμενο του (Σχήμα 3.11).

Ο βαθμός πολυμερισμού της φυσικής κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα, εκτιμάται ότι είναι 12.000-15.000. Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στη χαρτόμαζα κυμαίνεται από 600 έως 1500.



Σχήμα 3.11: Μοριακή δομή της κυτταρίνης. ^[35]

Τα μακρομόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα το ένα δίπλα στο άλλο, συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας τα μικύλλια, περιοχές υψηλής κρυσταλλικότητας διαμέτρου 30-50 Å.

Λόγω του ότι ένα ποσοστό των ημικυτταρινών είναι ισχυρά συνδεδεμένο με αυτήν καθιστά δύσκολη την απομόνωση της. Η κλασική μέθοδος προβλέπει απομάκρυνση των εκχυλίσμων με χρήση οργανικών διαλυτών και νερού, της λιγνίνης με αέρια χλωρίωση και εκχύλιση με αλκοολικό διάλυμα αιθανολαμίνης 3% και των ημικυτταρινών με κατεργασία με υδατικό διάλυμα NaOH 17.5%. το υπόλειμμα ονομάζεται α – κυτταρίνη και αποτελείται από καθαρή κυτταρίνη και ένα μικρό ποσοστό ημικυτταρινών, ενώ μέρους της κυτταρίνης μικρού μοριακού βάρους έχει διαλυθεί κατά την αλκαλική κατεργασία μαζί με τις ημικυτταρίνες.

3.3.3 Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη είναι μίγμα συμπολυμερών ουσιών και μαζί με την κυτταρίνη και την λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των φυτικών ιστών. Η μοριακή αλυσίδα του μακρομορίου της ημικυτταρίνης αποτελείται από μίγμα πολυσακχαριτών. Πρόκειται για τις εξόζες, γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ουρονικά οξέα και τις πεντόζες. Ωστόσο οι μοριακές αλυσίδες τους έχουν μικρότερο μήκος και βαθμό πολυμερισμού (200 – 500 μονάδες) από την κυτταρίνη. Επίσης δεν σχηματίζουν σύνολα με μεγάλο βαθμό προσανατολισμού (κρυσταλλίτες) λόγω της ανάμιξης τους με τη λιγνίνη και την ύπαρξη διακλαδώσεων.

3.3.4 Λιγνίνη

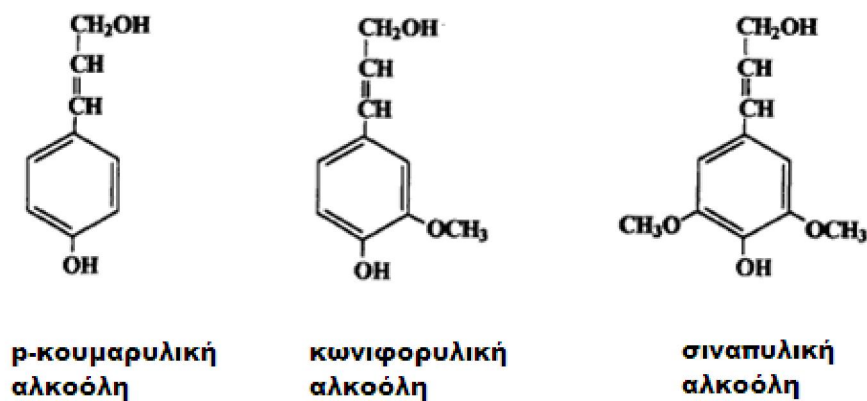
Η λιγνίνη είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Περιέχεται σε ποσοστό 17-25 % στα σκληρά ξύλα και κατά 24-2 % στα μαλακά ξύλα. Εμφανίζει διπλή δράση αφού λειτουργεί σαν ενισχυτικός παράγοντας στη σύνθεση της δομής του ξύλου αλλά και σαν συστατικό που βοηθάει στην αντίσταση του ξύλου απέναντι στην προσβολή από μικροοργανισμούς και στη σήψη.

Από δομική άποψη, το σύμπλοκο «κυτταρίνη-ημικυτταρίνες-λιγνίνη» θα μπορούσε να συσχετιστεί με το οπλισμένο σκυρόδεμα, όπου τα ινίδια της κυτταρίνης αποτελούν τον οπλισμό (σιδερόβερρες) και είναι εμβυθισμένα στο άμορφο υλικό (σκυρόδεμα) «ημικυτταρίνες-λιγνίνη». Δηλαδή η κυτταρίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, ενώ η λιγνίνη κρατά τον οπλισμό ακίνητο στη θέση του και δίνει αντοχή σε θλίψη. Επίσης η αντοχή του ξύλου σε θλίψη είναι ανάλογη της περιεκτικότητάς του σε λιγνίνη.^[73]

Στα φυτά και στη μηχανική χαρτόμαζα η λιγνίνη καλείται πρωτολιγνίνη και αυτό γιατί δεν έχει αποικοδομηθεί ή τροποποιηθεί με την εισαγωγή διαφόρων ομάδων στο μακρομόριό της. Η κατανομή της πρωτολιγνίνης στα κυτταρικά τοιχώματα δεν είναι ομοιόμορφη.

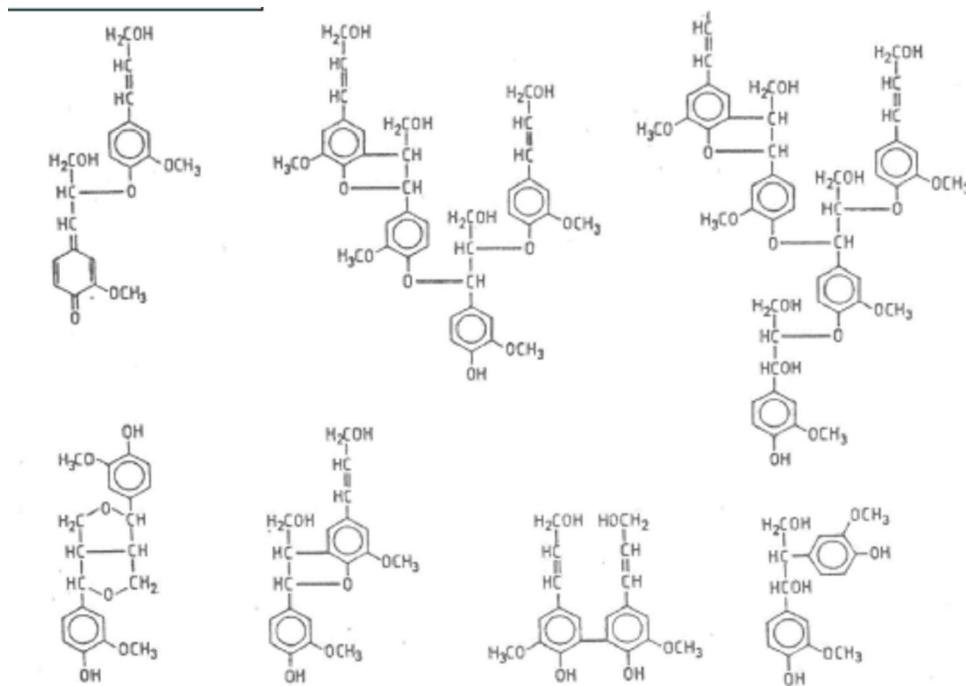
Στο μόριο της λιγνίνης οι δομικές μονάδες του φαινυλοπροπανίου συγκρατούνται μεταξύ τους με δυο είδη δεσμών. Τους δεσμούς άνθρακα (-C-C-) και τους αιθερικούς δεσμούς (-C- O -C). Οι δεσμοί άνθρακα αναπτύσσονται μεταξύ δακτυλίων φαινυλοπροπανίου, μεταξύ δύο αλειφατικών αλυσίδων προπανίου ή μεταξύ αλειφατικής αλυσίδας και δακτυλίου. Οι αιθερικοί δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ δύο υδροξυλίων της αλυσίδας του προπανίου, μεταξύ ενός φαινολικού και ενός αλειφατικού υδροξυλίου και τέλος ανάμεσα σε δύο φαινολικά υδροξύλια (Σχήμα 3.13).

Με τις ημικυτταρίνες και την κυτταρίνη, η λιγνίνη ενώνεται με χημικούς δεσμούς. Γενικά, η απομόνωση της από το ξύλο είναι εξαιρετικά δύσκολη έως αδύνατη. ^[42,68]



Σχήμα 3.13: Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης. ^[35]

Η αποικοδόμηση της λιγνίνης πραγματοποιείται με επίδραση αλκαλικού ή όξινου διαλύματος σε θερμοκρασιακή περιοχή 150^ο-180^ο. ^[68]



Σχήμα 3.14: Μέρη της λιβνίνης. [68]

Οι κυριότερες αντιδράσεις που υφίστανται οι πολυσακχαρίτες κατά τις κατεργασίες της χαρτόμαζας είναι η όξινη υδρόλυση και η αλκαλική υδρόλυση:

Στην όξινη υδρόλυση ο γλυκοζιτικός δεσμός υφίσταται υδρολυτική σχάση καταλυόμενη από οξέα. Η συνεχιζόμενη αποικοδόμηση της γλυκόζης και της ξυλόζης δίνει υδροξυμεθυλοφουρφουράλη και φουρφουράλη αντίστοιχα και στην συνέχεια προϊόντα αντιδράσεων συμπύκνωσης. Η αύξηση της συγκέντρωσης, του χρόνου και της θερμοκρασίας του οξέος ευνοεί την όξινη υδρόλυση. Συνήθως, πραγματοποιείται σε αραιό οξύ (<1%) και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180°C. [37]

Σε αλκαλικό περιβάλλον η διάσπαση υδατανθράκων είναι εντονότερη. Ακόμη και σε ήπιες συνθήκες οι ημικυτταρίνες αποικοδομούνται πολύ εύκολο αντίθετα με την κυτταρίνη. Ο τρόπος αποικοδόμησής τους είναι βηματικός, δηλαδή πρόκειται για αντίδραση των αναγωγικών ακραίων ομάδων των αλυσίδων που οδηγεί στη μία προς μία αφαίρεση των δομικών μονάδων των σακχάρων. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος με το πλήθος των αναγωγικών ομάδων της κυτταρίνης. Ο τερματισμός της

αλκαλικής υδρόλυσης οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση ισομερισμού της ακραίας αλδεϋδομάδας που σε οξειδωμένο μετασακχαρινικό οξύ, με την πάροδο του χρόνου της αλκαλικής δράσης γίνεται πιο σημαντική. [38,39] Έτσι η υψηλού βαθμού πολυμερισμού κυτταρίνη, αποικοδομείται σε προϊόντα μικρότερου βαθμού πολυμερισμού που είναι η β-κυτταρίνη και η γ-κυτταρίνη. [40,41]

3.4 Παραγωγή χαρτόμαζας

Σε κάθε φυτικό υλικό οι ίνες της κυτταρίνης είναι παράλληλες και συγκολλημένες μεταξύ τους. Για να μετατραπεί το υλικό αυτό σε χαρτί, πρέπει οι ίνες του να διαχωριστούν και να διευθετηθούν τυχαία πάνω σε ένα επίπεδο. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με μηχανική ή χημική διάσπαση και μερική ή ολική απομάκρυνση κυρίως της λιγνίνης και εν μέρει και της ημικυτταρίνης.

Οι απελευθερωμένες ίνες της κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και το γεγονός αυτό προκαλεί τον εύκολο διασκορπισμό τους μέσα στο νερό. Οι ίνες της κυτταρίνης που έχουν διασκορπιστεί σε νερό, έχουν την ιδιότητα να συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους κατά την απομάκρυνση του νερού και την ξήρανσή τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο μεγάλο πλήθος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών των ινών. Αυτό το φαινόμενο είναι πλήρως αντιστρεπτό. Είναι λοιπόν φανερό πως η επ' άπειρον ανακύκλωση του χαρτιού είναι θεωρητικά τουλάχιστον δυνατή, αρκεί να μη συμβαίνει φθορά των ινών.

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

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

απομακρυνθούν σε σημαντικό ποσοστό και οι ημικυτταρίνες, τότε η μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας μειώνεται.

Με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης είναι ουσιαστικά μηδενικό, ενώ η μετατροπή των ινών σε λεπτά ινίδια περιορισμένη. Έτσι, η επιφάνεια των ινών δεν αυξάνεται πολύ, ενώ το μήκος τους συχνά είναι μειωμένο εξαιτίας της μηχανικής τους καταπόνησης κατά την τριβή. Για τους λόγους αυτούς η μηχανική χαρτόμαζα έχει συγκριτικά μικρή μηχανική αντοχή και (κατά τη μετατροπή της σε χαρτί) πρέπει να αναμιγνύεται για ενίσχυση των αντοχών της με χημική χαρτόμαζα. Αντίθετα, οι χημικές μέθοδοι παραγωγής χαρτόμαζας έχουν σαν αποτέλεσμα την πλήρη σχεδόν απομάκρυνση της λιγνίνης και τη μερική της ημικυτταρίνης χωρίς σημαντική μηχανική καταπόνηση των ινών της κυτταρίνης. Για τους λόγους αυτούς οι χημικές χαρτόμαζες παρουσιάζουν συγκριτικά μεγάλη μηχανική αντοχή. ^[69,73]

Πριν όμως προχωρήσουμε στο στάδιο της πολτοποίησης καλό είναι να αναφερθούμε και στα στάδια της προεπεξεργασίας της φυτικής ύλης. Αυτά περιλαμβάνουν την αποφλοιώση των κορμών δένδρων και τον τεμαχισμό τους σε μικρά κομμάτια. Λόγω του ότι οι φλοιοί των δένδρων είναι έντονα χρωματισμένοι και περιέχουν μικρό ποσοστό ινών με μέτρια αντοχή, ο φλοιός πρέπει να απομακρυνθεί. Αλλιώς τα τεμαχίδια του θα εμφανιστούν στο χαρτί με τη μορφή σκούρων στιγμάτων ή λεκέδων. Ο τεμαχισμός των αποφλοιωμένων κορμών έχει ως στόχο την αποτελεσματικότερη χημική κατεργασία του ξύλου (ομοιόμορφος εμποτισμός με τα διαλύματα των αντιδραστηρίων). Τα μικρά κομμάτια ξύλου έχουν διάμετρο από 0,3 έως 0,6 cm και μήκος μέχρι 1,8 cm. Στην συνέχεια, τα κομμάτια αυτά διέρχονται από κόσκινα με στόχο να απομακρυνθούν τόσο τα λεπτόκοκκα σωματίδια (σκόνη) όσο και τα μεγάλα κομμάτια ή/και τα τυχόν συσσωματώματα και, ακολούθως, υπόκεινται σε πολτοποίηση. ^[43,71]

Σκοπός της πολτοποίησης είναι να απομακρύνει κατά το δυνατόν πλήρως τις λιγνίνες και μερικώς τις ημικυτταρίνες καθώς επίσης και να ξεχωρίσει μεταξύ τους τις ίνες κυτταρίνης χωρίς να τις καταστρέψει.

3.4.1 Μέθοδοι παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας

3.4.1.1 Μηχανική μέθοδος (GW)

Η μηχανική μέθοδος πετυχαίνει τη δημιουργία του πολτού με συμπίεση και τριβή της πρώτης ύλης πάνω σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους ή δίσκους, έτσι ώστε οι ίνες να διαχωριστούν μεταξύ τους μηχανικά, χωρίς καμιά μεταβολή στη χημική σύσταση. Η τριβή γίνεται μέσα σε ζεστό νερό που βοηθά το μαλάκωμα του υλικού, απάγει τη θερμότητα και απομακρύνει τις απελευθερωμένες ίνες.

Παρά τη μεγάλη απόδοση της σε πολτό, το χαρτί που δίνει κιτρινίζει με την πάροδο του χρόνου γιατί έχει μικρές μηχανικές αντοχές. Χρησιμοποιείται κυρίως στο δημοσιογραφικό χαρτί (70-80 % μηχανικό πολτό), καθώς και σε άλλα είδη χαρτιού, σε μείγμα με χημικούς πολτούς. Ωστόσο μεγάλο είναι και το κόστος της σε ηλεκτρική ενέργεια.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα της παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας με μια αύξηση της μηχανικής αντοχής του προϊόντος. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που συνδυάζουν τη μηχανική με τη θερμική και τη χημική κατεργασία. Οι κατεργασίες αυτές γίνονται σχεδόν πάντα στα κλειστά δοχεία της μηχανικής κατεργασίας με “disc refiners” που επιτρέπουν την παροχή ατμού και χημικών αντιδραστηρίων. Οι κυριότερες από τις μεθόδους αυτές είναι:

είναι:

- Η υπό πίεση μηχανική μέθοδος (P.G.W.P.): Είναι μια αρκετά παλαιά μέθοδος που από το 1979 έχει ξαναέρθει στην επικαιρότητα από σκανδιναβικές κυρίως εταιρείες. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την κλασική μέθοδο στο ότι η τριβή των ξεφλουδισμένων κορμών με τους περιστρεφόμενους κυλίνδρους γίνεται σε κλειστό χώρο και κάτω από πίεση 2 έως 3 atm. Η πίεση αυτή δημιουργείται από πεπιεσμένο αέρα που εισάγεται στον κλειστό χώρο, καθώς και από ατμό που παράγεται από το νερό που ψύχει τις επιφάνειες τριβής. Η λειτουργία υπό πίεση επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυλίνδρων πάνω από τη θερμοκρασία των 100 °C (όπου κανονικά βράζει το νερό ψύξης). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η λιγνίνη παρουσιάζει κάποια θερμοπλαστική συμπεριφορά και μαλακώνει, επιτρέποντας την

αποκόλληση χωρίς έντονη καταπόνηση σχετικά μεγάλων και ακέραιων ινών. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα είναι πιο μαλακή και έχει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από αυτή της G.W. Σε σύγκριση με την T.M.P. έχει μικρότερη μηχανική αντοχή αλλά καλύτερη ικανότητα ανάκλασης του φωτός και απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή επιτρέπει τη χρήση της χαρτόμαζας αυτής στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων, περιοδικών, τηλεφωνικών καταλόγων κ.ά. μετά την ανάμιξή της με μικρότερη ποσότητα χημικής χαρτόμαζας. Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι ίδιες ή λίγο μεγαλύτερες από αυτές της G.W. δηλαδή 1400 έως 1600 KWh ανά τόνο παραγόμενης χαρτόμαζας. ^[35]

- Η θερμομηχανική μέθοδος (T.M.P.): Σε αυτήν τα ραβδάκια του ξύλου υφίστανται μια προκατεργασία με ατμό σε πίεση 2,8 atm για 2 έως 4 λεπτά και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στους δίσκους που έχουν τροποποιηθεί ώστε να λειτουργούν σε αυξημένη πίεση. Οι απαιτήσεις της θερμομηχανικής μεθόδου σε ενέργεια είναι μεγαλύτερες από εκείνες της κλασικής μηχανικής μεθόδου και κυμαίνονται από 1900 μέχρι 2900 KWh ανά τόνο μηχανικής χαρτόμαζας. Το μειονέκτημα αυτό αποτρέπει την υιοθέτηση της μεθόδου σε όλες σχεδόν τις χώρες της Δ. Ευρώπης, εκτός από τις Σκανδιναβικές. Το κύριο πλεονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η χαρτόμαζα που παράγει έχει-σε σύγκριση με τη μηχανική χαρτόμαζα-αυξημένη μηχανική αντοχή, συνήθως 50% μεγαλύτερη. Έτσι, η χαρτόμαζα αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων χωρίς να χρειάζεται να ενισχυθεί με προσθήκη της ανθεκτικότερης και ακριβότερης χημικής χαρτόμαζας. Σημαντικό μειονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει μικρότερη ανακλαστική ικανότητα του φωτός από ότι η μηχανική χαρτόμαζα. Το γεγονός αυτό περιορίζει συχνά τις δυνατότητες χρήσης της χαρτόμαζας αυτής, γιατί συνήθως ο καταναλωτής συνδέει σε πολλές περιπτώσεις το ανοιχτό χρώμα του χαρτιού με την καθαρότητά του. Κατάλληλη πρώτη ύλη για την T.M.P. είναι, όπως και για την G.W., το ξύλο από αειθαλή δέντρα και ιδιαίτερα από έλατο. Το ξύλο από τα φυλλοβόλα δέντρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μεθόδους όπως η C.T.M.P. που συνδυάζουν τη μηχανική με μια ήπια χημική επεξεργασία. ^[35]
- Η Χημικοθερμομηχανική μέθοδος C.T.M.P.: Επιτρέπει την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας από το ξύλο τόσο των αειθαλών όσο και των φυλλοβόλων δέντρων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη χημική κατεργασία με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής

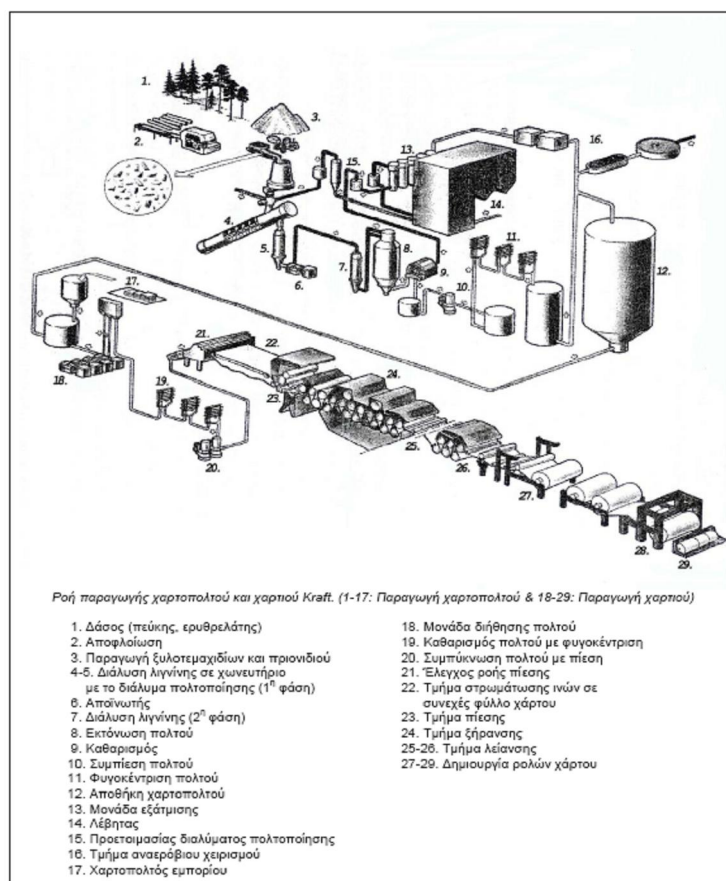
χαρτόμαζας με δίσκους. Η χημική κατεργασία μπορεί να προηγηθεί ή και να γίνει ταυτόχρονα με τη μηχανική κατεργασία με δίσκους. Τα χημικά αντιδραστήρια (συνήθως NaOH, Na₂SO₃, ή NaOH και ανθρακινόνη) χρησιμοποιούνται σε μικρή αναλογία, 1 έως 2% και για μικρό χρονικό διάστημα, 3 με 10 λεπτά σε θερμοκρασίες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

3.4.1.2 Χημική μέθοδος

Οι χημικές μέθοδοι παραγωγής πολτού περιλαμβάνουν δύο μεγάλες ομάδες: τις μεθόδους των θεικών και τις μεθόδους των θειωδών.

Η μέθοδος των θεικών, γνωστή ως μέθοδος kraft, είναι η φθηνότερη και η περισσότερο διαδεδομένη. Η μέθοδος kraft παράγει χαρτί μεγάλης μηχανικής αντοχής, με σκοτεινό όμως σρώμα, μικρή απόδοση (περίπου 48%) και λεύκανση δύσκολη και ρυπογόνα. Η κατεργασία γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες, θερμοκρασία 170-175° C, πίεση 6,8-7,5 atm και χρόνο κατεργασίας 2 -3 hr. Το υγρό της κατεργασίας είναι υδατικό διάλυμα που περιέχει 60 g NaOH, 22 g Na₂S και 15 g Na₂CO₃ ανα λίτρο. Τα υγρα κατεργασίας και έκπλυσης ανακτώνται με συμπύκνωση, καύση και επεξεργασία με Ca(OH)₂, και ανακυκλώνονται.

Τροποποιήσεις της μεθόδου είναι η μέθοδος θεικών ανθρακινόνης (KRAFT-AQ) όπου η AQ δρώντας καταλυτικά, μιάνει την απαίτηση σε χημικά και έντονες συνθήκες και η μέθοδος θεικών-οξυγόνου (KRAFT-O) στην οποία ακολουθείται απο ήπια κατεργασία kraft απο NaOH και οξυγόνο.



Σχήμα 3.15: Ροή παραγωγής χαρτοπολτού και χαρτί kraft. [70]

Η μέθοδος των θειωδών (sulfite) παράγει χαρτί λευκότερο και με μεγαλύτερη απόδοση (54 %) από αυτήν της kraft, αλλά με μικρότερες μηχανικές αντοχές.

Οι συνθήκες κατεργασίας είναι ισχυρά όξινες, με διάλυμα SO_2 σε θερμοκρασία $140\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 4-6 atm. Η αδυναμία ανακύκλωσης σημαντικού ποσοστού του χρησιμοποιούμενου SO_2 και η αύξηση του κόστους παραγωγής του (από καύση του θείου) έχει οδηγήσει στη βαθμιαία και σχεδόν πλήρη εξαφάνιση όλων των εργοστασίων που χρησιμοποιούσαν $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για τη δέσμευση μέρους του SO_2 . Τα υγρά της κατεργασίας δεν ανακυκλώνονται και είναι εξαιρετικά ρυπογόνα. Οι νεότερες μέθοδοι (γνωστές σαν θειωδών-Bisulphate) χρησιμοποιούν σαν βάσεις το $\text{Mg}(\text{OH})_2$, το NaOH ή διάλυμα αμμωνίας. Στις περιπτώσεις αυτές, οι συνθήκες κατεργασίας είναι λιγότερο όξινες και ο χρόνος κατεργασίας αρκετά μικρότερος, ενώ η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει σε σύγκριση με αυτή των όξινων θειωδών μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί με τροποποίηση της μεθόδου των θειωδών είναι: Η μέθοδος

θειωδών μεγάλης απόδοσης (HYS), η ουδέτερη ημιχημική μέθοδος των θειωδών (NSSC) και η ημιαλκαλική μέθοδος θειωδών-Ανθρακινόνης (SAP-AQ). [44,68,71,72]

Μετά την παραγωγή χαρτοπολτού με κάποια από τις παραπάνω μεθόδους πολτοποίησης ακολουθεί: [73]

- **Καθαρισμός** του πολτού από ξένα σώματα με κοσκίνισε και υδροκυκλώνες.
- **Λεύκανση** σε πολλά στάδια. Μετά από κάθε στάδιο κατεργασίας ο πολτός πλένεται με μεγάλη ποσότητα νερού για την απομάκρυνση των χημικών και των διαλυμένων συστατικών.
- **Μηχανική κατεργασία** σε κατάλληλα μηχανήματα, για την καλύτερη απελευθέρωση των ινών του υλικού, τη διάσπαση των συσσωματωμάτων τους και τη βελτίωση των μηχανικών αντοχών του χαρτιού.
- **Ανάμειξη του πολτού με πρόσθετα** για την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του χαρτιού.
- **Παραγωγή του χαρτιού** στη χαρτοποιητική μηχανή, στην οποία ο πολτός υπό μορφή πολύ αραιού αιωρήματος σε νερό αποτίθεται πάνω σε ένα οριζόντιο κινούμενο μεταλλικό ύφασμα, αφυδατώνεται πρώτα με εφαρμογή κενού, έπειτα με πρέσες και θερμό ατμό και ψύχεται. Η χαρτοποιητική μηχανή μπορεί να περιλάβει και συστήματα λείανσης της επιφάνειας καθώς επίσης και επιφανειακής επίχρισης με χημικά.



Σχήμα 3.16: Λευκασμένο –μη λευκασμένος χαρτοπολτός [70]



Σχήμα 3.17: Έτοιμος χαρτοπολτός [70]

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η εφημερίδα. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι το μελάνι που χρησιμοποιείται στις εφημερίδες προέρχεται κυρίως από το χαλκό. Η παρουσία του χαλκού μαζί με τα μπλε και πράσινα μελάνια βασίζεται στην χρωστική ουσία της φθαλοκυανίνης. Η σχέση μεταξύ του μπλε χρώματος εκτύπωσης και της συγκέντρωσης του χαλκού είναι άμεσα υποθετική, αφού δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί ποσοτικά .[□]

Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικό Μέρος

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων στις οποίες έχει υποβληθεί το χαρτί. Οι αναλύσεις περιλαμβάνουν: φασματομετρία υπερύθρου (FTIR), περιθλασιμετρία με ακτίνες X (XRF) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Πραγματοποιήθηκαν επίσης, μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα και δοκιμές έκπλυσης βάση οδηγίας.

4.1 Προσροφητικό μέσο

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η προετοιμασία προσροφητικού μέσου πραγματοποιήθηκε ως εξής: 100 g εφημερίδας (υγρασίας σε ισορροπία προς τις συνθήκες του περιβάλλοντος) τεμαχίστηκαν σε κομμάτια διαστάσεων 4mm x 45mm με τη βοήθεια του μηχανήματος καταστροφής χαρτιών (paper – shredding machine, Fellowes, PS-62C). Στην τεμαχισμένη ποσότητα εφημερίδας προστέθηκαν 2,8 L απιονισμένου νερού προκειμένου να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες 3,3%. Το εν λόγω αιώρημα τοποθετήθηκε σε πολτοποιητή (Maelstrom) για 20 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί ως προς τα περιεχόμενα σε αυτό μελάνια. Ακολούθησε διήθηση του αιωρήματος υπό ελαττωμένη πίεση με ηθμό Buchner και ξήρανση σε φούρνο με θερμό αέρα σε θερμοκρασία 50°C. Η ξηρή χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε αναμεικτήρα (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) για περίπου ένα λεπτό προκειμένου να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp) και επομένως μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τα μεταλλικά ιόντα των υπό εξέταση υδατικών διαλυμάτων. Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός της υγρασίας της παραχθείσας χαρτόμαζας.

Μετά το τέλος της πολτοποίησης πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης στο διήθημα με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που είναι υδατοδιαλυτά και απομακρύνονται κατά το στάδιο αυτό. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διήθημα μετά το στάδιο της πολτοποίησης κυμαίνονται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Η ένδειξη αυτή μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα δεν είναι υδατοδιαλυτά όπως παρατηρήθηκε και από το

test εκπλυσιμότητας (Υποκεφάλαιο 4.3) με νερό βάσει της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 99/31/ΕΚ.



Σχήμα 4.18: Στάδια προετοιμασίας προσροφητικού μέσου: τεμαχισμός εφημερίδας, ζήρανση μετά την πολτοποίηση και τελική μορφή προσροφητικού

Ο **πολτοποιητής** (Maelstrom, του οίκου “Thwing –Albert Instrument Company”, Philadelphia, USA) 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. ^[68]

4.2 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα

Στην παρούσα εργασία, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) με την βοήθεια του αυτόματου αναλυτή TOC V-csh της εταιρίας Shimadzu (Σχήμα 4.19). Στόχος του προσδιορισμού TOC στην χαρτόμαζα είναι ο έλεγχος της ποιότητας και το επίπεδο ρύπανσης των υδάτων ως προς την παρουσία οργανικών συστατικών.



Σχήμα 4.19: Όργανο μέτρησης Ολικού Οργανικού Άνθρακα

Ο προσδιορισμός του **Ολικού Οργανικού Άνθρακα** (TOC) πραγματοποιήθηκε σε όργανα αναλυτή (TOC analyzers) στα οποία γίνεται καταλυτική καύση με O_2 στους $950\text{ }^\circ\text{C}$, ή οξείδωση με υπερθεϊκό νάτριο. Το παραγόμενο CO_2 διέρχεται από ανιχνευτή φασματοφωτόμετρου υπερύθρου, IR και ποσοτικοποιείται. Ακολούθως, ανιχνεύεται ο ανόργανος άνθρακας κατά τη διέλευση από διάλυμα φωσφορικού οξέος και ποσοτικοποιείται από IR. Τελικά, οργανικός άνθρακας υπολογίζεται από την διαφορά ολικού και ανόργανου άνθρακα.^[73]

Το δείγμα της χαρτόμαζας πριν την τοποθέτησή του στη συσκευή μέτρησης ολικού άνθρακα, παρέμεινε στο φούρνο για 24 ώρες μέχρι απόκτησης σταθερού ξηρού βάρους.

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5:

Ποσότητα δείγματος χαρτιού προς ανάλυση (mg)	Ολικός άνθρακας (TC) (mg)	
	TOC (mg)	IC (mg)
50,1	23,4	0
51	24,8	0
23,2	10,66	0
25,4	11,97	0
24,8	11,89	0
24,4	12,13	0

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα TOC στην χαρτόμαζα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5 η ποσοστιαία μέση τιμή της περιεκτικότητας του υπό εξέταση προσροφητικού μέσου σε ολικό οργανικό C είναι: $(47,87 \pm 1,88)\%$, τιμή που συμφωνεί με την βιβλιογραφία.

4.3 Μελέτη εκπλυσιμότητας μεταλλικών ιόντων από το εξεταζόμενο προσροφητικό μέσο

Τα test εκπλυσιμότητας (leaching tests) συχνά εφαρμόζονται έτσι ώστε να προσομοιάζουν σενάρια εκχύλισης επί τόπου ή για να προσδιορίσουν ειδικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα η κινητικότητα των ρύπων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος, η αποδέσμευση συστατικών που σχετίζονται με την γονιμότητα του εδάφους. Έχουν αναπτυχθεί διεθνώς δεκάδες δοκιμές που αφορούν διάφορους τύπους υλικών καθώς επίσης τα σενάρια διαχείρισής τους και τις συνθήκες διάθεσης-απόρριψης. Υπάρχει επίσης ένας αριθμός παραμέτρων που μπορεί να

επιρεάσει την εκχυλισσιμότητα των ρυπαντών και οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζεται και υλοποιείται μία δοκιμή εκχυλισσιμότητας.^[77]

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν test επλυσιμότητας μεταλλικών ιόντων από την παραχθείσα χαρτόμαζα βάσει των ακόλουθων πρότυπων μεθόδων:

- Χώνευση (κατά την μέθοδο Χρηστίδη)
- Test εκπλυσιμότητας EPA με CH₃COOH
- Test εκπλυσιμότητας βάσει ευρωπαϊκής οδηγίας 99/31/EK με απιονισμένο νερό
- Test εκπλυσιμότητας με συσκευή χώνευσης

Οι δοκιμές αυτές ανήκουν στην κατηγορία δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου, στις οποίες η εκχύλιση λαμβάνει χώρα με συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου. Περιλαμβάνουν την ισορροπία του εξεταζόμενου στερεού υλικού με ένα διάλυμα εκχύλισης σε συγκεκριμένη αναλογία στερεού:υγρού, θερμοκρασία και χρόνο επαφής. Στη συνέχεια, το δείγμα διηθείται και προσδιορίζεται η ποιότητα του εκχυλίσματος (συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, αλκαλίων).

Στα διηθήματα που παρήχθησαν από τις παραπάνω μεθόδους έγιναν πολυστοιχειακές ποσοτικές αναλύσεις με τις μεθόδους της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και της φασματοφωτομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

Στην συνέχεια γίνεται μια σύντομη αναφορά στις μεθόδους ενόργανης ανάλυσης των πολυστοιχειακών αναλύσεων.

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων για τα δείγματα έγιναν με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Η μέθοδος **Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)** βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η εκτίμηση των στοιχείων, πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο Agilent Technologies (200 Series AA) (Σχήμα 4.20).^[58,73]



Σχήμα 4.20: Όργανο Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση της χαρτόμαζας και κυρίως ο έλεγχος της συγκέντρωσης των μετάλλων προσδιορίστηκε με **Φασματοφωτομετρία Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS)**. Ο όρος πλάσμα αναφέρεται σε αέρια υψηλού ιονισμού, στα οποία ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι προσεγγιστικά ίσος με τον αριθμό θετικά φορτισμένων ιόντων. Ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα, γίνεται με φασματοφωτόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z). Η ευρεία χρήση της μεθόδου βασίζεται στα χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας (LDO: Low Detection Limits) καθώς και την υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια που παρέχει. Συνήθως το μίγμα μελετάται σε υγρή μορφή για λόγους ομοιογένειας, ευκολίας χειρισμού και δυνατότητας παρασκευής προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης (standard).^[58,73]

Για αυτό το λόγο, το δείγμα (χαρτόμαζα) υπέστη διαλυτοποίηση για την πραγματοποίηση της στοιχειακής ανάλυσης. Αυτό το επιτεύχθηκε με εν θερμώ **χώνευση** με μίγμα ανόργανων οξέων (νιτρικού, υδροχλωρικού, θειϊκού). Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων και των μετάλλων στα διαλυτοποιημένα δείγματα με χρήση φασματόμετρου.

Έπεται μια σύντομη περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο της τοξικότητας, της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων και της επικινδυνότητας που παρουσιάζει το προς εξέταση δείγμα.

- **Χώνευση- Πέψη βάσει της μεθόδου Χρησιτίδη**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση της μεθόδου έχει ως εξής: σε 10 ml HNO₃ και 2 ml H₂SO₄ προστέθηκε 1 gr ξηρού βάρους, τα οποία θερμαίνονται ήπια σχεδόν μέχρι ξηρού. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε διακοπή της θέρμανσης και έγινε προσθήκη άλλων 5 ml HNO₃ τα οποία θερμαίνονται μέχρι την πλήρη πέψη. Μετά την πέψη πραγματοποιήθηκε αραιώση στα 80 ml και διήθηση με μεμβράνη μεγέθους 0,45 μ και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε αραιώση στα 100 ml. Τέλος, έγινε μεταφορά 5 – 20 ml σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και εξουδετέρωση με NaOH και φαινολοφθαλεΐνης για τον προσδιορισμό των SO₄ με φωτόμετρο. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων με ICP-MS και AAS γίνεται αραιώση στα 100 ml.

Αντιδραστήρια (ml)		Μάζα χαρτιού (1 g ξ.β.)	Τελικός όγκος διηθήματος προς ανάλυση (ml)
HNO ₃	H ₂ SO ₄		
10	2	0.996	100

Πίνακας 4.6: Συνθήκες πειράματος κατά την μέθοδο Χρησιτίδη

- **Διαδικασία εκχύλισης χαρακτηριστικής τοξικότητας (TCLP) – EPA 1311**

Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δοχείο εκχύλισης λόγο υγρού:στερεού 20:1. Ακολούθως, το μείγμα αναδεύεται με ταχύτητα 30 rpm για 18 hr. Μετά την πάροδο των 18 ωρών το μίγμα διηθείται και αναλύεται.

Συνθήκες πειράματος: Ανάδευση για 18 ώρες 1 g χαρτιού με 35 ml CH₃COOH (0,1 N, pH =2,87) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μάζα χαρτιού: 1,1376 g (1g ξ.β)

Τα όρια τοξικότητας μετάλλων για τη δοκιμή εκχύλισης TCLP παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Στοιχείο	TCLP (mg/l)
As	5
Cd	1
Pb	5
Cr	5
Se	1
Ag	5
Ba	100
Hg	0,2

Πίνακας 4.7: Όρια τοξικότητα μετάλλων για τη δοκιμή εκχύλισης TCLP (EPA)

- **Test εκπλυσσιμότητας βάσει ευρωπαϊκής οδηγίας με απιονισμένο νερό**

Η πειραματική διαδικασία με βάση την οδηγία έχει ως εξής: σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε 25 ml απιονισμένο νερό και 2,5 gr δείγματος, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 hr.

Συνθήκες πειράματος: Ανάδευση για 24 ώρες 1 g χαρτιού με 35 ml H₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μάζα χαρτιού: 1,1376 g (1g ξ.β)

Παρατήρηση: Λόγω της «χνουδωτής υφής» του δείγματος πραγματοποιήθηκαν κάποιες μικρές τροποποιήσεις στο λόγο στερεού:υγρού γιατί η χαρτόμαζα απορροφούσε όλο το διάλυμα και η ανάδευση δεν ήταν εφικτή.

- **Test εκπλυσιμότητας με συσκευή χώνευσης**

Όπως εξηγήθηκε παραπάνω, η μελέτη της στοιχειακής ανάλυσης με AAS προϋποθέτει δείγμα σε υγρή μορφή και για αυτό το λόγο έγινε χώνευση με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Αντιδραστήρια (ml) H ₂ SO ₄ (>95%)	H ₂ O ₂	Μάζα χαρτιού (0,5 g ξ.β.)	Τελικός όγκος διηθήματος προς ανάλυση (ml)	Θέρμανση (°C)
6	16,7	0,5383	50	445-450

Πίνακας 4.7: Συνθήκες πειράματος για διαλυτοποίηση χαρτόμαζας.

4.4 Αποτελέσματα πολυστοιχειακών ποσοτικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των πολυστοιχειακών ποσοτικών αναλύσεων των μεθόδων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

4.4.1 Εξεταζόμενα στοιχεία: Βαρέα Μέταλλα

Δοκιμές Έκπλυσης	V _{διηθ} (ml)	Cr	Cu	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Zn
Διήθημα από test χώνευσης (Μέθοδος Χρηστίδη)	100	N/D	6,5	43,4	112,6	2,5	N/D	40	33
Διήθημα από test χώνευσης με συσκευή χώνευσης	50	N/D	1,7	24	42,45	N/D	N/D	N/D	23,9
Διήθημα από test εκπλυσιμότητας με νερό απιονισμένο	35	N/D	N/D	N/D	1,02	1,155	N/D	N/D	5,71
Διήθημα από test εκπλυσιμότητας με οξικό οξύ (EPA)	35	N/D	0,88	63	3,64	N/D	N/D	106,75	79,28

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

4.4.2 Εξεταζόμενα στοιχεία: Αλκάλια

Δοκιμές Έκπλυσης	K	Na	Ca	Mg
Διήθημα από test χώνευσης (Μέθοδος Χρηστίδη)	120,10	2260,00	186,00	95,30
Διήθημα από test χώνευσης με συσκευή χώνευσης	173,25	978,00	3785,00	198,75
Διήθημα από test εκπλυσιμότητας με νερό απιονισμένο	27,16	780,50	20,37	3,36
Διήθημα από test εκπλυσιμότητας με οξικό οξύ	94,57	962,50	1260,00	67,13

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα δοκιμών έκπλυσης σε αλκάλια ανά 1 g ξ.β χαρτιού (mg/kg)

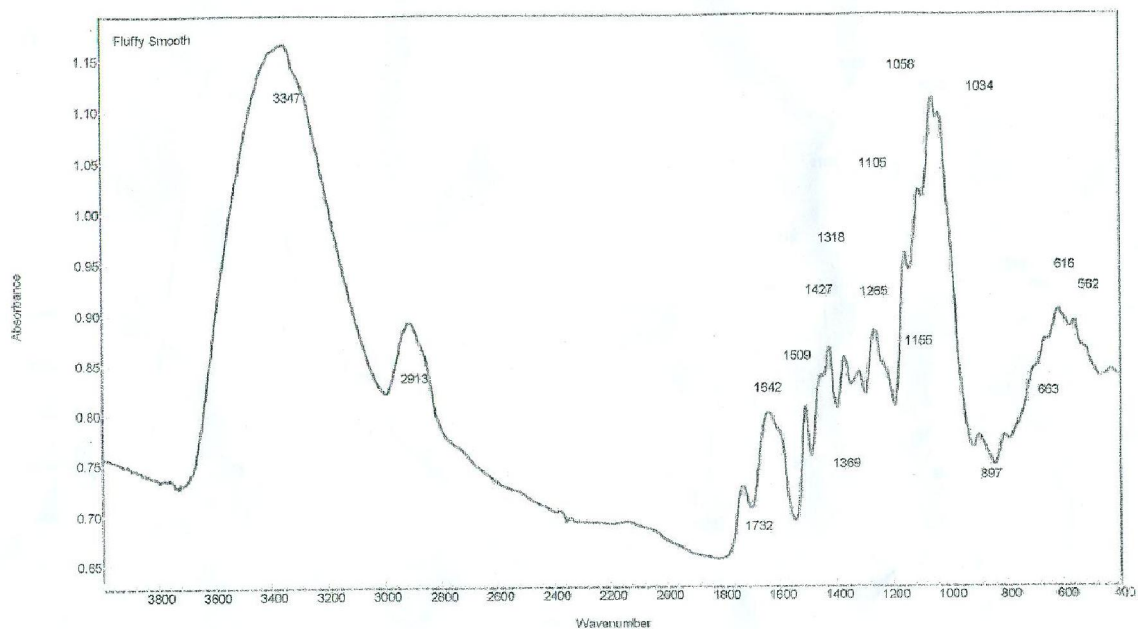
Σύμφωνα με τις δοκιμές εκχύλισης και χώνευσης παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις στο χαρτί σε βαρέα μέταλλα είναι εντός των ορίων όπως ορίζουν οι νομοθεσίες απόθεσης αποβλήτων στο περιβάλλον.

Στην περίπτωση της έκπλυσης της χαρτόμαζας με απιονισμένο νερό (Πίνακα 4.8) παρατηρήθηκε ότι η μεταφορά των βαρέων μετάλλων από το στερεό στο υγρό είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζει το φαινόμενο της προσρόφησης.

4.5 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο FTIR

Για την εύρεση και τον προσδιορισμό των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (χαρτόμαζα), μελετήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (Σχήμα 4.20). Για την ταυτοποίηση των κορυφών - δονήσεων του ληφθέντος φάσματος και την αντιστοιχία αυτών σε πιθανές ενεργές ομάδες (χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων) της χαρτόμαζας, οι προκύπτουσες κορυφές συγκρίθηκαν με τα φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων από βιβλιογραφικές πηγές. ^[57, 60, 73]

Η Φασματομετρία Υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το μόριο μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.^[73]



Σχήμα 4.20: Φάσμα προσροφητικού μέσου (χαρτόμαζα)

Σύμφωνα με το υπέρυθρο φάσμα από την FTIR το χαρτί παρουσιάζει διάφορες ζώνες απορρόφησης. Οι κορυφές μεταξύ $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις τάσεις των υδροξυλίων OH-. Οι κορυφές $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δεσμούς υδρογόνου O - H και οι κορυφές $2916 - 2849 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε ομάδες αλκυλίων ενώ δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών O-H, παρουσιάζονται στις κορυφές $1635 - 1640 \text{ cm}^{-1}$. Οι μικρές κορυφές 1370 και 1315 cm^{-1} οφείλονται σε παραμορφώσεις C-H και C-OH της κυτταρίνης, αντίστοιχα. Η FTIR έδειξε επίσης χαρακτηριστικά κυτταρίνης στις κορυφές $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Δονήσεις τάσεως ή εκτατικές, εμφανίζονται στις κορυφές $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ λόγω των δεσμών C-C και C-O. Οι κορυφές κοντά στα σημεία 1162 , 1165 cm^{-1} , μπορεί να οφείλονται στην παρουσία των δεσμών C-O-C, δονήσεις σκελετού συμπεριλαμβάνοντας μεταξύ των μονάδων γλυκόζης (γλυκοσιδικοί δεσμοί στην κυτταρίνη), ενώ η κορυφή 1316 cm^{-1} , οφείλεται σε δονήσεις σείσης της ομάδας CH₂ της κυτταρίνης. Ωστόσο οι κορυφές 1724 και 1794 cm^{-1} , είναι χαρακτηριστικές κορυφές του

δεσμού C=O, πιθανόν λόγω της οξείδωσης των ινών κυτταρίνης ή στην παρουσία των οργανικών ενώσεων με οξυγονούχες ομάδες (αλδεΐδες, κετόνες, οξέα). Τέλος οι κορυφές 1260-1509 cm^{-1} , οφείλεται σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών.

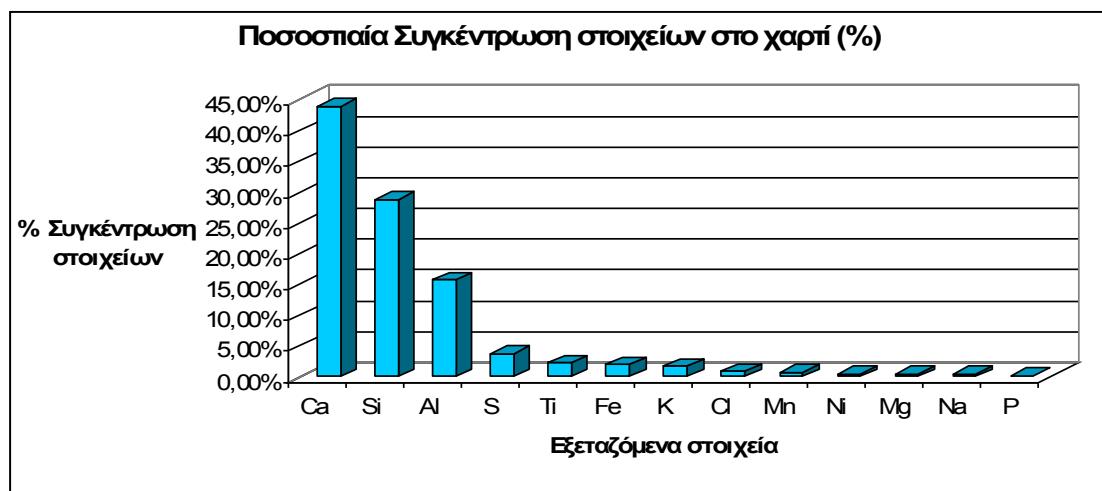
4.6 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο XRF

Ο προσδιορισμός των ανόργανων στοιχείων του δείγματος που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα, γίνεται με **φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων X (XRF)**. Η μέθοδος XRF βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας κατάλληλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανέρχονται στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος. Η ακτίνες X έχουν επαρκή ενέργεια ώστε να διεισδύσουν σε στερεά δείγματα και έτσι καθίστανται κατάλληλες για τη διερεύνηση της εσωτερικής τους δομής.^[73]

Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης με την μέθοδο XRF απεικονίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

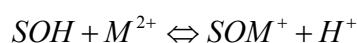
Στοιχεία	Συγκέντρωση (mg/g)
Ca	11.9
Si	7.81
Al	4.26
S	0.98
Ti	0.58
Fe	0.51
K	0.43
Cl	0.22
Mn	0.17
Ni	0.12
Mg	0.095
Na	0.082
P	0.037

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα χαρτόμαζας με τη μέθοδο ανάλυσης Φθορισμού ακτίνων X

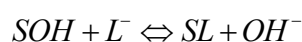


Διάγραμμα 4.1: Ποσοστιαία συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων

Απο τον Πίνακα 4.10 παρατηρήθηκε ότι στη χημική σύσταση του χαρτιού περιλαμβάνονται στοιχεία όπως Ca (43,76 %), Si (28,72%), Al (15,67 %), S, Ti, Fe κ.α. Το μεγάλο ποσοστό των οξειδίων μετάλλων πυριτίου και αργιλίου στο χαρτί έχει ως αποτέλεσμα την επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Η επιφάνεια των οξειδίων του μετάλλου, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, καλύπτεται από υδροξύλια γεγονός που χημικά περιγράφεται ως SOH. Ανάλογα με την διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα, το φορτίο των οξειδίων των μετάλλων μεταβάλλεται. Η επιφανειακή φόρτιση παρέχει την δυνατότητα συμπλοκοποίησης κατιόντων και ανιόντων με άμεσο αποτέλεσμα την δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων. Η επιφάνεια μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας μονοδοντικός υποκαταστάτης και να συμπλοκοποιήσει ένα μέταλλο σύμφωνα με την αντίδραση: ^[29]



ή να ανταλλάξει το υδροξύλιο με έναν υποκαταστάτη L σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι η προσροφημένη ουσία θεωρείται ως ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προέκυψε από την αντίδραση της προσρόφησης. [88]

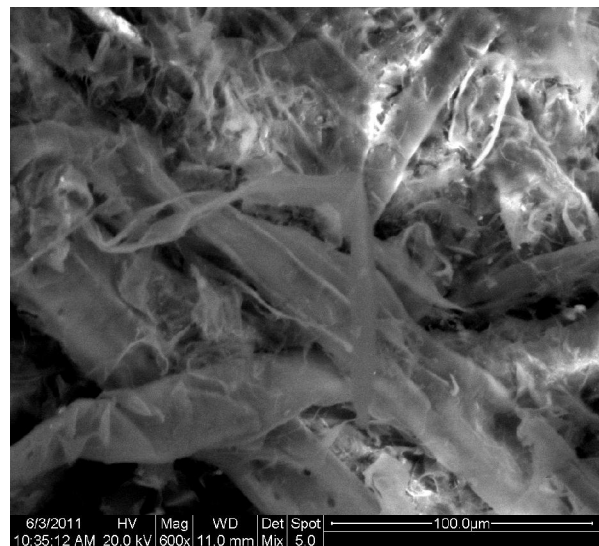
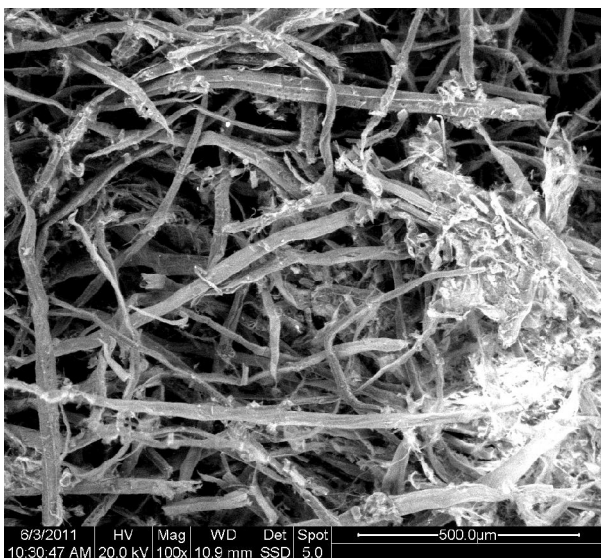
4.7 Ανάλυση χαρτόμαζας με την μέθοδο SEM

Σκοπός της ανάλυσης με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι η εξέταση της μικροδομής της χαρτόμαζας με εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας.

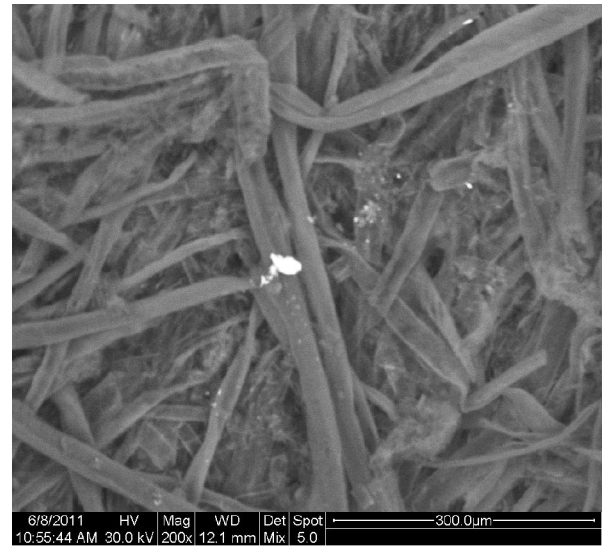
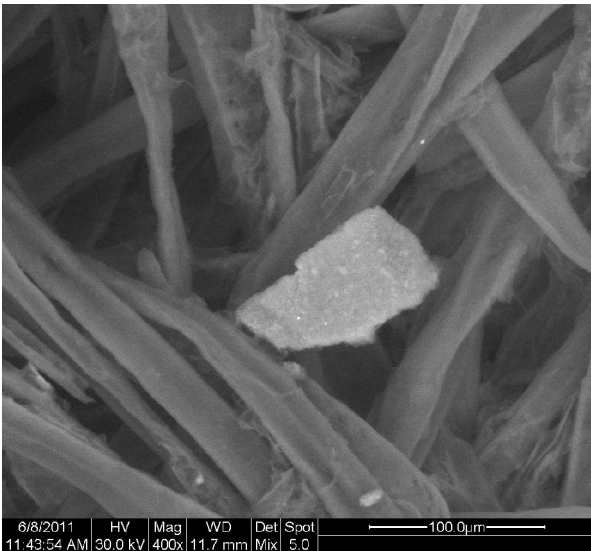
Η SEM είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η μέθοδος SEM βασίζεται στην ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. [74]

Η δομή της χαρτόμαζας με την μέθοδο SEM απεικονίζεται στις παρακάτω εικόνες:

A



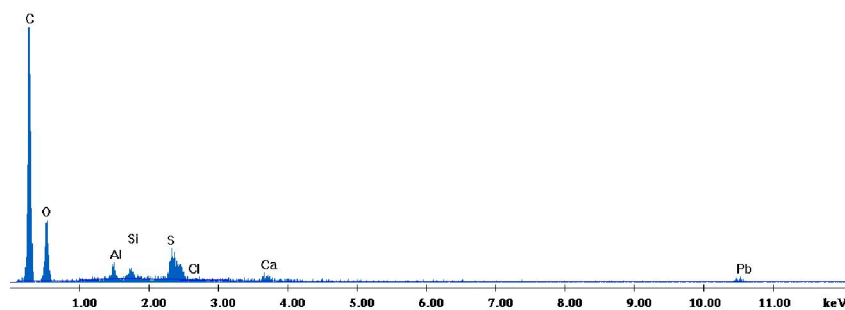
B



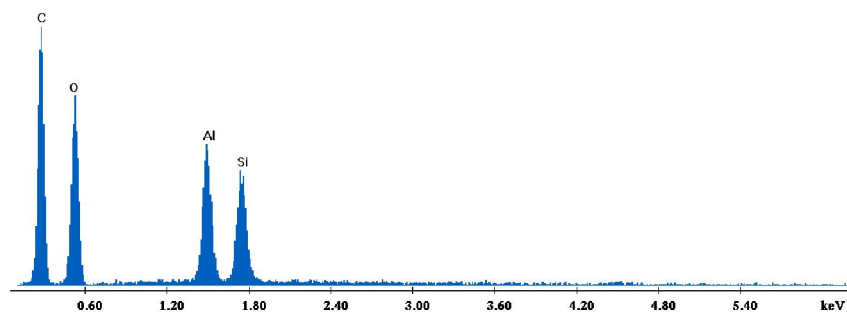
Σχήμα 4.21: Μικροσκοπία σάρωσης α) αυτούσιας χαρτόμαζας, β) φορτισμένης χαρτόμαζας με μεταλλικά ιόντα Pb^{2+} και Ni^{2+} αντίστοιχα.

Απο το παραπάνω Σχήμα 4.21 φαίνεται η χαρακτηριστική μορφολογία της χαρτόμαζας.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Label A: Chlorite (Nm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Σχήμα 2.22: Στοιχειακή Ανάλυση μολύβδου και νικελίου, αντίστοιχα με χρήση της μεθόδου SEM

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η στοιχειακή ανάλυση της χαρτόμαζας μετά από ένα κύκλο ρόφησης σε συγκεκριμένο σημείο της σάρωσης του σχήματος 2.21, Β. Απο τα αποτελέσματα του Σχήματος 2.22 παρατηρήθηκε ότι το χαρτί παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα και οξυγόνου και στα δύο εξετασθέντα μεταλλικά ιόντα. Επιπλέον, φαίνεται ότι το χαρτί παρουσιάζει και αργιροπυριτικά στοιχεία, όπως παρουσιάστηκε και στην μέθοδο XRF.

Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματική μεθοδολογία

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, στο εργαστήριο γενικής χημείας για την μελέτη απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων Pb^{2+} και Ni^{2+} από υδατικά διαλύματα.

5.1 Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα υψηλής καθαρότητας της εταιρείας Panreac και απεσταγμένο νερό. Παρασκευάστηκαν πυκνά υδατικά διαλύματα (stock solution) $Pb(II)$ και $Ni(II)$ από τα νιτρικά ένυδρα άλατα αυτών, $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, αντίστοιχα, σε απεσταγμένο νερό. Αραιά διαλύματα $NaOH$ και HNO_3 (0,1, 0,25, ή 0,5 N) χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του pH.

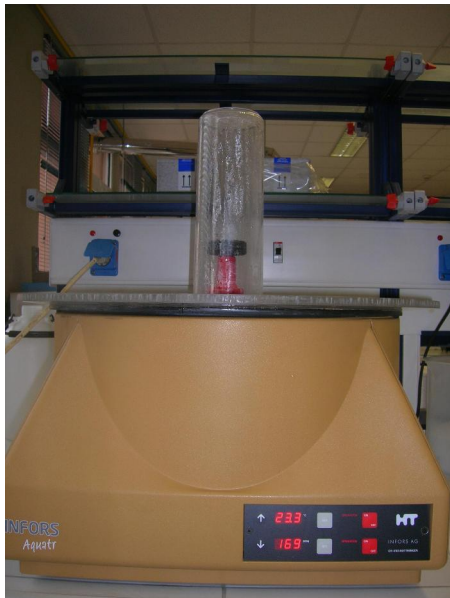
Με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 5, 10, 20, 50, 100 ppm. Σε όλα τα διαλύματα έγινε προσαρμογή του pH στη τιμή 3-3,5.

5.2 Πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch)

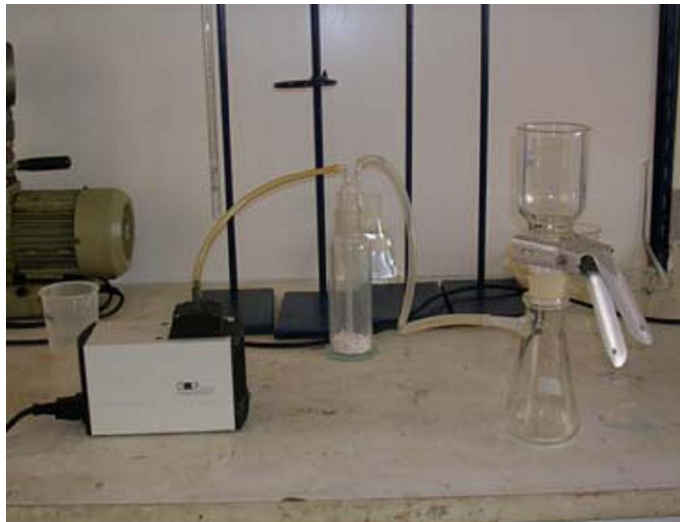
Για τη μελέτη δέσμευσης μεταλλικών ιόντων Pb^{2+} και Ni^{2+} από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου (batch) εργαστηριακής κλίμακας. Κάθε δοχείο περιείχε συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού και υδατικό διάλυμα όγκου 100ml γνωστής αρχικής συγκέντρωσης του υπό μελέτη μετάλλου. Τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο και αναδεύτηκαν υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και ταχύτητας. Στα υδατικά αιωρήματα ιών της χαρτόμαζας έγινε προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος ή καυστικού νατρίου για τη ρύθμιση του pH. Στο τέλος, τα δείγματα διηθήθηκαν με τη βοήθεια μεμβράνης πορώδους 0.45 μm (Millipore). Η φύλαξη των προς ανάλυση διηθημάτων έγινε σε δοκιμαστικούς σωλήνες (με κατάλληλες αραιώσεις). Τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον

προσδιορισμό των τελικών συγκεντρώσεων των μετάλλων μετά το τέλος της επεξεργασίας της χαρτόμαζας με τα υδατικά διαλύματα αυτών.

Σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.23: Τράπεζα Ανάδευσης
(20-25°C, 168rpm)



Σχήμα 4.24: Διάταξη Διήθησης

Αρχικά μέσα από μια σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση της τιμής του pH και της συγκέντρωσης χαρτόμαζας στην ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Στόχος των πειραμάτων ήταν η εύρεση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών προσρόφησης (pH, αναλογία ποσότητας χαρτόμαζας προς όγκο δ/τος μετάλλου) για κάθε μέταλλο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εύρεση των συνθηκών ισορροπίας του φαινομένου της ρόφησης ώστε να διεξαχθούν οι τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης και οι κινητικές αυτού.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH καθώς και της ποσότητας χαρτόμαζας όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας. Στην τιμή pH που επιλέχθηκε, παρατηρήθηκε πλήρης διαλυτοποίηση των

μετάλλων. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα εύρεσης της βέλτιστης αναλογίας χαρτιού προς τον όγκο υδατικού διαλύματος μετάλλου ώστε να υπολογιστεί η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου. Τέλος, έγιναν πειράματα για τον υπολογισμό του χρόνου ισορροπίας, κατά τον οποίο επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των προσροφημένων ιόντων στο υλικό (στερεή φάση) και των διαλυμένων ελεύθερων ιόντων στην υγρή φάση.

Οι συνθήκες του πειράματος συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Συνθήκες πειράματος	
Θερμοκρασία (°C)	20 – 25
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	168

Πίνακας 5.10: Συνθήκες πειράματος

5.2.1 Μελετούμενο μέταλλο Νικελίου

5.2.1.1 Επίδραση της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Ni²⁺

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος, είναι η μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Ni²⁺. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι ακόλουθες συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων μετάλλου: 5, 10, 20, 50 ppm για διάφορες τιμές pH (3, 4, 5, 6, 7). Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml αρχικού διαλύματος μετάλλου και με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας καυστικού νατρίου (NaOH) ή νιτρικού οξέος (HNO₃) έγινε ρύθμιση του pH στις τιμές 3-7 (για όλες της συγκεντρώσεις μετάλλου).

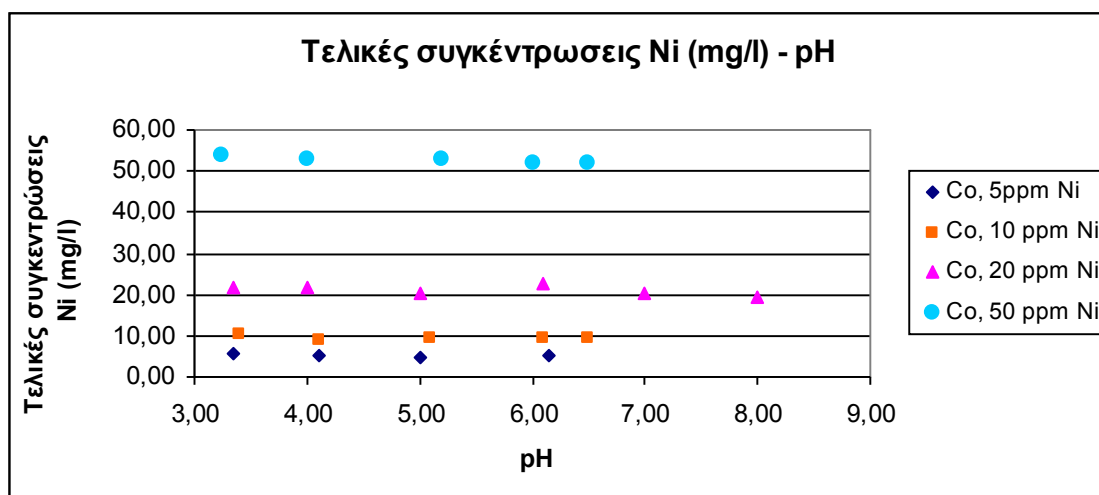
Τα αρχικά διαλύματα είχαν αρχικό pH 3,5 περίπου και έτσι προστέθηκε σε όλα τα δοχεία συγκεκριμένη ποσότητα NaOH (0,25, 0,5 N).

Τα αποτελέσματα απο την ανάλυση της μεθόδου AAS παρατίθενται στον Πίνακα 5.11:

Αρχική Συγκέντρωση Ni 5 mg/l, pH 3,34		Αρχική Συγκέντρωση Ni 10 mg/l, pH 3,36	
pH	Τελική συγκέντρωση Ni (mg/l)	pH	Τελική συγκέντρωση Ni (mg/l)
3,34	5,54	3,40	10,39
4,11	5,37	4,10	9,21
5,00	4,93	5,10	9,36
6,14	5,03	6,10	9,25
		6,50	9,37
Αρχική Συγκέντρωση Ni 20 mg/l, pH 3,34		Αρχική Συγκέντρωση Ni 50 mg/l, pH 3,25	
pH	Τελική Συγκέντρωση Ni (mg/l)	pH	Τελική συγκέντρωση Ni (mg/l)
3,34	21,57	3,25	53,92
4,00	21,52	4,00	53,00
5,00	20,14	5,20	53,06
6,10	20,71	6,00	52,00
7,00	19,91	6,50	51,92
8,00	19,23		

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα πειραματικών τιμών χωρίς την προσθήκη χαρτιού από ανάλυση με AAS

Στο διάγραμμα 5.2 απεικονίζεται η μεταβολές των τελικών συγκεντρώσεων σε σχέση με το pH.



Διάγραμμα 5.2: Μεταβολή αρχικών συγκεντρώσεων διαλυμάτων 5, 10, 20, 50 mg/l Ni χωρίς την προσθήκη χαρτιού σε συνάρτηση με το pH

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται στο διάγραμμα 5.2 παρατηρήθηκε ότι στην τιμή pH 6 οι αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων είναι πιο κοντά στην θεωρητική τους τιμή.

5.2.1.2 Εύρεση βέλτιστης τιμής pH στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Ni^{2+} από υδατικό διαλύμα μετά την προσθήκη χαρτιού

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων Ni^{2+} από το χαρτί. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml αρχικού διαλύματος 20 mg/l Ni^{2+} και 10 g/l χαρτιού. Οι τιμές του pH και σε αυτή τη περίπτωση προσαρμόστηκαν με προσθήκη νιτρικού οξέος ή καυστικού νατρίου.

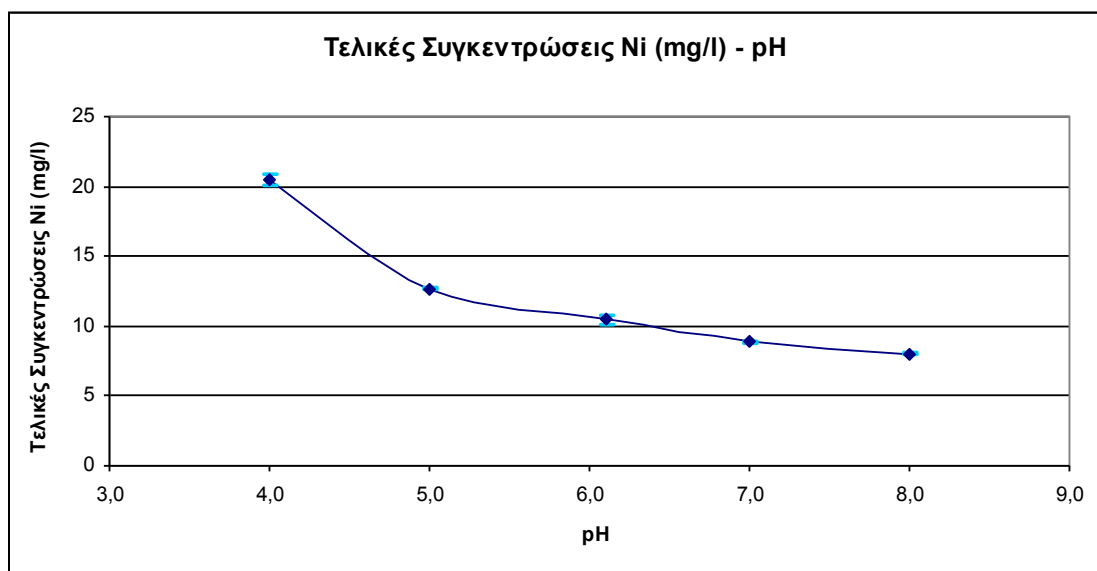
Τα δείγματα μετά την προσθήκη χαρτιού απέκτησαν pH 5.33 περίπου, για αυτό το λόγο στις τιμές pH 5 και 3 προστέθηκε HNO_3 (0.25 N), ενώ στις τιμές pH 6,7 και 8 προστέθηκε NaOH (0.1 N). Στα δείγματα για pH 6 δεν έγινε ρύθμιση του pH.

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni^{2+} στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και η προσροφημένες ποσότητες Ni^{2+} ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

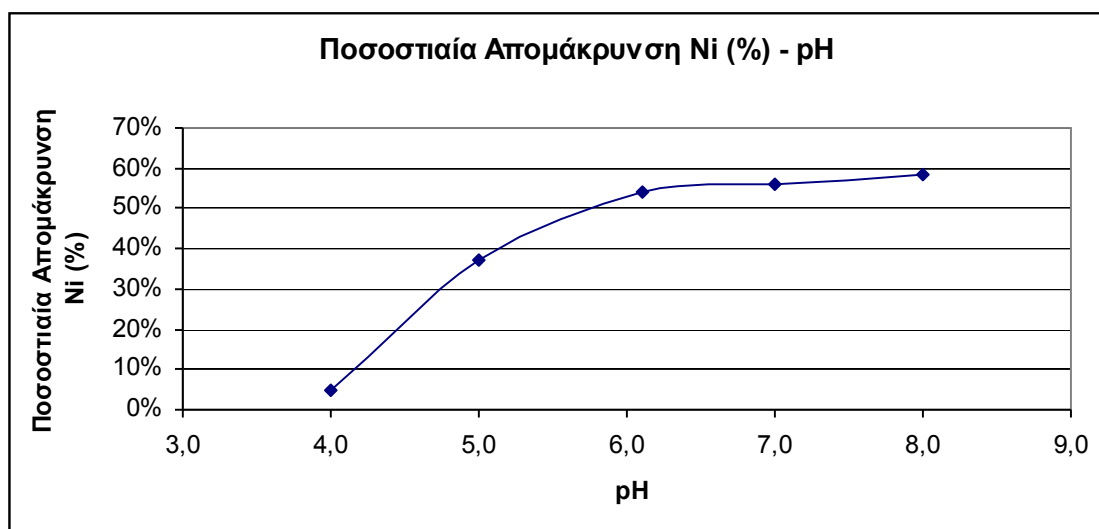
ρΗ	Τελικές συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% απομάκρυνση Ni	Προσοφητική ικανότητα χαρτιού σε Ni (mg/g)
4	20,44 (±0,39)	5%	0,11
5	12,69 (±0,11)	37%	0,75
6	10,47 (±0,12)	54,3%	1,15
7	8,88 (±0,04)	56,0%	1,13
8	8,04 (±0,12)	58,2%	1,12

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα μελέτης απομάκρυνσης ιόντων Ni από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm μετά την προσθήκη χαρτιού σε σχέση με το pH

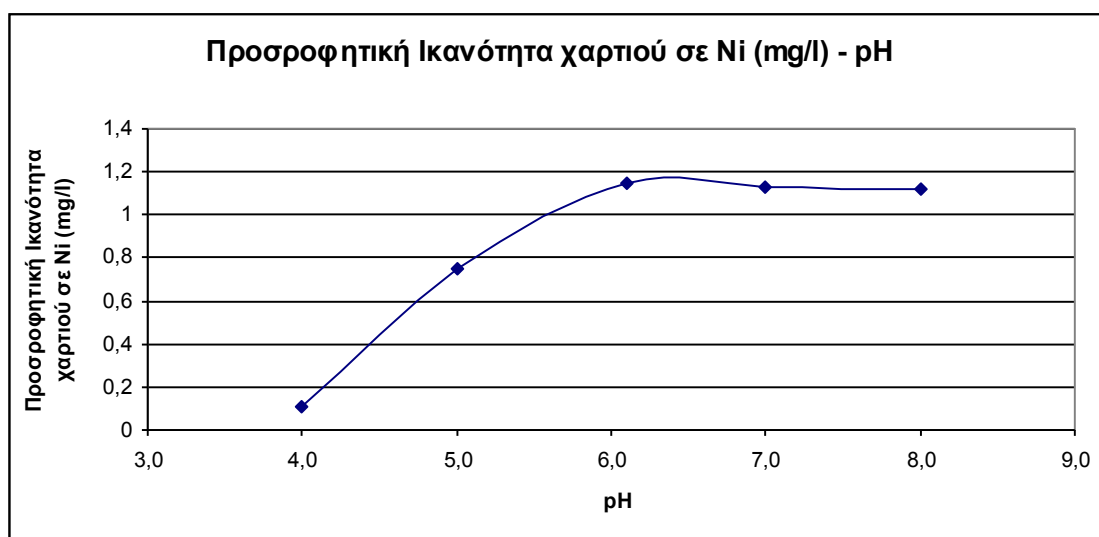
Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης νικελίου, τελικών συγκεντρώσεων, προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας και μεταβολής του pH σε σχέση με τον χρόνο επαφής της με τα διαλύματα.



Διάγραμμα 5.3: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Ni²⁺ συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 5.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni²⁺ του pH



Διάγραμμα 5.5: Προσροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Ni (mg/g) σε συνάρτηση με το pH

Από το παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι σε τιμή pH 6, η προσροφητική ικανότητα του χαρτιού παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή (1,15 mg/g), ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni τείνει να σταθεροποιηθεί (54-58%). Στα επόμενα πειράματα μελέτης του χρόνου ισορροπίας και εύρεσης της βέλτιστης αναλογίας χαρτιού / όγκου υδατικού διαλύματος, η τιμή pH που επιλέχθηκε είναι 6.

5.2.1.3 Εύρεση βέλτιστης αναλογίας ποσότητας χαρτιού προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni²⁺

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα Ni²⁺. Οι συγκεντρώσεις χαρτιού που εξετάστηκαν είναι : 0.5 g/l, 1 g/l, 2 g/l, 5 g/l, 7.5 g/l και 10 g/l ξ.β. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε υδατικό διάλυμα Ni αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/l (100 ml) και η εξεταζόμενη ποσότητα χαρτιού. Η τιμή του pH στα διαλύματα μετά την προσθήκη χαρτιού ρυθμίστηκε έτσι ώστε η τελικές τιμές pH για κάθε αναλογία μετά το πέρας της 1 ώρας υπό ανάδευση να είναι ίσες με 6.

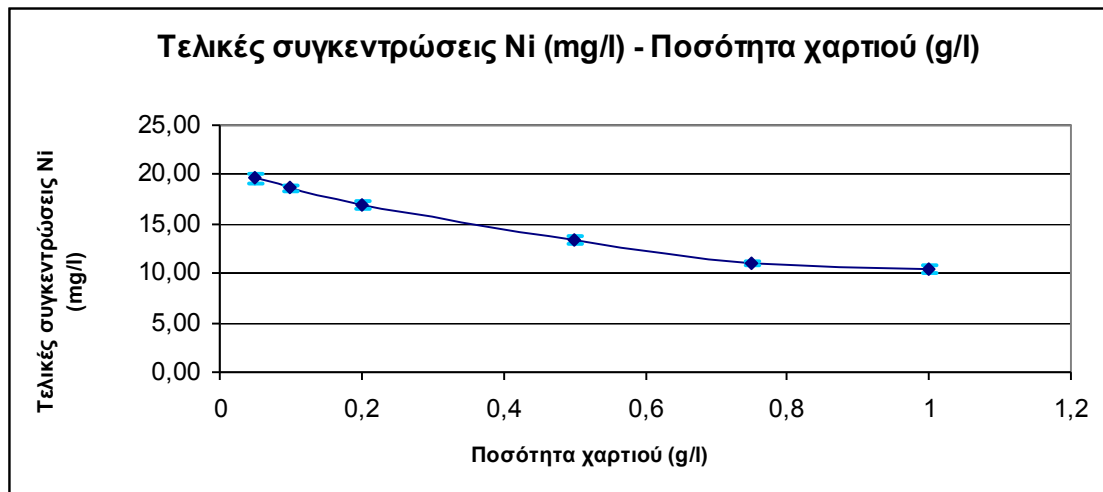
Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων δεν πραγματοποιήθηκε οξίνιση των δειγμάτων, αφού η τιμή του pH στο αιώρημα ιών είναι κοντά στην βέλτιστη τιμή (5.80 περίπου).

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni²⁺ στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και οι προσροφημένες ποσότητες Ni²⁺ ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

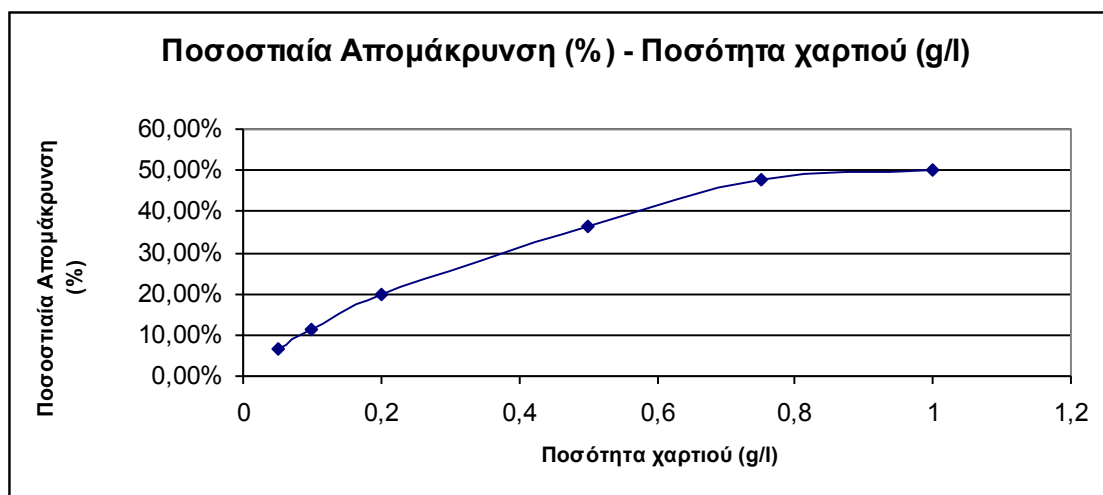
Ποσότητα Χαρτιού (g/l)	Τελικές συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% Απομάκρυνση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
0.5	19,60 (±0.44)	6,84%	2,88
1	18,62 (±0.30)	11,49%	2,42
2	16,90 (±0.46)	19,68%	2,07
5	13,40 (±0.33)	36,30%	1,53
7.5	11,02 (±0.10)	47,61%	1,34
10	10,47 (±0.36)	50,24%	1,06

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων και προσροφημένων ποσοτήτων Ni²⁺ ανά g εφημερίδας προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni²⁺ αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm (21.4 mg/l), pH 6 σε σχέση με την ποσότητα χαρτιού

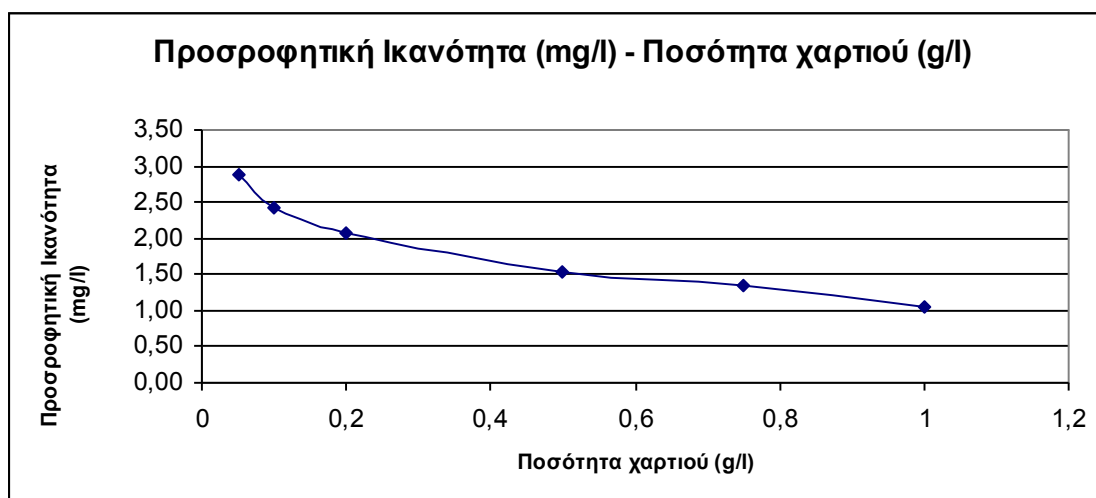
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι μεταβολές των τελικών συγκεντρώσεων, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Ni^{2+} και οι προσροφημένες ποσότητες Ni^{2+} ανά g εφημερίδας σε σχέση με την ποσότητα του προσροφητικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 5.6: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Ni συναρτήσει με τη ποσότητα του προσροφητικού μέσου



Διάγραμμα 5.7: Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Ni^{2+} (%) συναρτήσει με τη ποσότητα του προσροφητικού μέσου



Διάγραμμα 5.8: Προσροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Ni (mg/g) συναρτῆσει με τη ποσότητα του προσροφητικού μέσου

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι σε 10 g/l χαρτιού η προσροφητική ικανότητα του χαρτιού παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή (1,06 mg/g), ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni^{2+} την μέγιστη τιμή (50,4%). Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni^{2+} από 19,60 mg/l σε 10,47 mg/l με την αύξηση της ποσότητας χαρτιού από 0,5 σε 10 g/l. Στα επόμενα πειράματα μελέτης του χρόνου ισορροπίας, η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου που επιλέχθηκε είναι 10 g/l.

5.2.1.4 Εύρεση χρόνου ισορροπίας (t_{eq}) του φαινομένου της ρόφησης ιόντων Ni^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τον προσδιορισμό του σημείου ισορροπίας κατά την προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} στο οποίο πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρονικής διάρκειας: 24 h, 4 h, 3 h, 2 h, 1 h, 45 min, 30 min, 15 min και 5 min. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml διαλύματος Ni αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/l και 10 g/l χαρτιού. Βάση των όσων αναφέρθηκαν στα προηγούμενα πειράματα, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 6, με την προσθήκη HNO_3 ή NaOH .

Συγκεκριμένα για τους χρόνους επαφής 24, 4, 3, 2, 1 ωρών και 45, 30 λεπτών, τα δείγματα μετά την προσθήκη χαρτιού απέκτησαν pH 5,5 περίπου. Για το λόγο αυτό, δεν πραγματοποιήθηκε οξίνιση, αφού μετά το πέρας αυτών των ωρών/λεπτών υπό ανάδευση

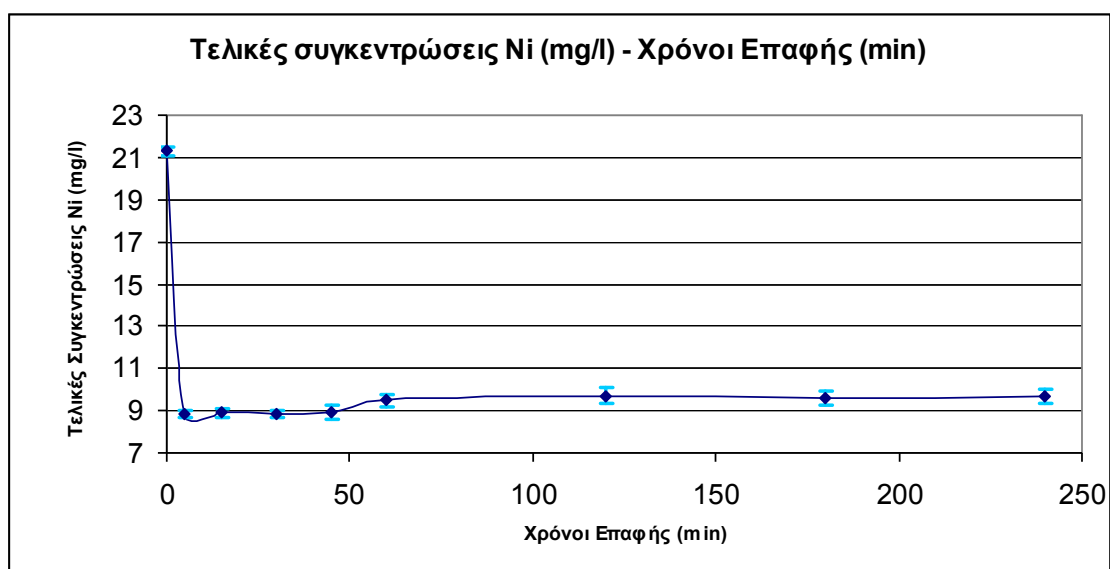
παρατηρήθηκε αύξηση του pH κατά μια μονάδα. Στους υπόλοιπους χρόνους επαφής, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH με την προσθήκη NaOH (0.1 N)

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni²⁺ στα διηθήματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Χρόνοι Επαφής (min)	Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)
1440	9.80 (±0.36)
240	9.68 (±0.36)
180	9.60 (±0.37)
120	9.69 (±0.29)
60	9.50 (±0.34)
45	8.90 (±0.17)
30	8.86 (±0.20)
15	8.89 (±0.21)
5	8.85 (±0.19)

Πίνακα 5.13: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni²⁺ στα διηθήματα προς όγκο υδατικού διαλύματος, αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm (21.29 mg/l) μετά την προσθήκη χαρτιού 10 g/l

Ακολούθως παρατίθενται το συγκεντρωτικό διάγραμμα τελικών συγκεντρώσεων, σε σχέση με τον χρόνο επαφής τους με τα διαλύματα.



Διάγραμμα 5.9: : Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Ni^{2+} συναρτήσει με τον χρόνο επαφής (min)

Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.9, η ισορροπία φαίνεται να επιτυγχάνεται εντός της πρώτης ώρας επαφής της χαρτόμαζας (10 g/l) με το υδατικό διάλυμα Ni αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm. Είναι φανερό ότι αυτό οφείλεται στην ταχεία προσρόφιση των μεταλλικών ιόντων μολύβδου με τις ενεργές ομάδες της χαρτόμαζας.

Στα επόμενα πειράματα, η τιμή του pH που επιλέχθηκε είναι 6, η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου είναι 10 g/l και ο χρόνος ανάδευση είναι 1 ώρα.

5.2.1.5 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Ni^{2+} από υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Ni^{2+} στη ποσοστιαία απομάκρυνσή τους από τη χαρτόμαζα. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν είναι: 5, 10, 20, 50, 100 ppm. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε όγκος 100 ml υδατικού διαλύματος μετάλλου Ni και 10 g/l χαρτιού. Βάση των όσων αναφέρθηκαν στα προηγούμενα πειράματα, πραγματοποιήθηκε

ρύθμιση του pH στην τιμή 6, με την προσθήκη HNO₃ ή NaOH και χρόνος επαφής 1 ώρα.

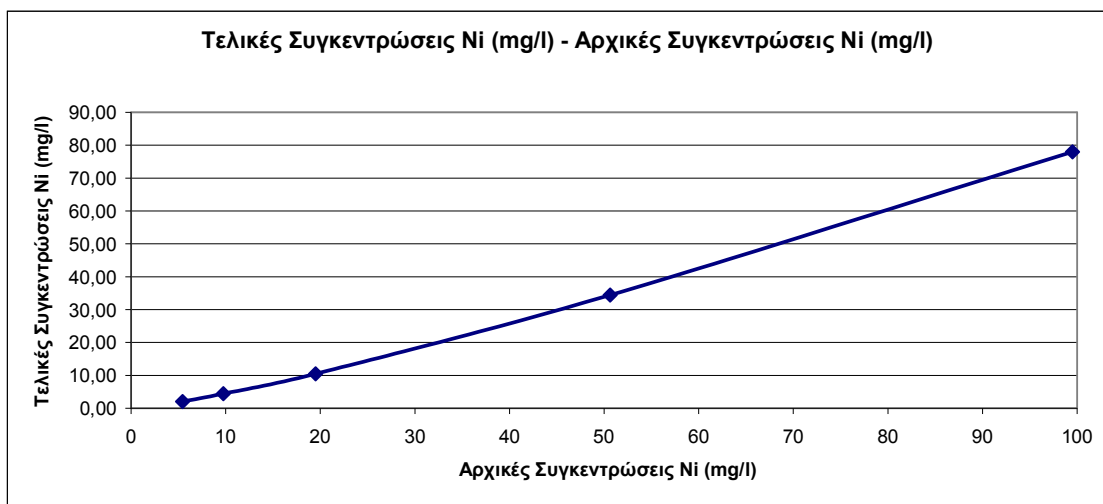
Στις μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων (5 και 10 mg/l) μετά την προσθήκη χαρτιού, έγινε προσαρμογή του pH με HNO₃ (0.1 N), ενώ στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δεν πραγματοποιήθηκε οξίνιση. Το αιώρημα ιών αναδεύεται για μια ώρα.

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Ni²⁺ στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και η προσροφημένες ποσότητες Ni²⁺ ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

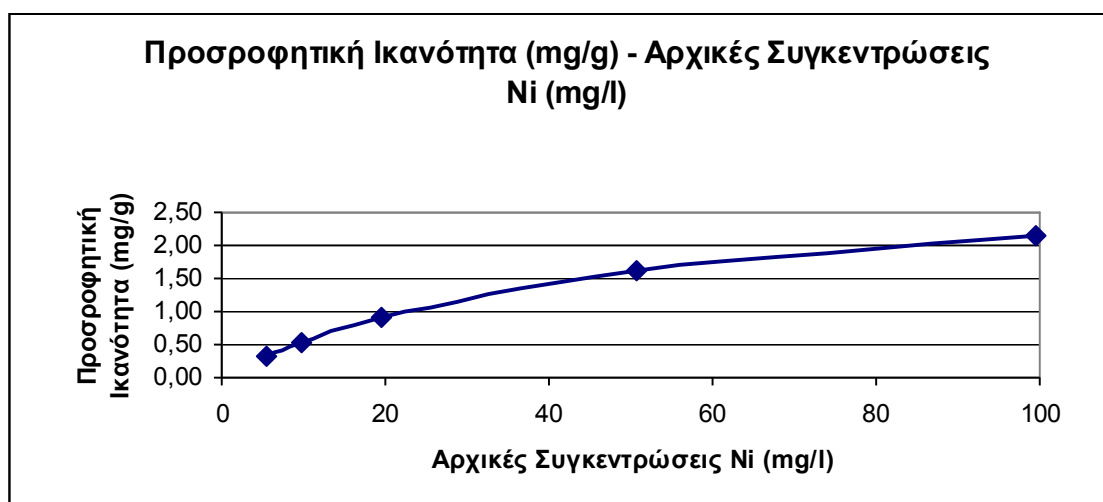
Θεωρητικές Συγκεντρώσεις (mg/l)	Αρχικές συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% Απομάκρυνση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
100	99.5	78 (±0.32)	22.16%	2.22
50	50.64	34.42 (±0.32)	32.02%	1.62
20	19.50	10.47 (±0.34)	46.31%	0.90
10	9.76	4.39 (±0.10)	54.96%	0.54
5	5.45	2.07 (±0.03)	62.06%	0.34

Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων και προσροφημένων ποσοτήτων Ni²⁺ ανά g εφημερίδας προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni²⁺

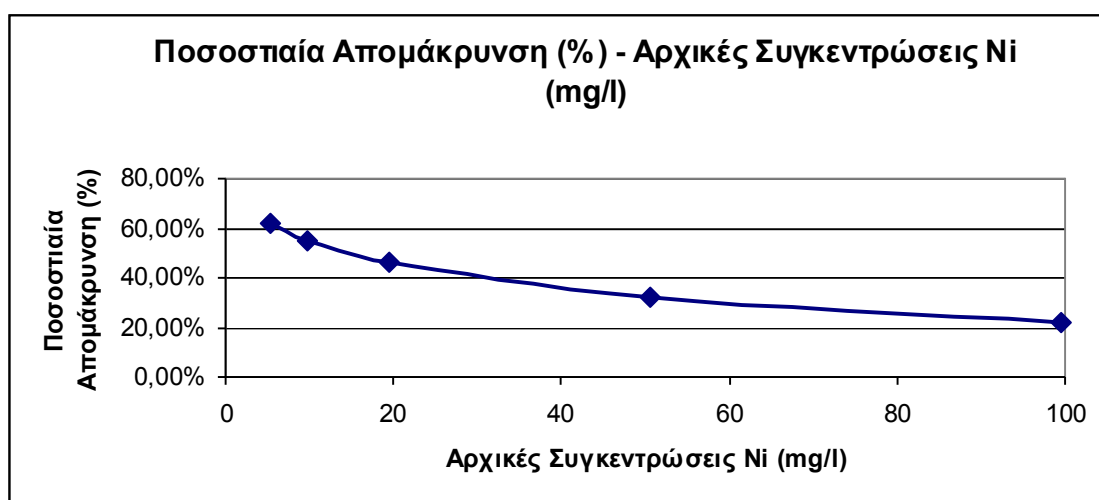
Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης νικελίου, τελικών συγκεντρώσεων και της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση ιόντων Ni²⁺



Διάγραμμα 5.10: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Ni^{2+} (mg/l) συναρτήσει με τις αρχικές συγκεντρώσεις Ni^{2+} (mg/l)



Διάγραμμα 5.11: Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Ni^{2+} (%) σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις Ni^{2+} (mg/l)



Διάγραμμα 5.12: Προσοροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Ni^{2+} (mg/g) συναρτήσσει με τις αρχικές συγκεντρώσεις Ni^{2+} (mg/l)

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων νικελίου από 5 σε 100 mg/l, αυξήθηκαν οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων Ni^{2+} (mg/l) στα διηθήματα από 2,07 σε 78 mg/l και οι προσροφημένες ποσότητες ιόντων Ni^{2+} από 0,34 σε 2,22 mg/g. Αντίθετα οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Ni^{2+} μειώθηκαν από 62,06 σε 22,16 %.

5.2.2 Μελετούμενο μέταλλο Μόλυβδος

5.2.2.1 Επίδραση της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος ιόντων Pb^{2+}

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος, είναι η μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH στην τιμή της συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Pb^{2+} . Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αρχική συγκέντρωση μολύβδου 20 mg/l σε διάφορες τιμές pH (3,4,5,6). Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml αρχικού διαλύματος μετάλλου και με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας καυστικού νατρίου (NaOH) ή νιτρικού οξέος (HNO_3) έγινε ρύθμιση του pH στις τιμές 3-6 (για όλες της συγκεντρώσεις μετάλλου).

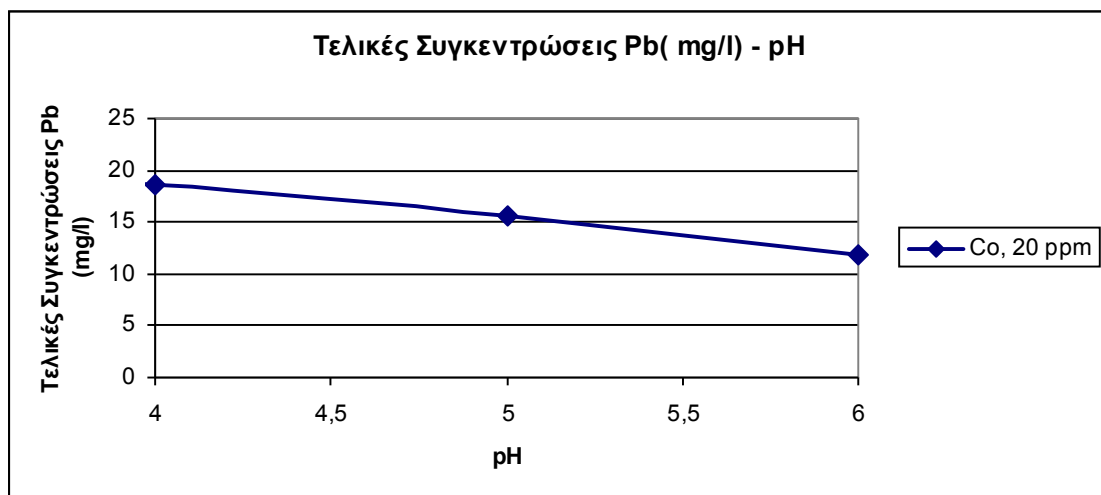
Το αρχικό διάλυμα είχε αρχικό pH 3,06 περίπου και έτσι προστέθηκε σε όλα τα δοχεία συγκεκριμένη ποσότητα NaOH (0,25, 0,5, 1 N).

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb^{2+} στα διηθήματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Αρχική συγκέντρωση 20 mg/l, pH 3.06	
pH	Τελική συγκέντρωση Pb (mg/l)
3,1	19,65
3,4	18,94
4	19
5	16
6	11,75

Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα πειραματικών τιμών χωρίς την προσθήκη χαρτιού από ανάλυση με AAS

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι μεταβολές των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb^{2+} σε σχέση με το pH



Διάγραμμα 5.13: Μεταβολή αρχικής συγκέντρωσης διαλύματος 20 mg/l Pb χωρίς την προσθήκη χαρτιού σε σχέση με το pH

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται παραπάνω σε τιμή pH 4 η συγκέντρωση του μετάλλου είναι πιο κοντά στην θεωρητική της τιμή.

5.2.2.2 Εύρεση βέλτιστης τιμής pH στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Pb²⁺ από υδατικό διάλυμα μετά την προσθήκη χαρτιού

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων Pb²⁺ από το χαρτί. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml αρχικού διαλύματος (20 mg/l pH 3, 10 mg/l pH 3,26) Pb²⁺ και 10 g/l χαρτιού. Οι τιμές του pH και σε αυτή τη περίπτωση επιτεύχθηκαν με προσθήκη νιτρικού οξέος ή καυστικού νατρίου.

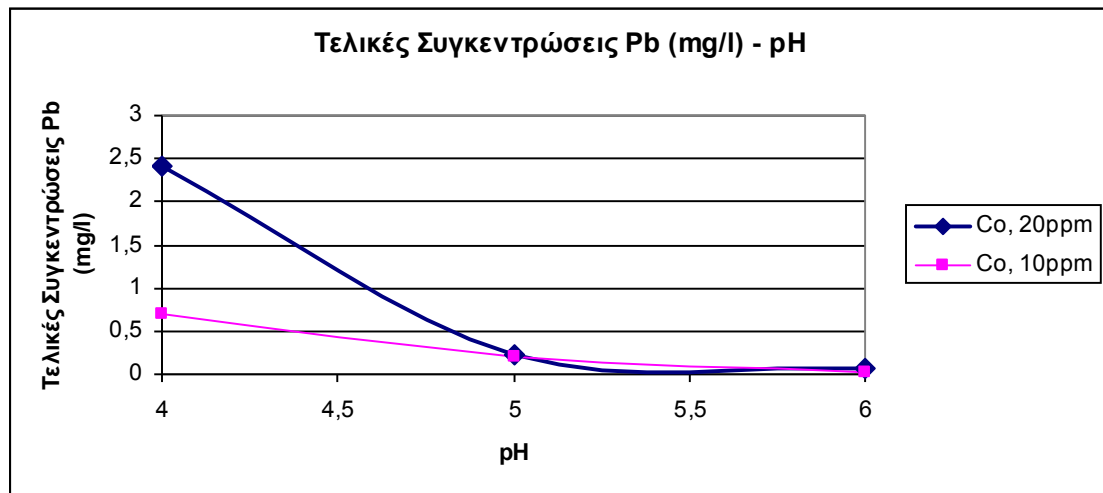
Τα δείγματα μετά την προσθήκη χαρτιού απέκτησαν pH 3,3 περίπου, για αυτό το λόγο στις τιμές pH 4,5 και 6 προστέθηκε NaOH (0,25 N).

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb²⁺ στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και η προσροφημένες ποσότητες Pb²⁺ ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

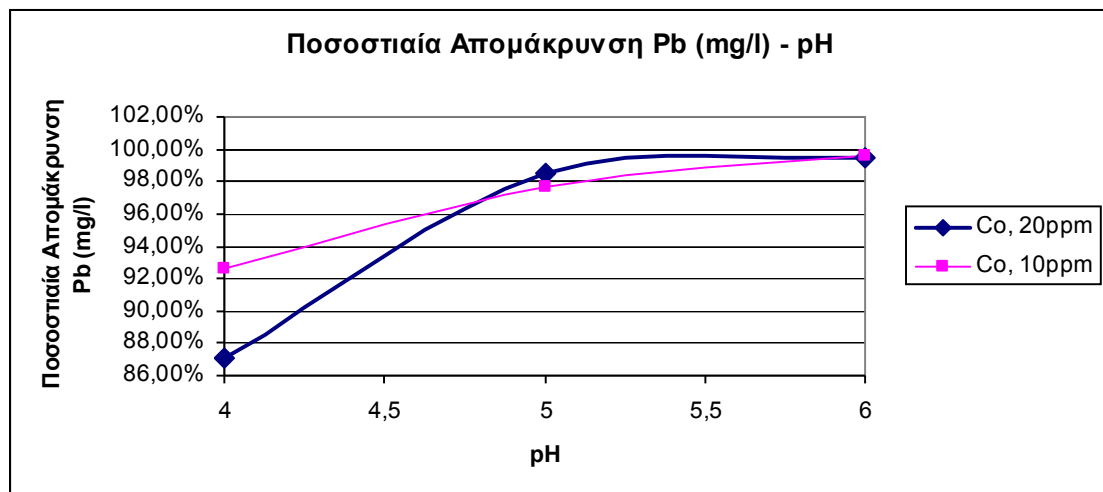
Θεωρητικές Συγκεντρώσεις (mg/l)	pH	Αρχικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	Τελικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	Ποσοστιαία Απομάκρυνση (%)	Προσροφητική ικανότητα χαρτιού σε Pb (mg/g)
20 ppm	4	18,66	2,41 (±0,76)	87,08%	1,63
	5	15,69	0,23 (±0,06)	98,53%	1,55
	6	11,75	0,06 (±0,06)	99,49%	1,17
10ppm	4	9,42	0,7 (±0,14)	92,57%	0,87
	5	8,78	0,2 (±0,07)	97,72%	0,86
	6	8,24	0,03 (±0,02)	99,64%	0,82

Πίνακας 5.16: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων και προσροφημένων ποσοτήτων Pb²⁺ ανά g εφημερίδας προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Pb²⁺ αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm και 10 μετά την προσθήκη χαρτιού σε σχέση με το pH

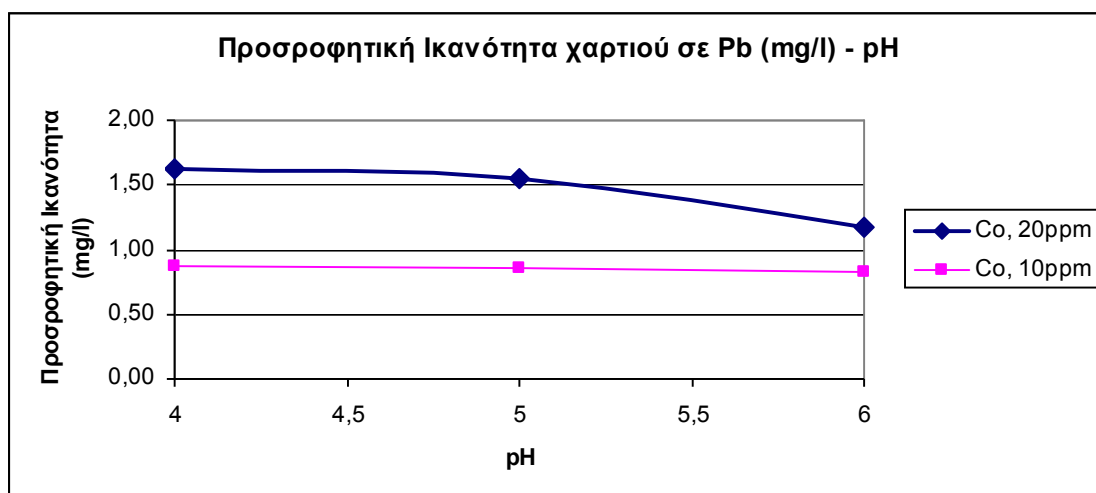
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι μεταβολές των τελικών συγκεντρώσεων και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Pb^{2+} σε σχέση με το pH.



Διάγραμμα 5.14: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Pb^{2+} συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 5.15: Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} (%) συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 5.16: Προσοροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Pb^{2+} (mg/g) συναρτήσει του pH

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι σε τιμή pH 4 μέχρι και 5, η προσροφητική ικανότητα του χαρτιού παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή (1.63 και 0.87 mg/g). Η ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb σε pH 4 παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή (87.08 % και 92.57%) ενώ σε υψηλότερο pH, 5 περίπου η ποσοστιαία απομάκρυνση αυξήθηκε κατά 12% για τα 20 mg/l και 6% για τα 10 mg/l όπου στην συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί. Είναι φανερό πώς η αύξηση του pH μειώνει τις τελικές συγκεντρώσεις του Pb στα υδατικά διαλύματα. Από την άλλη, σε pH 4 η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου είναι πιο κοντά στην θεωρητική τις τιμή. Στα επόμενα πειράματα μελέτης του χρόνου ισορροπίας και εύρεσης της βέλτιστης αναλογίας χαρτιού / όγκου υδατικού διαλύματος, η τιμή pH που επιλέχθηκε είναι 4.

5.2.2.3 Εύρεση βέλτιστης αναλογίας ποσότητας χαρτιού προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Pb^{2+}

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα Pb^{2+} . Οι συγκεντρώσεις οι οποίες εξετάστηκαν είναι : 0,5 g/l, 1 g/l, 2,5 g/l, 5 g/l, 7,5 g/l και 10 g/l ξ.β. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε αρχική συγκέντρωση 20 mg/l Pb και η εξεταζόμενη ποσότητα χαρτιού. Η τιμή του pH στα διαλύματα μετά την προσθήκη χαρτιού ρυθμίστηκε έτσι

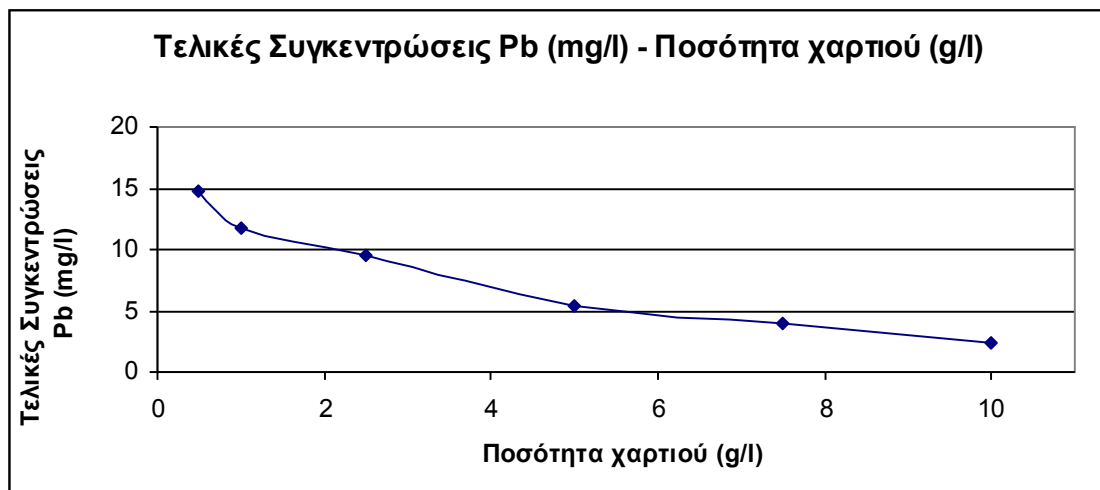
ώστε η τελικές τιμές pH για κάθε αναλογία μετά το πέρας της 1 ώρας υπό ανάδευση να είναι ίσες με 4.

Η τιμή του pH στο αιώρημα ινών μειωνόταν με την μείωση της συγκέντρωσης του χαρτιού λόγω των περιορισμένων θέσεων προσρόφησης, με αποτέλεσμα την ρύθμιση του pH (0,25N NaOH) σε μικρές συγκεντρώσεις (0,5 και 0,1 g/l)

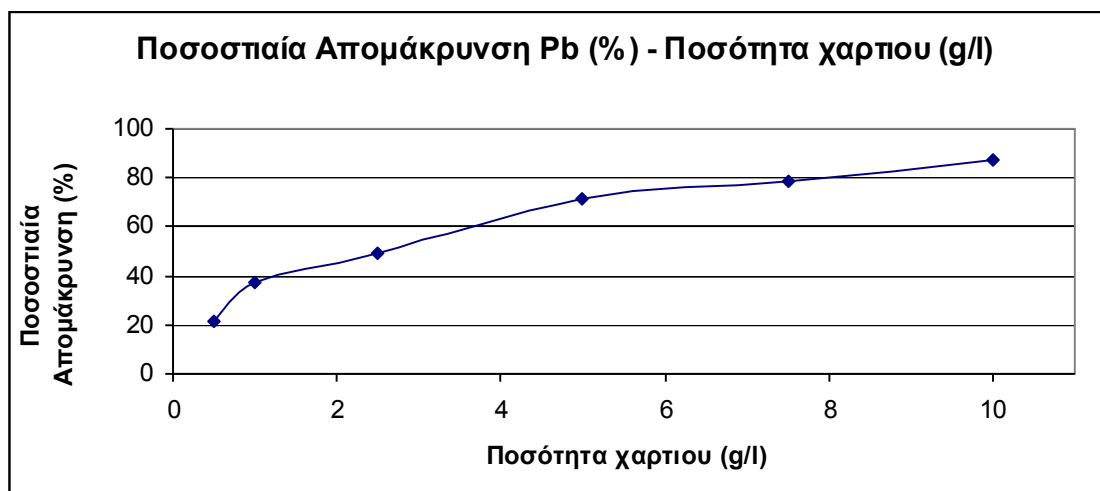
Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb^{2+} στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και η προσροφημένες ποσότητες Pb^{2+} ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Ποσότητα Χαρτιού (g/l)	Τελικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	% Απομάκρυνση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
0,5	14,71(±0,17)	21,35%	7,98
1	11,73 (±0,20)	37,27%	6,97
2,5	9,49 (±0,18)	49,26%	3,68
5	5,35(±0,21)	71,41%	2,67
7,5	4,02 (±0,17)	78,48%	1,96
10	2.36 (±0,19)	87,38%	1,63

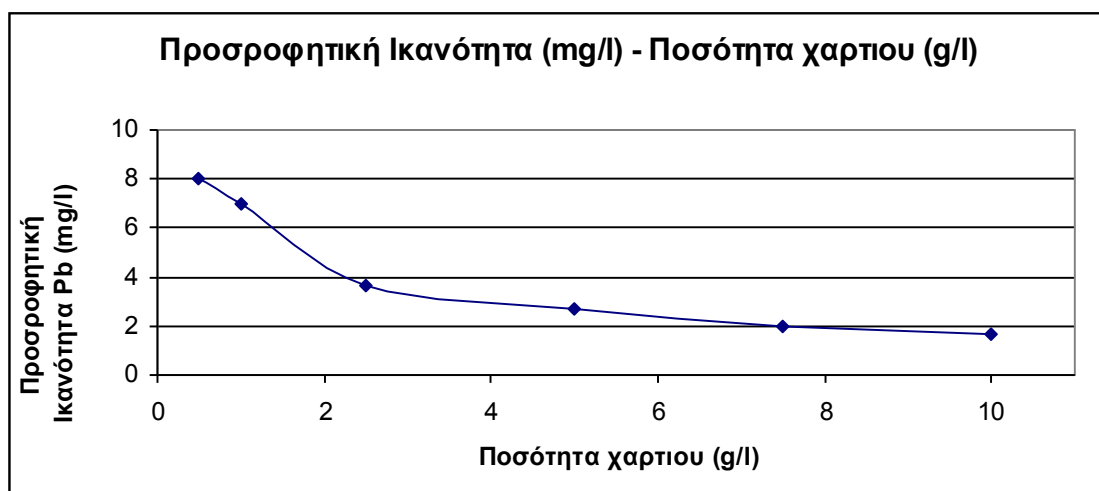
Πίνακας 5.17: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων και προσροφημένων ποσοτήτων Ni^{2+} ανά g εφημερίδας προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni^{2+} αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm (21.4 mg/l), pH 6 σε σχέση με τη ποσότητα χαρτιού.



Διάγραμμα 5.17: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Pb^{2+} συναρτήσει της ποσότητας χαρτιού



Διάγραμμα 5.18: Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} (%) συναρτήσει της ποσότητας χαρτιού



Διάγραμμα 5.19: Προσροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Pb^{2+} (mg/g) συναρτήσεως της ποσότητας χαρτιού

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 5.17-19, παρατηρήθηκε ότι σε 10 g/l χαρτιού η προσροφητική ικανότητα του χαρτιού παρουσιάζει τη ελάχιστη τιμή (1,63 mg/g), ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} την μέγιστη τιμή (87,38%). Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb^{2+} από 14,71 σε 2,36 mg/l με την αύξηση της ποσότητας χαρτιού από 0,5 σε 10 g/l. Στα επόμενα πειράματα μελέτης του χρόνου ισορροπίας, η ποσότητα χαρτιού που επιλέχθηκε είναι 10 g/l.

5.2.2.4 Εύρεση χρόνου ισορροπίας του φαινομένου της ρόφησης ιόντων Pb^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τον προσδιορισμό του σημείου ισορροπίας κατά την προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} στο οποίο πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρονικής διάρκειας: 24 h, 5, 4 h, 3 h, 2 h, 1 h, 50 min, 40 min, 30 min, 20 min και 10 min. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml αρχικής συγκέντρωσης Pb 20 mg/l και 10 g/l χαρτιού. Βάση των όσων αναφέρθηκαν στα προηγούμενα πείραμα, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 4, με την προσθήκη HNO_3 ή $NaOH$.

Αρχικά έγιναν πειράματα με χρόνους επαφής πάνω από μια ώρα και παρατηρήθηκε ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται εντός της πρώτης ώρας. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για μικρότερες χρονικές περιόδους.

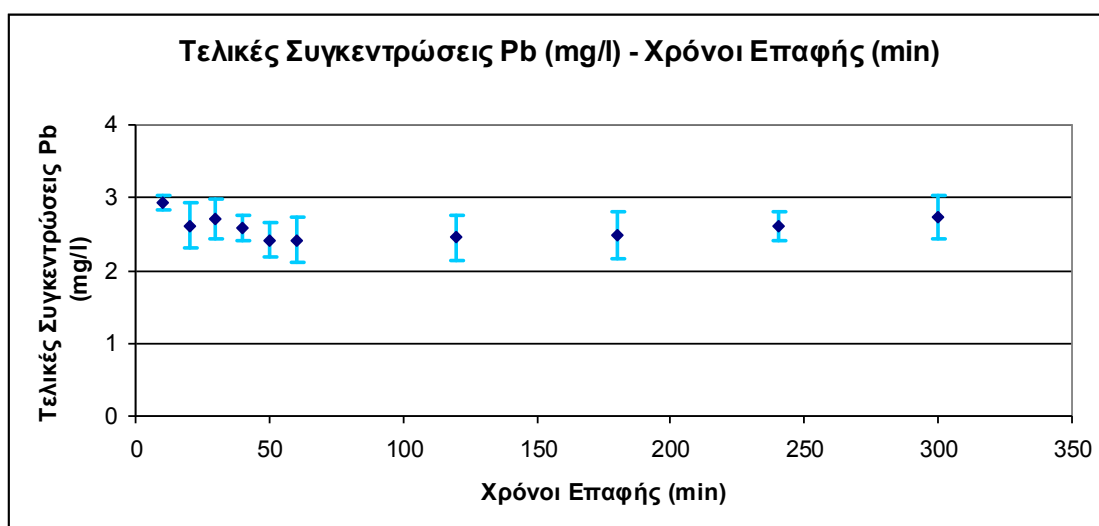
Η τιμή του pH στο αιώρημα ιόνων είναι 3,5 περίπου, με αποτέλεσμα τη ρύθμιση του pH σε όλα τα δοχεία με συγκεκριμένη ποσότητα NaOH (0,25 N).

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb²⁺ στα διηθήματα και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Χρόνοι Επαφής (min)	Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	Ποσοστιαία Απομάκρυνση Pb (%)
1440	2,78(± 0,30)	84,13%
300	2,56(± 0,20)	86,81%
240	2,45(± 0,32)	87,37%
180	2,29(± 0,32)	87,20%
120	2,25(± 0,23)	88,40%
60	2,00(± 0,17)	89,69%
50	2,20(± 0,27)	88,66%
40	2,50(± 0,30)	87,63%
30	2,7(± 0,11)	87,12%
20	2,62(± 0,11)	86,50%
10	2,93(± 0,22)	84,90%

Πίνακα 5.18: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Pb²⁺ αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm (19,40 mg/l, pH 4) μετά την προσθήκη χαρτιού 10 g/l.

Ακολούθως παρατίθενται το συγκεντρωτικό διάγραμμα τελικών συγκεντρώσεων σε σχέση με τον χρόνο επαφής τους με τα διαλύματα.



Διάγραμμα 5.20: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb^{2+} (mg/l) συναρτήσει με το χρόνο επαφής (min)

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι επιτυγχάνεται προσρόφιση Pb 89 % σε λιγότερο από μια ώρα. Μετά το πέρας της πρώτης ώρας παρατηρήθηκε μια μείωση της προσρόφισης της τάξης 5 %. Δηλαδή, η ισορροπία φαίνεται να επιτυγχάνεται εντός της πρώτης ώρας επαφής της χαρτόμαζας με το υδατικό διάλυμα Pb αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm. Οι μικρές αυξομειώσεις στις τελικές συγκεντρώσεις μετά την πρώτη ώρα πιθανώς οφείλονται σε εκρόφιση μιας ποσότητας ιόντων από την χαρτόμαξα και σε πειραματικά σφάλματα (αραιώσεις δειγμάτων, όργανα ανάλυσης στοιχείων, συνθήκες περιβάλλοντος, διαδικασία πειράματος).

Στα επόμενα πειράματα, η τιμή του pH που επιλέχθηκε είναι 4, η ποσότητα χαρτιού είναι 10 g/l και ο χρόνος ανάδευση είναι 1 ώρα.

5.2.2.5 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης υδατικών διαλυμάτων ιόντων Pb^{2+} στη ποσοστιαία απομάκρυνσή τους από τη χαρτόμαξα. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν είναι: 5, 10, 20, 50, 100 ppm. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε όγκος 100 ml υδατικού διαλύματος μετάλλου Pb και 10 g/l

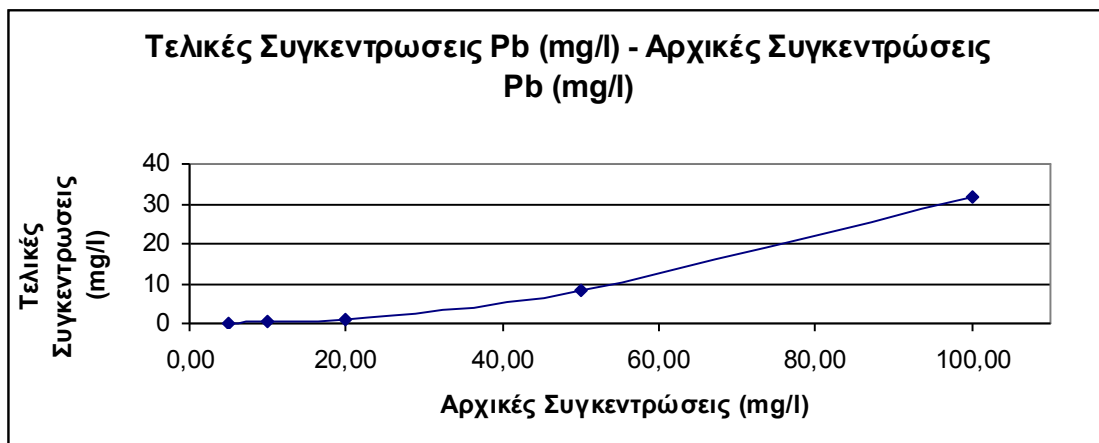
χαρτιού. Το αιώρημα ιόνων απέκτησε pH 3,8 περίπου σε όλες τις συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα την προσαρμογή του pH στην τιμή 4 στις μικρές συγκεντρώσεις (5, 10 mg/l) με NaOH (0,25 N). Το αιώρημα ιόνων αναδεύεται για μια ώρα.

Τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων ιόντων Pb²⁺ στα διηθήματα, οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις και η προσροφημένες ποσότητες Pb²⁺ ανά g εφημερίδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

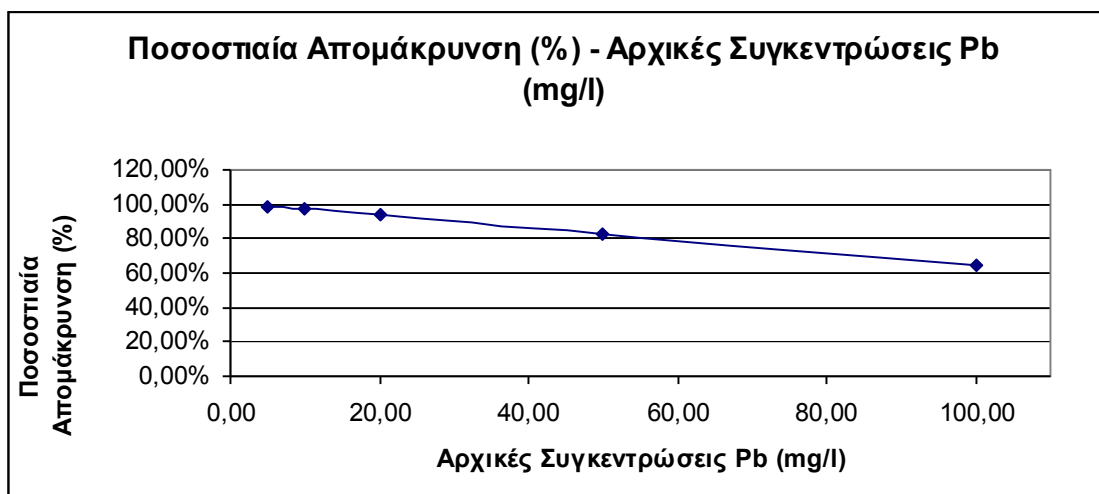
Θεωρητικές Συγκεντρώσεις (mg/l)	Αρχικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	% Απομάκρυνση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
5	5,14	0,10	98,05%	0,50
10	9,81	0,26	97,35%	0,96
20	18,61	2	89,25%	1,66
50	46,68	8,10	82,65%	3,86
100	89,76	31,60	64,80%	5,82

Πίνακας 5.19: Αποτελέσματα τελικών συγκεντρώσεων, ποσοστιαίων απομακρύνσεων και προσροφημένων ποσοτήτων Ni²⁺ ανά g εφημερίδας προς τον όγκο υδατικού διαλύματος ιόντων Ni²⁺

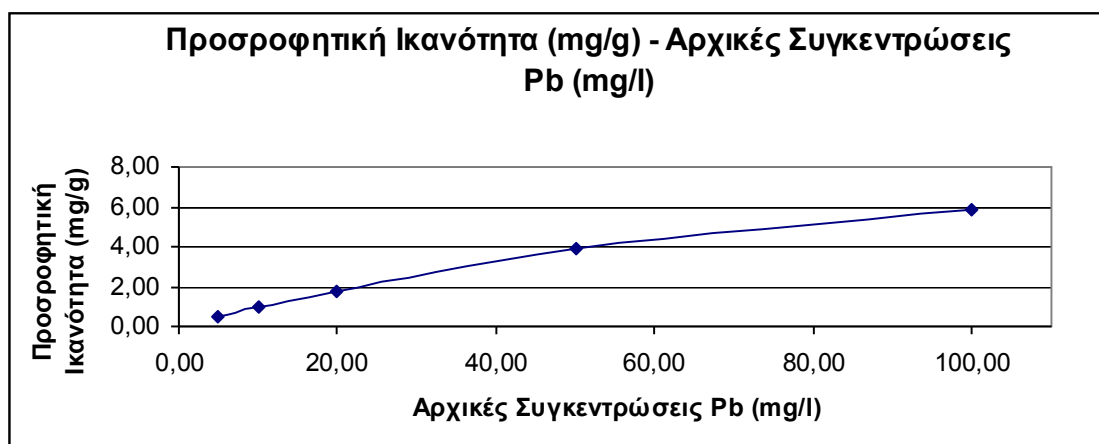
Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης μολύβδου, τελικών συγκεντρώσεων, προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση ιόντων Pb²⁺



Διάγραμμα 5.21: Μεταβολή τελικών συγκεντρώσεων Pb^{2+} συναρτήσει με τις αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων Pb^{2+}

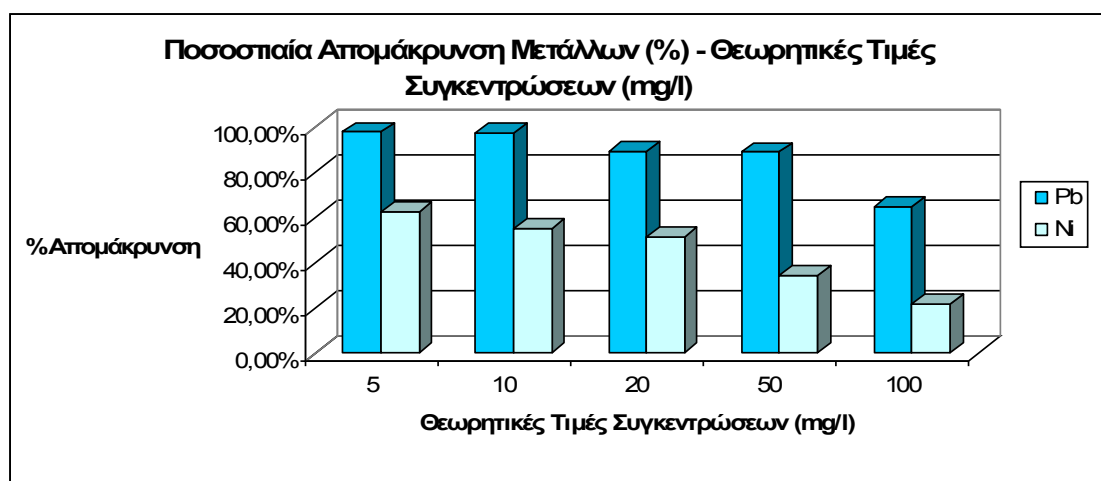


Διάγραμμα 5.22: Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} (%) συναρτήσει με τις αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων Pb^{2+}



Διάγραμμα 5.23: Προσροφητική Ικανότητα χαρτιού σε Pb^{2+} (mg/g) συναρτήσει με τις αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων Pb^{2+}

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων μολύβδου από 5 σε 100 mg/l, αυξήθηκαν οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων Pb^{2+} (mg/l) στα διηθήματα από 0,10 σε 31,60 mg/l και οι προσροφημένες ποσότητες ιόντων Pb^{2+} από 0,50 σε 5,82 mg/g. Αντίθετα οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Pb^{2+} μειώθηκαν από 98,05 σε 64,80%.



Διάγραμμα 5.24: Ποσοστιαία Απομάκρυνση Μετάλλων (%) σε σχέση με τις Θεωρητικές τιμές Συγκεντρώσεων (mg/l)

5.2.3 Συμπεράσματα Φαινομένου προσρόφησης

Από τα διαγράμματα μελέτης του φαινομένου προσρόφησης παρατηρήθηκαν τα εξής:

Στα διαγράμματα συναρτήσεως του pH διαπιστώθηκε ότι σε τιμές pH μικρότερες του 3 η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι μικρή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των υδροξονίων H_3O^+ και των μεταλλικών ιόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Ωστόσο, η ελάχιστη προσρόφηση σε χαμηλό pH μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των υψηλών συγκεντρώσεων και κινητικότητας των υδρογονοκατιόντων H^+ τα οποία ευνοούνται από την προσρόφηση H^+ σε σύγκριση με τα μεταλλικά ιόντα. Είναι φανερό ότι σε χαμηλό pH η επιφάνεια προσρόφησης περιβάλλεται από υδρογονοκατιόντα H^+ και με αυτό τον τρόπο εμποδίζεται η προσρόφηση βαρέων μετάλλων στο χαρτί. Από την άλλη όταν το pH αυξάνεται η επιφάνεια προσρόφησης γίνεται λιγότερο θετική (αύξηση OH^-) και έτσι η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της επιφάνειας της χαρτόμαζας πιθανόν να αυξάνεται. Η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση (99,5% Pb, 54% Ni) σε pH 6 στο νικέλιο μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση των M^+ , $M(OH)^+$, $M(OH)_2$ με τις ενεργές ομάδες που υπάρχουν στην χαρτόμαζα ενώ στον μόλυβδο λόγο καθίζησης του μετάλλου (Διάγραμμα 5.16). Παρόμοια θεωρία έχει μελετηθεί και από άλλες μελέτες με διαφορετικά προσροφητικά μέσα. Σε pH υψηλότερα της τιμής 6 (αλκαλικό περιβάλλον), παρατηρήθηκε καθίζηση του μετάλλου και το προσροφητικό μέσο επιδεινώθηκε με την συσσώρευση των μεταλλικών ιόντων. Στην περίπτωση του μολύβδου παρατηρήθηκε καθίζηση μετάλλου σε τιμές pH μεγαλύτερες του 4. Ως εκ τούτου, η τιμές pH που επιλέχθηκαν είναι 4 για τον μόλυβδο και 6 για το νικέλιο. ^[49, 52]

Στα διαγράμματα συναρτήσεως της συγκέντρωσης του προσροφητικού μέσου η ποσοστιαία απομάκρυνση αυξάνεται από 7 σε 50% για το νικέλιο και από 21 σε 87% για το μόλυβδο με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού από 0,5 σε 10 g/l. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση του προσροφητικού. Η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης οφείλεται στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης, όπου αυτό καθιστά ευκολότερη την διείσδυση των μεταλλικών ιόντων στις θέσεις προσρόφησης. Επίσης, η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται και στην μεγάλη εσωτερική επιφάνεια της χαρτόμαζας. Γενικά τα

λιγνοκυτταρινούχα υλικά αποδείχθηκαν πορώδη υλικά με μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια όπου επιτρέπουν την πρόσβαση των υδατικών διαλυμάτων στα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος. Στην παρούσα εργασία η χαρτόμαζα έχει ελεύθερη εσωτερική επιφάνεια ίση με 40 g/cm^3 [49,52,59,61]

Στα διάγραμμα συναρτήσε με τους χρόνους επαφής παρατηρήθηκε ταχεία μείωση των τελικών συγκεντρώσεων των μετάλλων μέσα στα πρώτα 5 λεπτά του χρόνου επαφής (από 20 mg/l σε 2,9 mg/l Pb και 8,5 mg/l Ni). Η ισορροπία επιτυγχάνεται σε λιγότερο απο μια ώρα και για τα δύο μέταλλα. Η γρήγορη προσρόφηση κατά το αρχικό στάδιο μπορεί να οφείλεται στην κλίση της αρχική συγκέντρωση μεταξύ του προσροφούμενου υλικού στο διάλυμα και στον αριθμό των ελεύθερων θέσεων στην επιφάνεια της χαρτόμαζας που υπάρχουν στην αρχή. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής, έτσι οι μικρές αυξομειώσεις μετά το πέρας της μιας ώρας μπορεί να οφείλονται στην αποδέσμευση ήδη προσροφημένων ιόντων μετάλλου. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων στην ισορροπία είναι 58 και 87% για το νικέλιο και το μόλυβδο, αντίστοιχα. Η χαρτόμαζα εκδηλώνει υψηλή εκλεκτικότητα προς τα ιόντα μολύβδου, τα οποία δεσμεύει ευκολότερα σε σχέση με τα ιόντα νικελίου.^[52]

Στα διαγράμματα συναρτήσε με τις αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση τόσο αυξάνεται και προσροφητική ικανότητα του χαρτιού στο μέταλλο, αλλά η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου μειώνεται. Συγκεκριμένα, στα 100 mg/l μετάλλου έχουν προσροφηθεί τα 2,15 και 5,82 mg/g για το νικέλιο και το μόλυβδο, αντίστοιχα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ο λόγος του αριθμού των μεταλλικών ιόντων με τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης είναι χαμηλός και ακολούθως η κλασματική προσρόφηση δεν εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι ελεύθερες θέσεις προσρόφησης γίνονται ελάχιστες και ακολούθως η απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται απο την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται απο την αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων Pb^{2+} και Ni^{2+} και μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων.^[59]

5.3 Μελέτη Ισόθερων Μοντέλων προσρόφησης

Στόχος του συγκεκριμένου πειράματος είναι η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα ισόθερα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich και ο υπολογισμός των σχετικών σταθερών τους.

Οι ισόθερες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.

5.3.1 Μελέτη ισόθερων προσρόφησης σε εύρος συγκεντρώσεων αρχικών διαλυμάτων μετάλλου μετά την προσθήκη χαρτιού

Οι τιμές που εξετάστηκαν για την εξαγωγή των μοντέλων Langmuir και Freundlich παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Θεωρητικές Συγκεντρώσεις (mg/l)	Αρχικές συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	Τελικές συγκεντρώσεις Ni(mg/l)	Αρχικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	Τελικές συγκεντρώσεις Pb (mg/l)
5	5,45	2,05	5,14	0,1
10	9,76	4,4	9,81	0,26
20	19,5	9,5	18,61	1,05
50	50,64	33,21	46,68	8,10
100	99,5	78	89,76	31,6

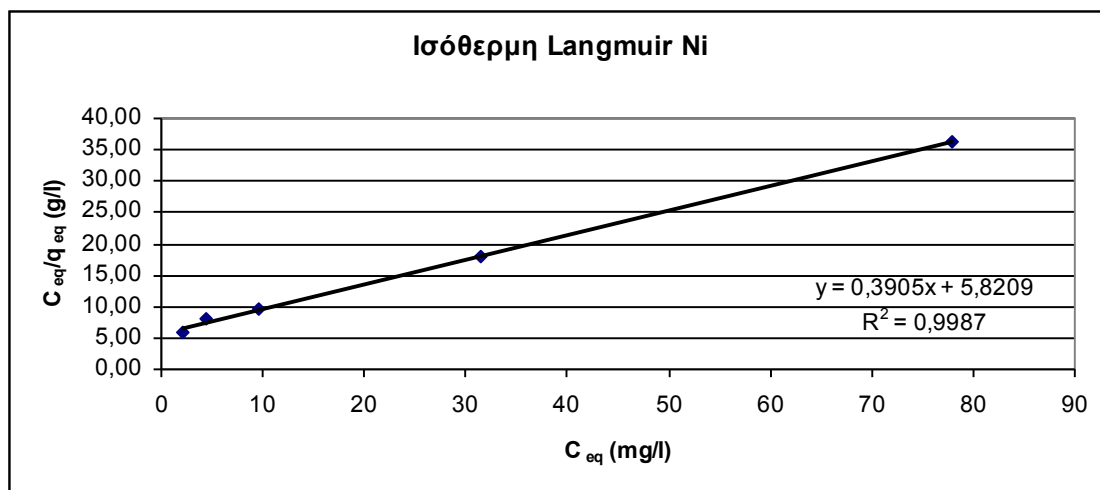
Πίνακας 5.20: Αποτελέσματα μελέτης απομάκρυνσης ιόντων Ni²⁺ και Pb²⁺ από υδατικά διαλύματα με την προσθήκη χαρτιού 10 g/l και χρόνου επαφής 1 ώρα

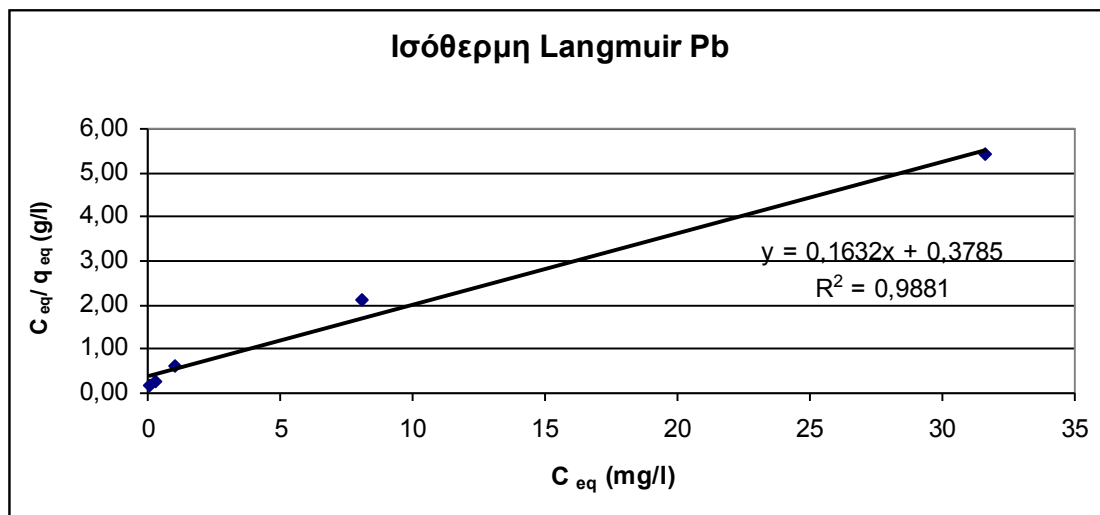
Για να δημιουργηθούν η ισόθερμη Langmuir και Freundlich υπολογίστηκαν οι παρακάτω τιμές:

Ισόθερμη Langmuir				Ισόθερμη Freundlich			
Ni		Pb		Ni		Pb	
C_{eq} (mg/l)	C_{eq} / q_{eq} (g/l)	C_{eq} (mg/l)	C_{eq} / q_{eq} (g/l)	$\log C_{eq}$	$\log q_{eq}$	$\log C_{eq}$	$\log q_{eq}$
2,05	6,03	0,10	0,20	0,31	-0,47	-1,00	-0,30
4,4	8,21	0,26	0,27	0,64	-0,27	-0,59	-0,02
9,5	9,50	1,05	0,60	0,98	0,00	0,02	0,24
31,5	18,07	8,10	2,10	1,50	0,24	0,91	0,59
78	36,28	31,6	5,43	1,89	0,33	1,50	0,76

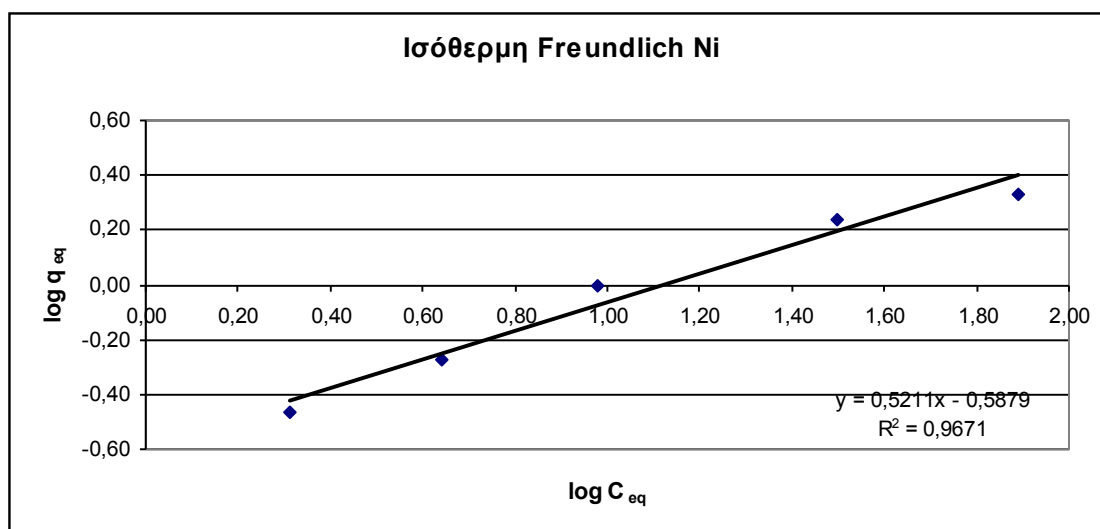
Πίνακας 5.21: Υπολογισμοί Ισόθερμων Μοντέλων Προσρόφησης

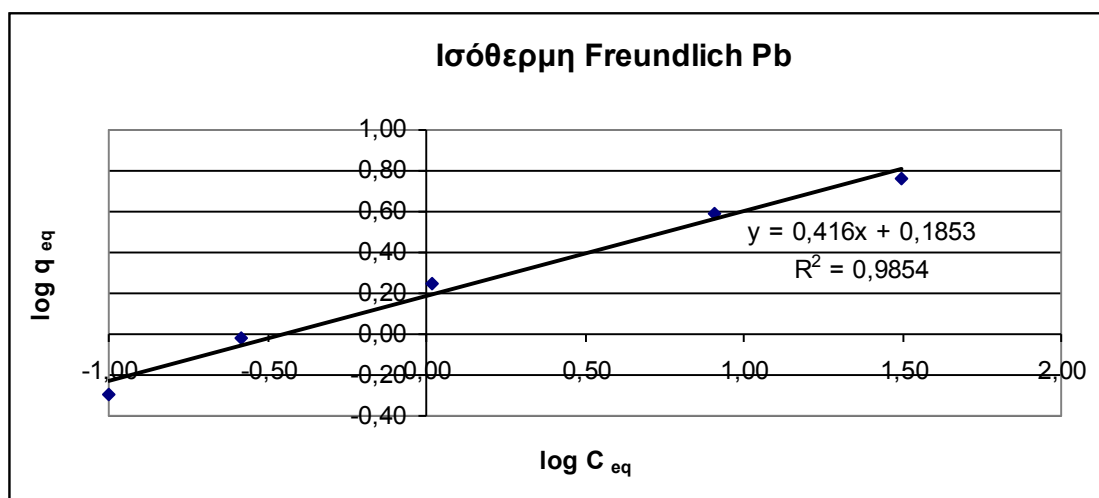
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης νικελίου και μολύβδου, αντίστοιχα.





Διάγραμμα 5.25: Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir





Διάγραμμα 5.26: Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich

Απο την παραπάνω διαγράμματα υπολογίζονται οι υπόλοιποι όροι των ισόθερων προσρόφησης.

Ισόθερμες Προσρόφησης	Παράμετροι Ισόθερων	Μεταλλικά ιόντα	
		Ni ²⁺	Pb ²⁺
Ισόθερμη Langmuir	q _{max} (mg/g)	3	7
	K _L (l/mg)	0,07	0,06
	R ²	0,9987	0,9881
	R _L	0,15-0,76	0,17-0,80
Ισόθερμη Freundlich	n, 1/n _f	1,92, 0,52	2,40, 0,42
	K _f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	0,26	1,53
	R ²	0,9671	0,9854

Πίνακας 5.22: Παράμετροι ισόθερων προσρόφηση μεταλλικών ιόντων Ni²⁺ και Pb²⁺

5.3.2 Συμπεράσματα ισόθερων προσρόφησης

Από τα διαγράμματα $C_{eq}/q_{eq} = f(C_{eq})$ (Διάγραμμα 5.25) προκύπτει γραμμική συσχέτιση με συντελεστή συχέτισης R^2 0,9987 Ni²⁺, 0,9881 Pb²⁺. Αντίθετα η γραφική παράσταση της μορφής $\log q_{eq} = f(\log C_{eq})$ (Διάγραμμα 5.26) δίνει ευθεία γραμμή με

συντελεστή συσχέτισης R^2 0,9854 Ni^{2+} , 0,9671 Pb^{2+} . Με βάση τα παραπάνω είναι εμφανές ότι και τα δύο μοντέλα έδωσαν ικανοποιητικούς συντελεστές προσαρμογής. Είναι προφανές όμως ότι τα πειραματικά αποτελέσματα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir παρά από το μοντέλο Freundlich. Αυτό υποδεικνύει ότι πρόκειται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης q_{\max} (3 mg/g Ni, 7 mg/g Pb). Το μοντέλο Langmuir θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφημένου ουσίας στην έκταση της επιφάνειας.

Η σταθερά K_L είναι η σταθερά Langmuir στην ισορροπία και σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης αντιπροσωπεύοντας την ενθαλπία της προσρόφησης και επομένως επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Η τιμή της σταθεράς K_L που υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα της εξίσωσης έχει πολύ χαμηλή τιμή και στα δυο εξεταζόμενα μέταλλα (0,07 l/mg Ni^{2+} , 0,05 l/mg Pb^{2+}).

Ο συντελεστής R_L εμφανίζεται σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερος της μονάδας δηλώνοντας ότι η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir.

Η σταθερά K_F είναι η σταθερά Freundlich στην ισορροπία και το n μια σταθερά που σχετίζεται με την ένταση της προσρόφησης (2-10, καλή προσρόφηση). Οι τιμές των σταθερών προσδιορίζουν την κλίση και την καμπυλότητα της ισόθερμης.

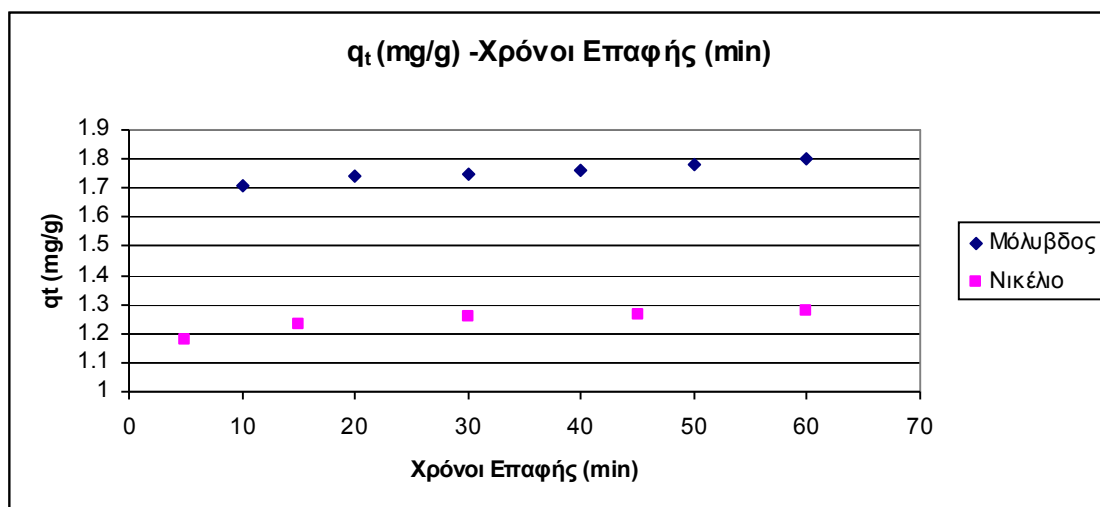
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι τιμή της σταθεράς n είναι μεγαλύτερη στον μόλυβδο 2,40 συγκρινόμενη με την τιμή του νικελίου 1,92. Αυτό υποδηλώνει ότι ευνοείται καλύτερα η προσρόφηση των ιόντων Pb^{2+} στην επιφάνεια της χαρτόμαζας σε σχέση με το ιόντα Ni^{2+} . Η τιμή $1/n_f$ παρατηρήθηκε και στα δυο μέταλλα μικρότερης της μονάδας (0,52 Ni^{2+} και 0,42 Pb^{2+}) δηλώνοντας ότι η ισόθερμη προσρόφηση Freundlich είναι ευνοϊκή (favorable). Είναι μια ένδειξη ότι σημαντική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά η αύξηση του ποσού που προσροφάται με την αύξηση της συγκέντρωσης γίνεται λιγότερο σημαντική σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η τιμή της K_f τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της προσρόφησης. Επομένως, η τιμή K_f η οποία είναι υψηλότερη στο μόλυβδο (0,26 Ni^{2+} και 1,53 Pb^{2+}), δείχνει ότι η ικανότητα προσρόφησης της χαρτόμαζας είναι μεγαλύτερη σε αυτό. [89,90]

5.4 Μελέτη των κινητικών του Φαινομένου ρόφησης

Στόχος του συγκεκριμένου πειράματος είναι ο καθορισμός της τάξης της αντίδρασης και ο έλεγχος διάχυσης. Ο πειραματικός προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης διευκολύνει σημαντικά την όλη πορεία αποκάλυψης του μηχανισμού του οποίου ακολουθεί η αντίδραση. Για το λόγο αυτό εξετάστηκαν τα διαγράμματα 1^{ης} και 2^{ης} τάξης. Επιπλέον, εξετάστηκε ο μηχανισμός προσρόφησης στο εσωτερικό του ροφητικού μέσου με το μοντέλο διάχυσης.

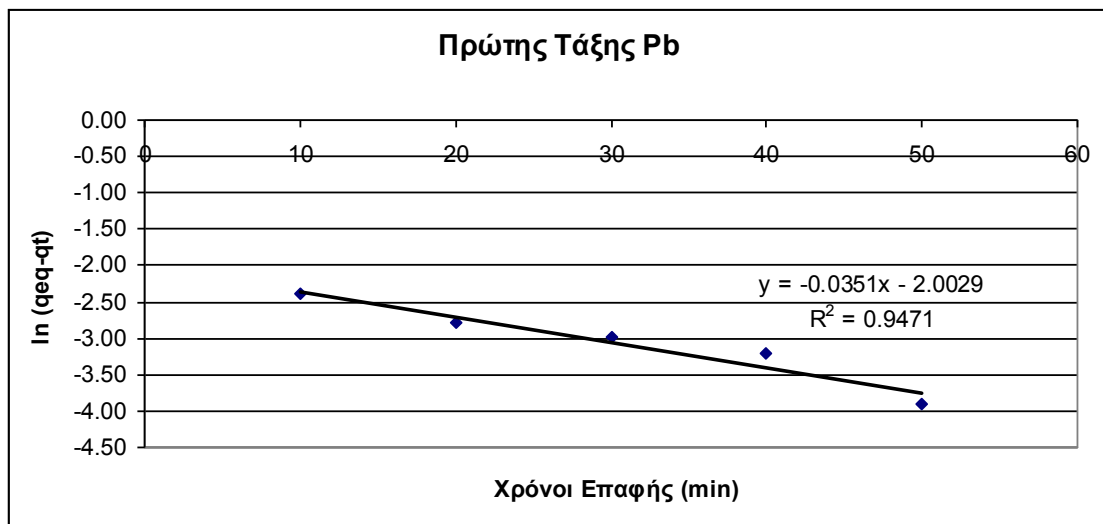
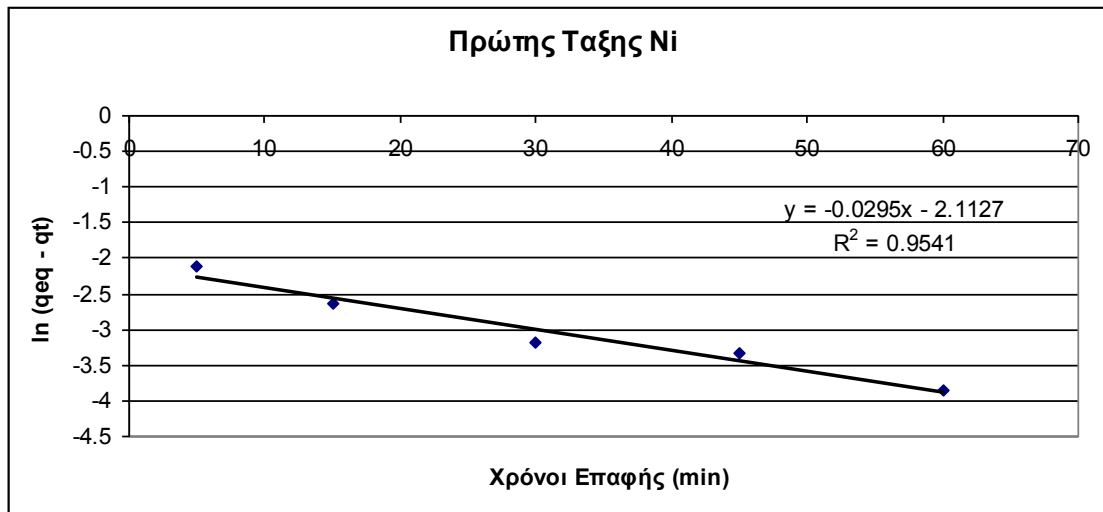
Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας του χαρτιού συναρτήσει του χρόνου επαφής.



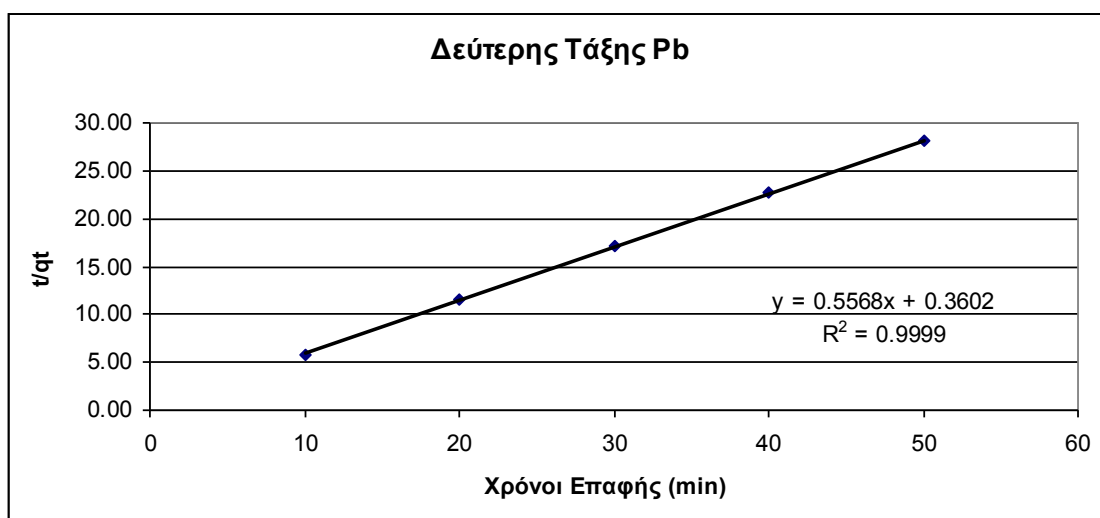
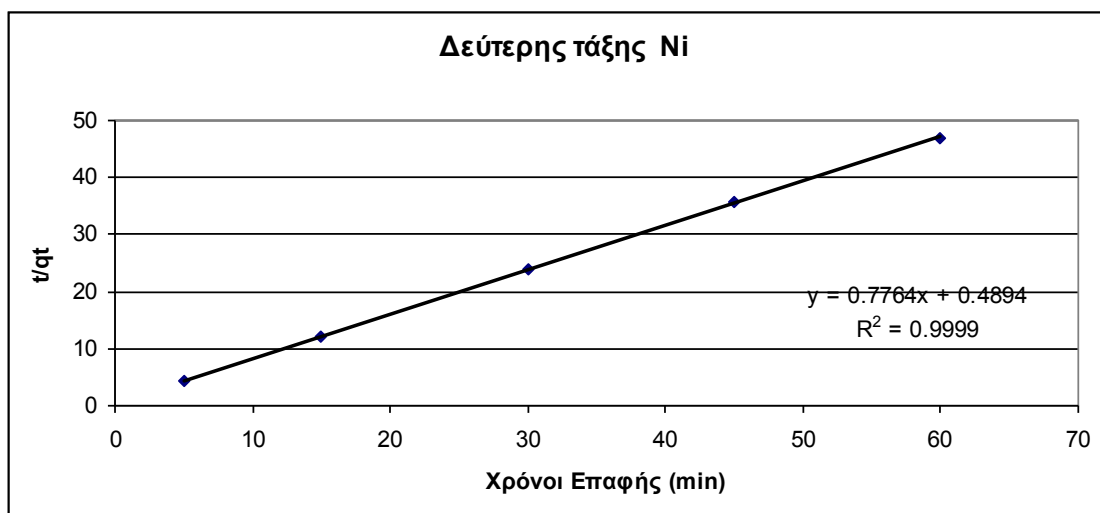
Διάγραμμα 5.27: Πειραματικές τιμές προσροφητικής ικανότητας συναρτήσει του χρόνου επαφής

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώθηκε ότι ο χρόνος ισορροπίας στο νικέλιο και στον μόλυβδο επιτυγχάνεται εντός της πρώτης ώρας. Τελικά η τιμή της προσροφούμενης ουσίας στην ισορροπία υπολογίστηκε ίση με 1,3 mg/g για το Ni και 1,8 mg/g για τον Pb.

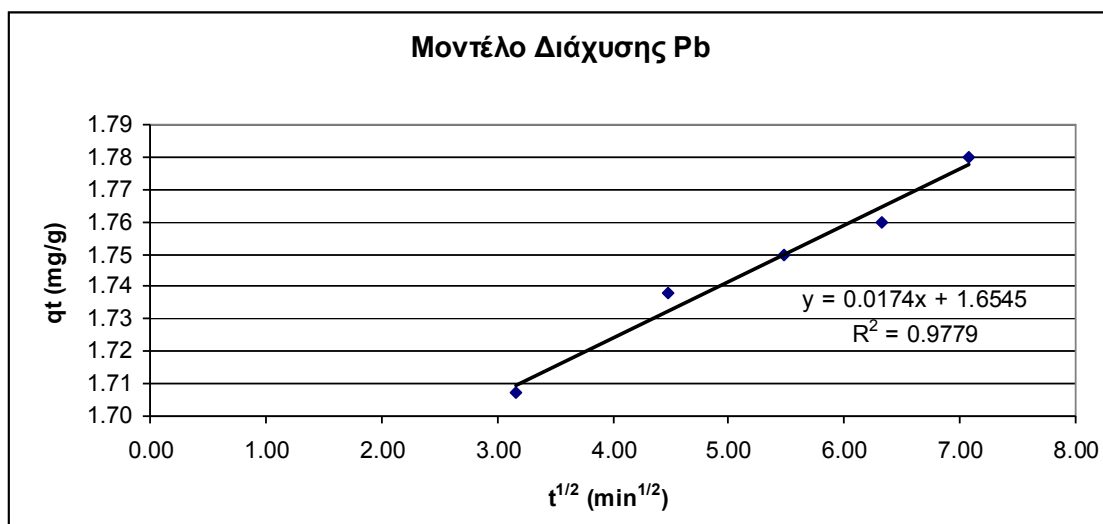
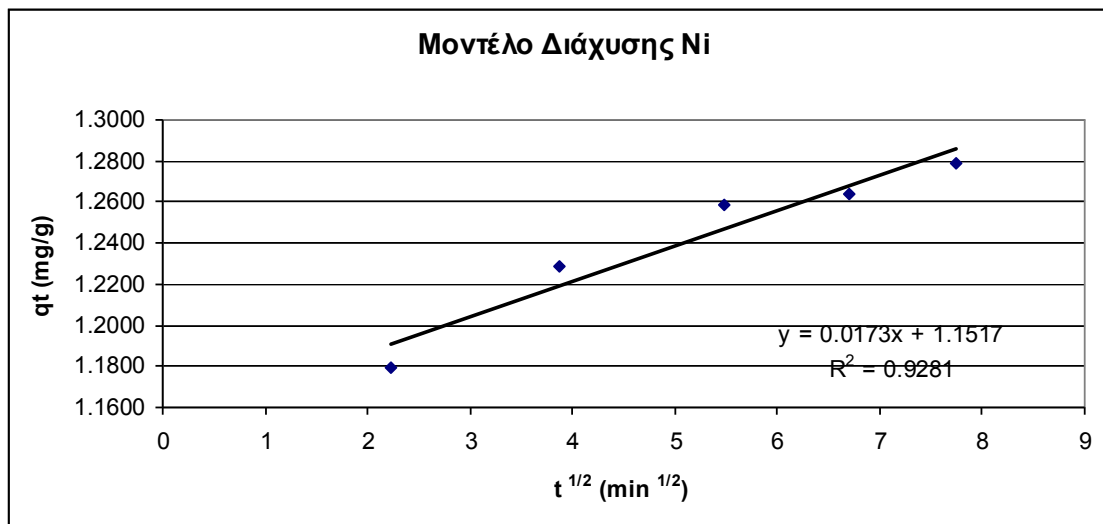
Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των κινητικών μοντέλων προσρόφησης:



Διάγραμμα 2.27: Κινητική πρώτης τάξης (Lagergren), $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου επαφής



Διάγραμμα 5.28: Κινητική δεύτερης τάξης (Pseudo Second Order), t/q_t συναρτήσει του χρόνου επαφής



Διάγραμμα 5.29: Μοντέλο διάχυσης, ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t συναρτήσει του ημίσειου χρόνου επαφής

Απο την παραπάνω διαγράμματα υπολογίστηκαν οι ταχύτητες των αντιδράσεων:

Κινητικές	Παράμετροι	Μεταλλικά ιόντα	
		Ni ²⁺	Pb ²⁺
Πρώτης τάξης	k ₁ (min ⁻¹)	0,030	0,035
	q _{eq} (mg/g)	0,75	0,69
	R ²	0,9541	0,9471
Δεύτερης τάξης	k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	1,232	0,861
	q _{eq} (mg/g)	1,29	1,80
	h (mg/g min)	1,95	2,78
	R ²	0,9999	0,9999
Μοντέλο Διάχυσης	k _p (min ^{1/2})	0,017	0,017
	C	1,1517	1,6545
	R ²	0,9281	0,9779

Πίνακας 5.22: Παράμετροι κινητικών μεταλλικών ιόντων Ni²⁺ και Pb²⁺

4.1 Συμπεράσματα κινητικών

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξης με συντελεστή συσχέτισης R²= 0,9999. Αυτό επιβεβαιώνεται και απο τις σταθερές αντίδρασης του κάθε μετάλλου η οποίες έχουν την υψηλότερη τιμή (1,232, 0,861 gmg⁻¹min⁻¹) συγκρινόμενες με της πρώτης τάξης. Επίσης, οι υπολογισθείσες τιμές q_e είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Επιπλέον, από τις υπολογισθείσες τιμές των ρυθμών προσρόφησης στις κινητικές δεύτερης τάξης συμπεραίνεται ότι η απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου από τη χαρτόμαζα πραγματοποιείται πιο γρήγορα σε σχέση με τα ιόντα νικελίου.

Οι αντιδράσεις δεύτερης τάξης επηρεάζονται κυρίως από την ποσότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και από την ποσότητα του μετάλλου στην ισορροπία. ^[59,89]

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται συχνά ότι το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για το πρώτο στάδιο της προσρόφησης. Στην παρούσα εργασία οι υπολογισθείσες τιμές των q_e δεν έδωσαν αξιόπιστα αποτελέσματα, επειδή οι τιμές τους είναι πολύ μικρότερες συγκρινόμενες με τις πειραματικές. ^[59,89]

Στα πειράματα διαλείποντος έργου υπό ανάδευση, υπάρχει πιθανότητα μεταφοράς ιόντων από το διάλυμα στους πόρους του προσροφητικού. Από τα διάγραμμα 5.29 παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν ικανοποιητικά το μοντέλο διάχυσης (R^2 0,9281 Ni, 0,9779 Pb). Ο μηχανισμός προσρόφησης σε αυτή τη περίπτωση οφείλεται στην προσρόφηση σε συγκεκριμένο σημείο εσωτερικής ή εξωτερικής επιφάνειας όπου η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα. Λόγω των ηλεκροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ιόντων της χαρτόμαζας και των θετικά φορτισμένων μεταλλικών ιόντων.

Επιπρόσθετα, με βάση όσα έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής, διαπιστώθηκε ότι κατά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τη χαρτόμαζα σχηματίζονται σύμπλοκες ενώσεις με ενεργές ομάδες της χαρτόμαζας (υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες και αργιλοπυριτικές ενώσεις). Κατά τη προσθήκη της χαρτόμαζας στο υδατικό διάλυμα κάθε μετάλλου η αύξηση στη τιμή του pH των διαλυμάτων αποτελεί ένδειξη απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων με τους μηχανισμούς ρόφησης και ιον ανταλλαγής. ^[89]

Κεφάλαιο 6^ο: Μελέτη Φαινομένου Εκρόφησης

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του χαρτιού και σε επόμενους κύκλους ρόφησης – εκρόφησης και υπολογίστηκε η προσροφητική του ικανότητα σε ιόντα των εξετασθέντων μετάλλων.

Το μέσο εκρόφησης που εξετάστηκε είναι το νιτρικό οξύ (HNO_3). Λόγω της «χνουδωτής» μορφής του χαρτιού εξετάστηκαν διάφορες πυκνότητες οξέος (0,1 N, 0,5 N, 1 N) για την διαφύλαξη του χαρτιού και την εύρεση βέλτιστης τιμής εκρόφησης.

Η συγκέντρωση μετάλλου που εξετάστηκε είναι τα 50 ppm. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν συνολικά 8 ροφήσεις με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω και στην συνέχεια, η χαρτόμαζα από την ρόφηση προστέθηκε σε δοχεία που περιείχαν 100 ml οξέος ρυθμίζοντας το pH στην τιμή 3 περίπου, με την προσθήκη NaOH. Η ρύθμιση αυτή είναι δύσκολη λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξύ, οπότε πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH με μεγάλη ποσότητα NaOH (20ml περίπου, 3 N).

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με AAS παρατηρήθηκε ότι και στις τρεις συγκεντρώσεις HNO_3 (1 N, 0,1 N και 0,5 N) η εκρόφηση έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στη συγκέντρωση οξέος 1 N το χαρτί παίρνει τον παρακάτω χρωματισμό (Σχήμα 5.23). Τελικά η συγκέντρωση που εξετάστηκε είναι 0,1 N HNO_3 .



Σχήμα 5.23: Χαρτόμαζα μετά την προσθήκη 1N οξέος

6.1 Εύρεση χρόνου ισορροπίας του φαινομένου της εκρόφησης ιόντων Ni²⁺ και Pb²⁺ μετά την προσθήκη χαρτιού

Το πείραμα αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου στη διαδικασία εκρόφησης. Οι χρόνοι οι οποίοι εξετάστηκαν είναι: 1 h, 45 min, 30 min, 20 min και 10 min.

Σε κάθε δοχείο προστέθηκε αρχική συγκέντρωση μετάλλου ίση με 50 ppm και 10 g/l προσροφητικού. Βάση των όσων αναφέρθηκαν προηγουμένως, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 6 στο νικέλιο και 4 στο μόλυβδο με NaOH (0,1, 0,25 N). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν για χρόνους επαφής μιας ώρας υπό ανάδευση και στην συνέχεια τα δείγματα μας διηθήθηκαν και εξετάστηκαν στην AAS.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το χαρτί από την ρόφηση στην διαδικασία εκρόφησης. Σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml (0,1 N HNO₃) και 10 g/l ροφημένης χαρτόμαζας, χωρίς καμιά επεξεργασία στην τιμή του pH (pH 1,26 Pb και 1,5 Ni). Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν οι διάφοροι χρόνοι επαφής (1 h, 45 min, 30 min, 20 min και 10 min). Δηλαδή έγιναν συνολικά 10 ροφήσεις για 1 ώρα ανάδευση και 10 εκροφήσης για διάφορες χρονικές περιόδους ανα 2 δείγματα.

Η ποσοστιαία εκροφηθήσα ποσότητα (%) υπολογίστηκε με βάση τη παρακάτω εξίσωση:

$$\% = \frac{C_{εκ}}{C_{αρχ.} - C_{τελ.}}$$

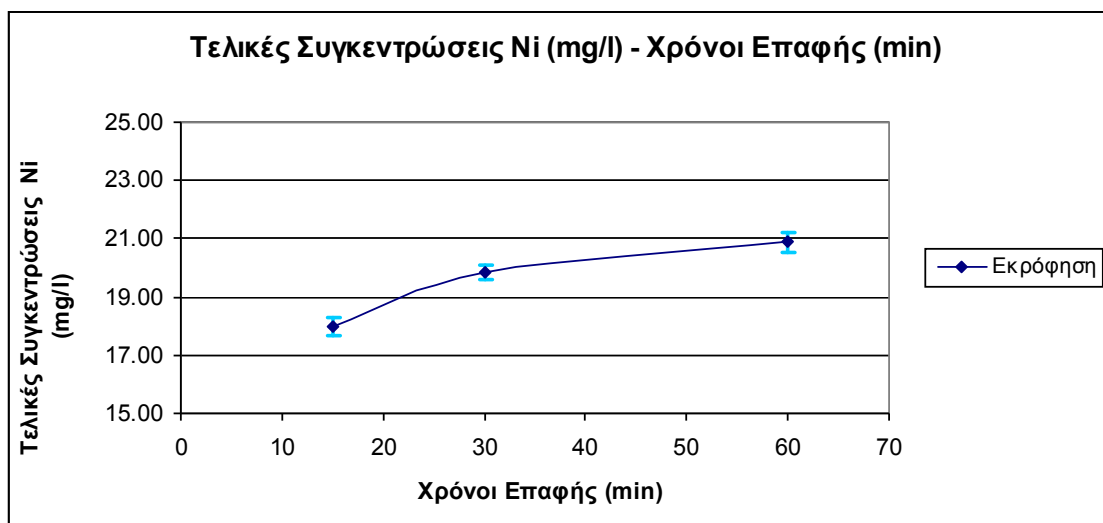
Τα αποτελέσματα του νικελίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνοι Επαφής (min)	Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% Απομάκρυνση
	Εκρόφηση	
60	20,87(±0,33)	100,00%
30	19,84(±0,23)	95,16%
15	18,00(±0,31)	86,52%

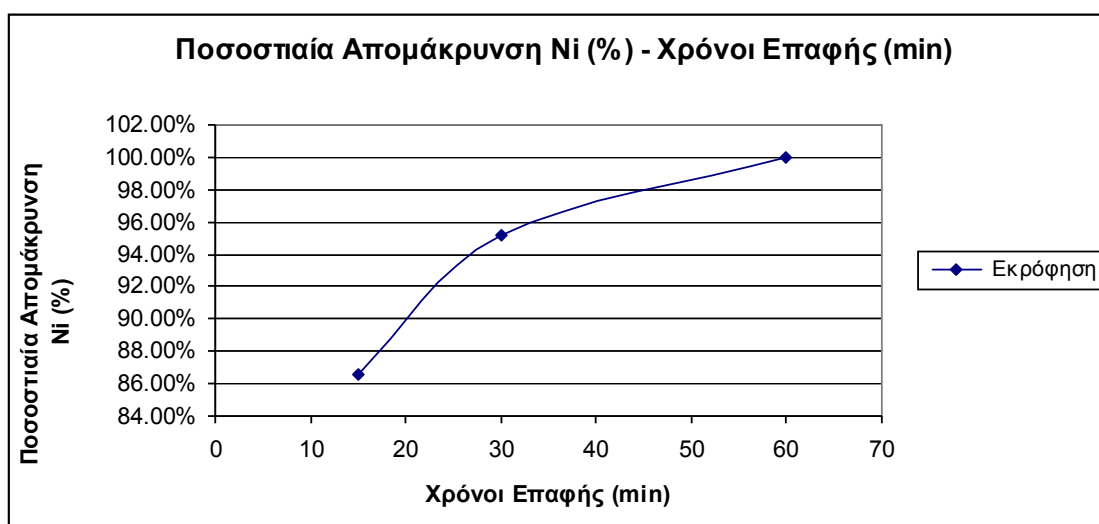
Πίνακας 6.23: Αποτελέσματα εκρόφησης ιόντων Ni²⁺ μετά την προσθήκη χαρτιού 10 g/l σε σχέση με τους χρόνους επαφής

Οι ροφήσεις πραγματοποιήθηκαν με αρχική συγκέντρωση 52 mg/l για 1 ώρα ανάδευση, 10 g/l χαρτιού και σε pH 6. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου είναι (40±0,001)% και η τελική συγκέντρωση είναι (31,16±0,033)mg/l

Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα εκρόφησης των τελικών συγκεντρώσεων και η ποσοστιαία απομάκρυνση του νικελίου σε σχέση με το χρόνο επαφής:



Διάγραμμα 6.30: Μελέτη τελικών συγκεντρώσεων μετάλλων (mg/l) συναρτήσει τους χρόνους επαφής



Διάγραμμα 6.31: Ποσοστιαίας Απομάκρυνσης μετάλλων (%) συναρτήσει με τους χρόνους επαφής

Σύμφωνα με τα διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι η εκρόφιση μετάλλου πραγματοποιήθηκε εντός των πρώτων 15 λεπτών του χρόνου επαφής υπό ανάδευση. Είναι φανερό ότι η ισορροπία στο νικέλιο επιτυγχάνεται εντός της 1 ώρας.

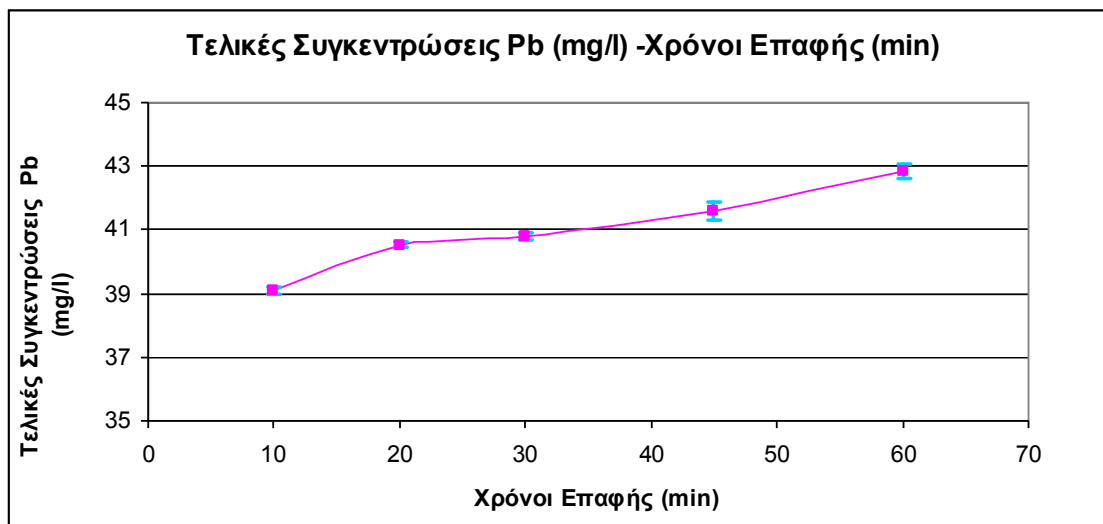
Τα αποτελέσματα του μολύβδου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνοι Επαφής (min)	Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	% Απομάκρυνση
	Εκρόφιση	
60	42,85(±0,23)	100,00%
45	41,60(±0,27)	96,97%
30	40,78(±0,11)	95,86%
20	40,53(±0,10)	95,79%
10	39,08(±0,11)	92,77%

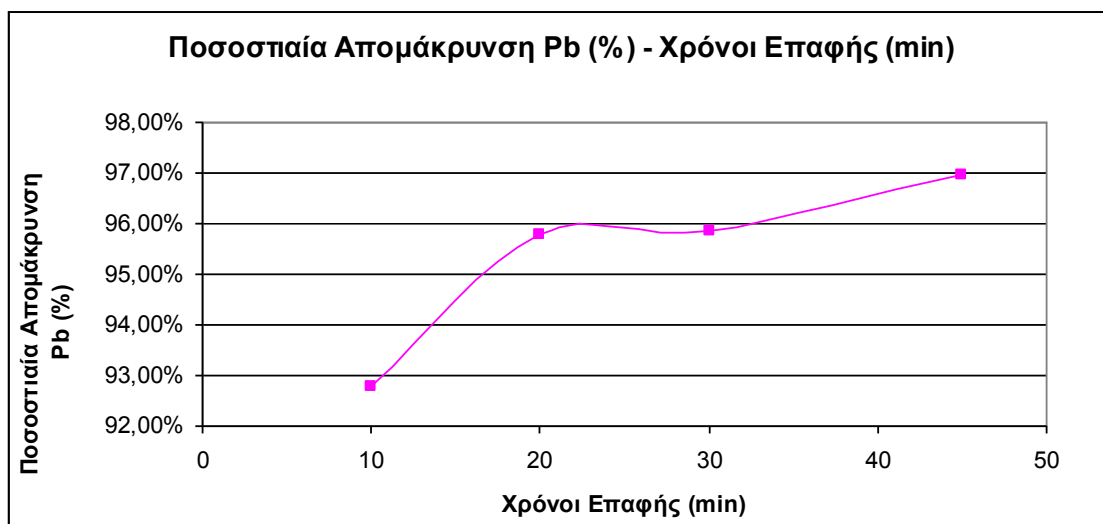
Πίνακας 6.24: Αποτελέσματα εκρόφισης ιόντων Pb^{2+} μετά την προσθήκη χαρτιού σε σχέση με τους χρόνους επαφής

Οι ροφήσεις πραγματοποιήθηκαν με αρχική συγκέντρωση 52 mg/l για 1 ώρα ανάδευση, 10 g/l χαρτιού και σε pH 4. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου είναι $(81,82 \pm 0,01)\%$ και η τελική συγκέντρωση είναι $(9,46 \pm 0,34)\text{mg/l}$

Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα εκρόφησης των τελικών συγκεντρώσεων και η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου σε σχέση με το χρόνο επαφής:



Διάγραμμα 6.32: Μελέτη τελικών συγκεντρώσεων μετάλλων (mg/l) συναρτήσει με τους χρόνους επαφής



Διάγραμμα 6.33: Ποσοστιαίας Απομάκρυνσης μετάλλων (%) συναρτήσει με τους χρόνους επαφής

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι η εκρόφιση του μολύβδου επιτυγχάνεται ικανοποιητικά εντός των πρώτων 10 λεπτών. Ωστόσο, είναι φανερό (Διάγραμμα 6.32) ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται εντός της 1 ώρας. Έτσι στην συνέχεια ο χρόνος επαφής που επιλέχθηκε είναι 1 ώρα και για τα δύο μέταλλα.

6.2 Κύκλοι ρόφησης – εκρόφησης

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι ρόφησης – εκρόφησης για το κάθε μέταλλο. Έγιναν συνολικά 12 ροφήσεις και 12 εκροφήσεις. Στην περίπτωση της ρόφησης τα βήματα είναι ίδια με τα πειράματα 5.3.1.5, 5.3.3.5 Στην εκρόφιση, σε κάθε δοχείο προστέθηκε 100 ml (0,1 N HNO₃) και 10 g/l χαρτιού ρόφησης, αφήνοντας την τιμή του pH ως έχει (pH 1,2 Pb και 1,3 Ni περίπου). Επαναλάβαμε την ίδια διαδικασία και για του υπόλοιπους κύκλους. Στο τέλος της ανάδευσης όλα τα δείγματα μας διηθήθηκαν και αναλύθηκαν στην AAS.

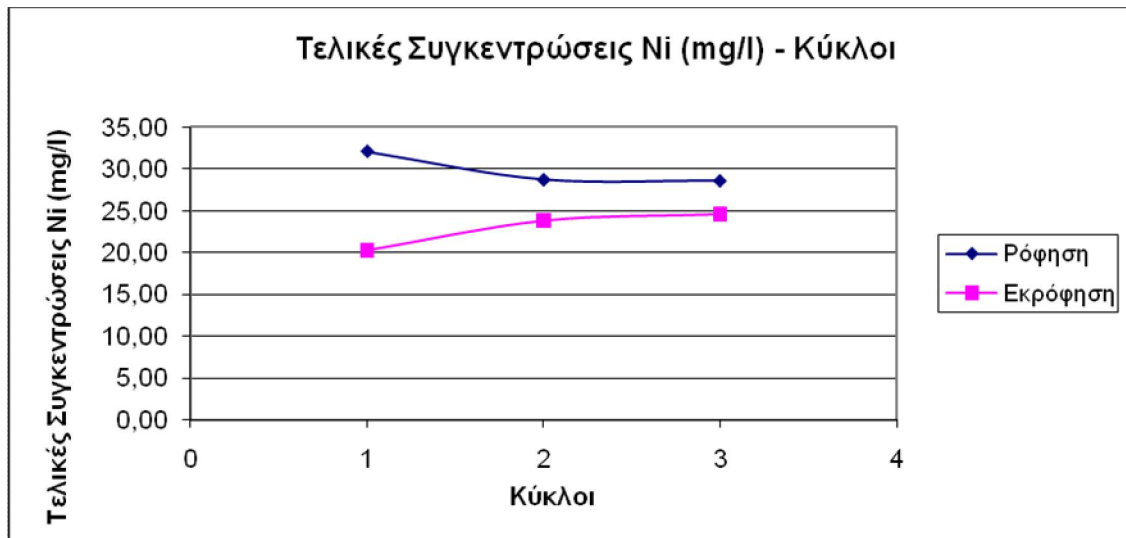
Λόγω της φορτισμένης χαρτόμαζας με νιτρικά στην εκρόφιση, δεν είναι δυνατή η ρύθμιση του pH στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ρόφησης για αυτό έγινε έκπλυση της χαρτόμαζας με απιονισμένο νερό από το νιτρικό οξύ. Η ρύθμιση του pH σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε με NaOH (12 σταγόνες περίπου, 0,5 N) ώστε η τιμή του pH να φθάσει στην επιθυμητή τιμή (4 για το μολύβδο και 6 για το νικέλιο).

Τα αποτελέσματα νικελίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

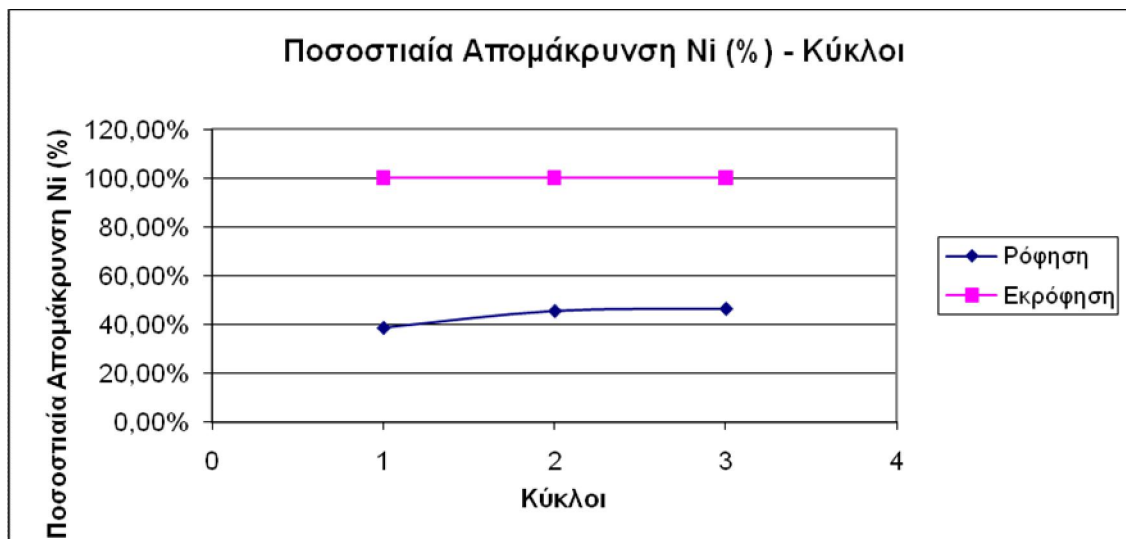
Κύκλοι	Αρχικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% Απομάκρυνση Ni	Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l)	% Απομάκρυνση Ni
		Ρόφιση		Εκρόφιση	
1	52,00	32,11(± 0,21)	38,64%	20,22	100,00%
2	52,00	28,68 (± 0,20)	45,35%	23,80	100,00%
3	52,00	28,55 (± 0,19)	46,27%	24,58	100,00%

Πίνακας 6.25: Αποτελέσματα κύκλων ρόφησης – εκρόφησης νικελίου

Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των κύκλων ρόφησης - εκρόφησης των τελικών συγκεντρώσεων και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του νικελίου:



Διάγραμμα 6.34: Τελικές Συγκεντρώσεις Ni (mg/l) σε σχέση με τους τρεις κύκλου



Διάγραμμα 6.35: Ποσοστιαία Απομάκρυνση Ni (%) σε σχέση με τους τρεις κύκλου

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι στον 2^ο και 3^ο κύκλο ρόφησης – εκρόφησης οι τελικές συγκεντρώσεις νικελίου και η ποσοστιαία απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων Ni²⁺ παρουσίασαν μια μικρή αύξηση σε σύγκριση με τον 1^ο κύκλο. Η

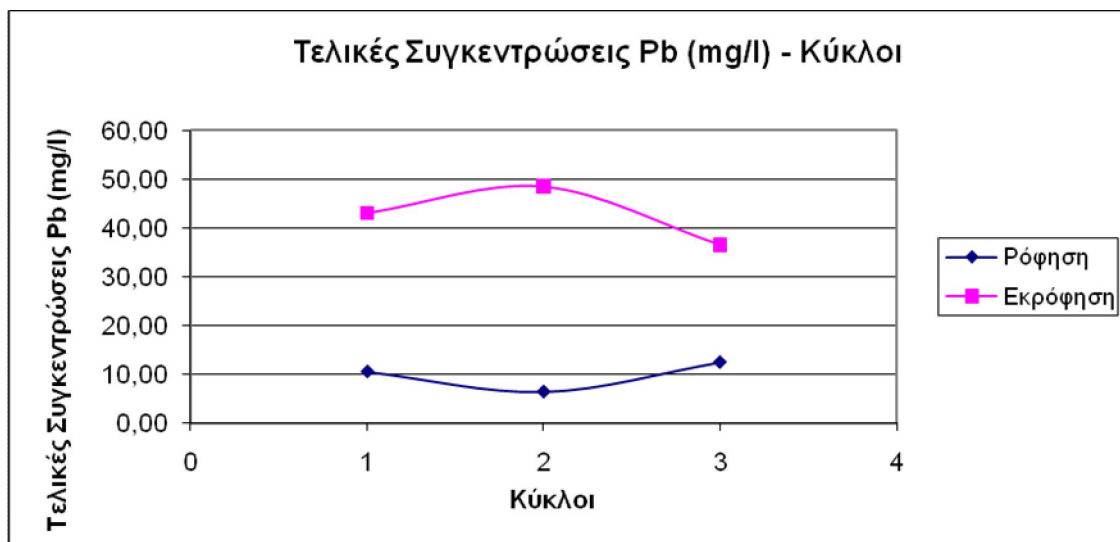
ποσοστιαία διαφορά ανάμεσα στον 2^ο και 3^ο κύκλο είναι σχεδόν αμελητέα (0,92%) ενώ ανάμεσα στον 1^ο και στον 2^ο είναι 6,71%.

Τα αποτελέσματα μολύβδου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

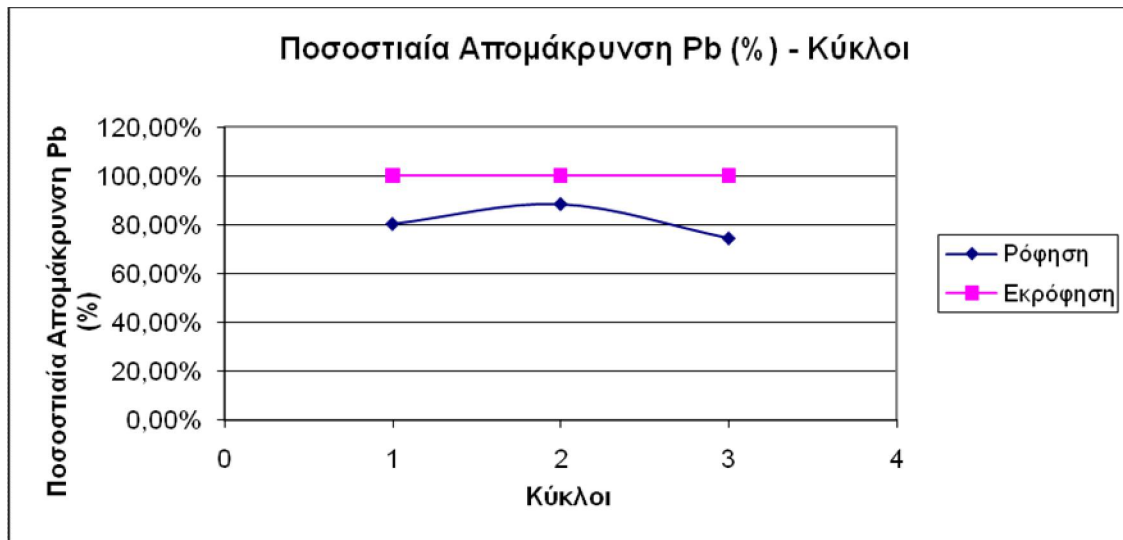
Κύκλοι	Αρχικές Συγκεντρώσεις Pb(mg/l)	Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	% Απομάκρυνση Pb	Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l)	% Απομάκρυνση Pb
		Ρόφηση		Εκρόφηση	
1	52,00	10,55 (± 0,17)	80,32%	43,07	100,00%
2	52,00	6,42 (± 0,16)	88,31%	48,51	100,00%
3	52,00	12,46 (± 0,21)	74,56%	36,52	100,00%

Πίνακας 6.26: Αποτελέσματα κύκλων ρόφησης – εκρόφησης μολύβδου

Ακολούθως παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των κύκλων ρόφησης - εκρόφησης των τελικών συγκεντρώσεων και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μολύβδου:



Διάγραμμα 6.36: Τελικές Συγκεντρώσεις Pb (mg/l) σε σχέση με τους τρεις κύκλους



Διάγραμμα 6.37: Ποσοστιαία Απομάκρυνση Pb (%) σε σχέση με τους τρεις κύκλους

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε ότι στον 2^ο κύκλο ρόφησης – εκρόφησης οι τελικές συγκεντρώσεις μολύβδου και η ποσοστιαία απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων Pb²⁺ παρουσίασαν μια μικρή αύξηση σε σύγκριση με τον 1^ο κύκλο. Αντίθετα στον 3^ο κύκλο η ποσοστιαία απομάκρυνση του μολύβδου μειώθηκε συγκρινόμενο με το 1^ο. Η ποσοστιαία διαφορά ανάμεσα στον 1^ο και στον 2^ο κύκλο είναι σχεδόν αμελητέα (8%) ενώ ανάμεσα στον 2^ο και 3^ο είναι 13,75%.

Η εκρόφηση πραγματοποιήθηκε χωρίς καμία αλλαγή στην τιμή του pH λόγω της δύσκολης προσαρμογής του pH στο οξύ. Για το λόγο αυτό η τιμή του pH προσαρμόστηκε με βάση την τιμή του pH που είχε το διαλύμα οξέος (0,1 N, pH 1,25).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση στην εκρόφηση υπολογίστηκε με βάση την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (52 mg/l) πριν από κάθε πείραμα ρόφησης.

6.3 Συμπεράσματα κύκλων ρόφησης - εκρόφησης

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων στους δεύτερους κύκλους σημείωσαν αύξηση κατά 8% σε σχέση με τους πρώτους. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην τροποποίηση της χαρτόμαζας με νιτρικό οξύ κατά την κατεργασία στο στάδιο της εκρόφησης.

Από τα αποτελέσματα των κύκλων ρόφησης – εκρόφησης παρατηρήθηκε ότι η χαρτόμαζα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί δεσμεύοντας τα μεταλλικά κατιόντα.

Κεφάλαιο 7^ο: Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η μη χημικά τροποποιημένη χαρτόμαζα μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα Pb^{2+} σε ποσοστό έως 98% και ιόντα Ni σε ποσοστό έως 65%. Η υψηλή προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας σε κατιόντα βαρέων μετάλλων αποδίδεται τόσο στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνειά της με ανιοντικές ομάδες όσο και στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατόπιν μηχανικής κατεργασίας.

Η αρχική τιμή του pH επηρέασε σημαντικά το φαινόμενο της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων από τη μηχανική χαρτόμαζα. Η ισορροπία σημειώθηκε εντός της πρώτης ώρας επαφής της χαρτόμαζας με τα υδατικά διαλύματα των εξετασθέντων μεταλλικών ιόντων. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων παρατηρήθηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του χαρτιού και μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης αυτών από τα διαλύματά τους. Συγκεκριμένα, κατά την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων μολύβδου από 5 σε 100 mg/l, οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων Pb^{2+} στα διηθήματα παρουσίασαν αύξηση από 0,10 σε 31,60 mg/l και η προσροφητική ικανότητα της μηχανικής χαρτόμαζας σε ιόντα Pb^{2+} από 0,50 σε 6 mg/g ενώ οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Pb^{2+} μειώθηκαν από 98,05 σε 64,80%. Με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων νικελίου από 5 σε 100 mg/l, οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων Ni^{2+} στα διηθήματα αυξήθηκαν λαμβάνοντας τιμές 2,07 και 78 mg/l αντίστοιχα, Η τιμές της προσροφητικής ικανότητας της μηχανικής χαρτόμαζας σε ιόντα Ni^{2+} στο μελετούμενο εύρος συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν είναι 0,34 σε 2,22 mg/g και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων Ni^{2+} κυμάνθηκαν από 62,06 σε 22,16 %.

Διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται περισσότερο με την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir, ενώ η χαρτόμαζα παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ιόντα Pb^{2+} σε σχέση με τα ιόντα Ni^{2+} . Πρόκειται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης q_{max} . Η χαρτόμαζα παρουσιάζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα Ni^{2+} ίση με 3 mg/g και 7 mg/g σε ιόντα Pb^{2+} . Συνεπώς, βάσει του μοντέλου Langmuir, όλες οι ενεργές θέσεις προσροφήσεως του χαρτιού έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση των προσροφημένων μεταλλικών

ιόντων κατά την έκταση της επιφάνειας. Επιπλέον, η προσρόφηση θεωρείται φυσική καθώς διαπιστώθηκε από τα πειράματα μελέτης ρόφησης – εκρόφησης η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου.

Από την μελέτη των κινητικών μοντέλων, παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο δεύτερης τάξης περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο της ρόφησης δεδομένου ότι ο συντελεστής συσχέτισης εμφανίζει υψηλότερη τιμή σε σχέση με την κινητική πρώτης τάξης. Επιπλέον, οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας του χαρτιού ($1,29 \text{ mg/g Ni}^{2+}$, $1,80 \text{ mg/g Pb}^{2+}$) συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα ($0,90 \text{ Ni}^{2+}$, $1,66 \text{ Pb}^{2+}$). Επίσης, από τις υπολογισθείσες τιμές των ρυθμών προσρόφησης στις κινητικές δεύτερης τάξης συμπεραίνεται ότι η απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου από τη χαρτόμαζα πραγματοποιείται πιο γρήγορα σε σχέση με τα ιόντα νικελίου.

Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι κατά την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τη χαρτόμαζα σχηματίζονται σύμπλοκες ενώσεις με ενεργές ομάδες της χαρτόμαζας (υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες και αργιλοπυριτικές ενώσεις). Κατά τη προσθήκη της χαρτόμαζας στο υδατικό διάλυμα κάθε μετάλλου η αύξηση στη τιμή του pH των διαλυμάτων αποτελεί ένδειξη απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων με τους μηχανισμούς ρόφησης και ιονανταλλαγής.

Τέλος, από τη μελέτη της επαναχρησιμοποίησης του χαρτιού σε επόμενους κύκλους ρόφησης – εκρόφησης διαπιστώθηκε ότι η χαρτόμαζα παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή προσροφητική ικανότητα χωρίς να παρατηρείται μείωση στη ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων κατά τους επόμενους δύο κύκλους. Το γεγονός ότι η χαρτόμαζα στους δεύτερους κύκλους ρόφησης παρουσίασε υψηλότερη ποσοστιαία απομάκρυνση και στα δύο μέταλλα σε σχέση με τους πρώτους θα μπορούσε να αποδοθεί στην αρνητική φόρτιση με νιτρικές ομάδες κατά το στάδιο της εκρόφησης (αναγέννηση). Βασικό πλεονέκτημα της χαρτόμαζας ως προσροφητικό μέσο αποτελεί ο ταχύς ρυθμός ρόφησης και εκρόφησης των μεταλλικών ιόντων, συγκριτικά με άλλα λιγνοκυτταρινούχα υλικά.

Εν κατακλείδι, από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής προκύπτει ότι η μη τροποποιημένη χαρτόμαζα προερχόμενη από χαρτί εφημερίδας συνιστά ένα φθινό και αποδοτικό εναλλακτικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Βιβλιογραφία

Αγγλική Βιβλιογραφία:

1. Chang LW, Cockerham LG. Toxic metals in the environment. In: Cockerham LG, Shane BS, eds. *Basic Environmental Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994: 109-132.
2. Hayes JA. Metal toxicity. In: Marquis JA, ed. *A Guide to General Toxicology*. Karger, New York, 1989: 179-189.
3. Waldron HA, ed. *Metals in the Environment*. Academic Press, London, 1980.
4. Fergusson JE. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, New York, 1990.
5. Mance G. *Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environment*. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1987.
6. US Geological Survey. *Minerals Yearbook and Mineral Commodity Summaries*. UN, Industrial Commodities Statistics, New York, 2001.
7. Hopkin SP. *Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates*. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1989: 366-370.
8. Hodgson E. Modification of metabolism. In: Hodgson E, Levi PE, eds. *A Textbook of Modern Toxicology*. Elsevier, New York, 1987: 85-121.
9. Norberg GF, Goyer RA, Clarkson TW. Impact of effects of acid precipitation on toxicity of metals. *Environ Health Perspect* 1985, 63: 169-180.
10. Chang LW, ed. *Toxicology of Metals*. CRC Lewis Publishing, Boca Raton, FL, 1996.
11. Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1988, 333: 134-139.
12. Hutchinson TC, Meema KM, eds. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Wiley, New York, 1987.
13. Furness RW, Rainbow PS, eds. *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990; Tessier A, Turner DR, eds. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. IUPAC Series. John Wiley & Sons, Chi Chester, 1999.
14. Sanchez-Hernandez JC. Trace element contamination in Antarctic ecosystems. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2000, 166: 83-127.
15. Chang LW. Neuropathological effects of toxic metal ions. In: Gabay S, Harris J, Ho BT, eds. *Metal Ions in Neurology and Psychiatry*. Alan R. Liss Inc., New York, 1985: 207-230.
16. Clarkson TW. Metal toxicity in the central nervous system. *Environ Health Perspect*, 1987, 75: 59-64.
17. Goering PL, Mistry P, Fowler BA. Mechanisms of metal-induced injury. In: Haley TJ, Berndt WO, eds. *Toxicology*. Hemisphere Publishing Co, Washington DC, 1987: 384-425.
18. Furst A. Toward mechanism of metal carcinogenesis. In: Fishbein L, Furst A, eds. *Biological Effects of Metals*. Plenum Press, New York, 1987:295-327.
19. Wang S, Shi X. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Mol Cell Biochem*, 2001, 222: 3-9.
20. Stohs SJ, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals. *Free Rad Biol Med*, 1995, 18: 321-336.

21. Kasprzak KS. Oxidative DNA damage in metal-induced carcinogenesis. In: Chang LW, Magos L, Suzuki T, eds. *Toxicology of Metals*. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1996: 299-320
22. Royal Commission on Environmental Pollution, 9th Report. Lead in the Environment. HMSO, London, 1983
23. Wesley E.W.Jr, "Industrial Water Pollution Control", McGraw-Hill, USA 2000, 138-151.
24. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, 57 Teil AI, Verlag Chemie, 1967
25. Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects, Jose S. Casas and Jose sordo.
26. Gilfillan SC. Lead poisoning and the fall of Rome. *J Occup Med*, 1965, 53: 345-348.
27. Nriagu JO, ed. *The Biogeochemistry of Lead in the Environment, Part A. Ecological cles*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1978.
28. Metcalf & Eddy: "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw-Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003
29. Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface*. New York, John Wiley&Sons.
30. Brunauer, S. 1945. "The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I. Princeton Uvin. Press, Princeton, New Jersey.
31. Goldberg, S., and G. Sposito. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*48:779-783.
32. Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). "Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides."
33. Veith, J. A., Sposito G., "On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena", *American Journal of Soil Science Society* 41: 497-502, 1977.
34. Argun Mehmet Emin, Sukru Dusrun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Kanatas, "Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics", *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, p. 77-85, 2007
35. J.C. Roberts: "The Chemistry of Paper", The Royal Society of Chemistry-RSC Paperbacks, p.1-2, London, U.K., 1996
36. Taiz, L. and Zeiger, E., "Plant Physiology, Sinaure Associates", Inc., Sunderland, USA 2002.
37. Wenzl H.F.J., *The Chemical Technology of Wood*, Academic Press, New York 1970
38. Haas DW, Hrutfiord B.F., Sarkanen K.V., Kinetic study on the Alkaline Degradation of Hydrocellulose, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 11. 1967.
39. Chiang V.L., Sarkanen K.V., End – wise degradation of hydrocellulose in mildly alkaline solutions and its restardation by ammonia, *Journl of Wood Chemistry and Technology*, 1989, Vol. 5, No. 2.
40. Whistler R.L., *Methods in Crbohydrate Chemistry, Vol.III: Cellulose*, Academic Press, New York 1963.
41. Westman L., Lindstrom T., Swelling and mechanical properties of cellulose hydrogels, Swelling in concentrated alkaline solouions, *Journal of applied polymer science: Applied Polymer Symposium*, Vol. 37.

42. Clark, JD, *Pulp Technology and Treatment for Paper*, Miller Freeman, San Francisco, 1978
43. R. Patt et al, "Paper and Pulp", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (online version), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
44. E.Jahn – R.Strauss: *Industrial chemistry of wood*, Riegel's, New York 1983
45. Ahola, S., "Properties and Interfacial Behaviour of Cellulose Nanofibrils", *Doctoral Thesis*, TKK, Espoo, Finland 2008
46. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", vol 1, p. 493-498, (1991)
47. Gerente, C, Du Mesnil, PC, Andres, Y, Thibault, J-F, Le Cloirec, P (2000), "Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach"
48. M. Malakootian, A . Almasi, H. Hossaini, "Pb and Co removal from paint industries effluent using wood ash"
49. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, "Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust"
50. S. K. Srivastava, A. K. Singh, Ashutosh Sharma, "Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor - a paper industry waste material"
51. Ayhan Demirbas, "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification"
52. Y. B. Onundi, A. A. Mamun, M. F. Al Khatib, Y. M. Ahmed, "Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon"
53. N. Ortiz, M. A. F. Pires, J. C. Bressiani, "Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment"
54. Chandraghatgi, R., Englezos, P. (2008), "Sequestering of heavy metal ions from aqueous solutions by using a lignocellulosic material", *Int. J. Environment and pollution*, Vol. 32, No. 4, pp.509-518
55. S. Chakravarty, S. Pimple, Hema T. Chaturvedi, S. Singh, K.K. Gupta Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent
56. Xue Song Wang, Zhi Zhong Li, "Removal of Cr (VI) from aqueous solution by newspapers"
57. S. Chakravarty, S. Bhattacharjee, K.K. Gupta, M. Singh, Hema T. Chaturvedi, S. Maity, "Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp"
58. C.A Pouce de Leon, M. Bontes – Bayon, J. Caruso, *J. Chromatography A* 974 (2002) 1. J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, J. Todoli *JrAC « Trends in Analytical Chemistry »*, 22(2003) 123.
59. Wei Li, Libo Zhang, Jinhui Peng, Ning Li, Shimin Zhang, Shenghui Guo, "Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and Kinetic studies"
60. A. Mendez, S. Brriga, J.M. Fidalgo, G. Gasco, "Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water"
61. Erol Pehlivan, Türkan Altuna, Serpil Cetin, M. Iqbal Bhanerjee, "Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell"
62. David M. Ayres, Allen P. Davis, Paul M. Gietka, "Removing Heavy Metals from Wastewater", *University of Maryland*, August 1994

Ελληνική Βιβλιογραφία:

63. Βαλαβανίδης Α, « Ο ρόλος των μετάλλων σε μηχανισμούς οξειδωτικών βλαβών στο DNA των κυττάρων και προαγωγής των κακοήθων νεοπλασιών ». Ελληνική Ογκολογία, 1999, 35: 110-120.
64. Θ. Βλαχογιάννη, Αθ. Βαλαβανίδης,, «Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδροβίους οργανισμούς», Πανεπιστήμιο Αθηνών 2010.
65. Αθ. Βαλαβανίδης, «Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία», Πανεπιστήμιο Αθηνών 2007
66. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
67. Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.
68. Φιλίππου Ι., «Χημεία και Χημική Τεχνολογία του Ξύλου», Εκδόσεις Γιαχουδά & Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη 1986
69. Θ. Φιλιππακοπούλου, «Μελέτη Λεύκανσης Απομελανωμένου Παλιόχαρτου Εφημερίδων και Περιοδικών», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007
70. Όλγα Παπαδοπούλου, «Μελέτη της Διαδικασίας Ανακύκλωσης Χαρτιού στη Χώρα μας», Διπλωματική εργασία, Καρδίτσα 2004
71. Δ.Οικονομίδης: «Σημειώσεις μαθήματος Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών» ,ΕΜΠ 2010
72. Γ.Βαλκανάς: «Η σύνθετος χημική Βιομηχανία», Β΄ Έκδοση, Αθήνα 1983
73. Φιλιππακοπούλου Θεοδώρα, «Ο κύκλος του χαρτιού», Αθήνα 2009
74. Μ.Οξενκιουν–Πετροπούλου, «Φασματομετρικές Μέθοδοι», Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρίας, Αθήνα 2008.
75. Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ΄ Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
76. Μιχάλης Ι. Καββαδάς «Στοιχεία Εδαφομηχανικής», Εκδοση Ε.Μ.Π, Σεπτέμβριος 2005

Ιστοσελίδες:

77. <http://www.cepi.org/content/default.asp?pageid=100>
78. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm
79. http://en.wikipedia.org/wiki/Lead%28II%29_nitrate
80. http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_nitrate
81. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm
82. www.speleogenesis.info/archive/publication.php?PubID=19&Type=publication
83. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>
84. http://www.thefullwiki.org/Lead#cite_note-medusa-4
85. www.speleogenesis.info/archive/publication.php?PubID=19&Type=publication
86. wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Sulfide_versus_hydroxide_precipitation
87. W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, “Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan”
88. www.koiliaris.tuc.gr/UserFiles/File/Kokkinaki-DT2005-0152.pdf
89. www.ekke.gr/estia/Cooper/Synedrio_PSM/belesi.pdf
90. www.ekke.gr/estia/Cooper/Synedrio_PSM/anastasopoulos.pdf

