ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΝΕΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΚΑΙ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2022

Με την επιφύλαξη κάθε νόμιμου δικαιώματος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ 13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ 17
ΠΡΟΛΟΓΟΣ 18
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 20
ABSTRACT 23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 25
ΝΕΡΟ-ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ-ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ 25
1.1 Εισαγωγή 25
1.2 Πόροι νερού 26
1.3 Χρήση νερού σε βιομηχανίες 26
1.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού 27
1.5 Μόλυνση νερού 28
1.5.1 Φυσικοί κίνδυνοι: 28
1.5.2 Χημικοί κίνδυνοι: 28
1.5.3 Μικροβιολογικοί κίνδυνοι: 29
1.6 Ανάλυση επικινδυνότητας και καθορισμός ασφάλειας (HACCP) για το πόσιμο νερό 29
1.7 Νομοθεσία πόσιμου νερού 30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 33
ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ 33
2.1 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση χημικών μολυντών 33
2.1.1 Διήθηση με χρήση μεμβρανών: 33
2.1.2 Ανταλλαγή ιόντων: 33
2.1.3 Θρόμβωση-Κροκίδωση: 34
2.1.4 Οξείδωση-Αναγωγή: 34
2.1.5 Προσρόφηση: 35
2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση μικροβιολογικών μολυντών 35
2.2.1. Θερμική επεξεργασία: 35
2.2.2 Υπεριώδης ακτινοβολία: 35
2.2.3 Χλωρίωση: 35
2.2.4 Όζον: 36
2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση φυσικών μολυντών 36
2.3.1 Φιλτράρισμα: 36
2.3.2 Επίπλευση με διαλυμένο αέρα: 36

2.3.3 Καταβύθιση: 37
2.3.4 Διήθηση: 37
2.4 Αποδόσεις απομάκρυνσης μολυντών για κάθε μέθοδο 37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 39
ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ-ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ-ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΟΙ ΜΟΛΥΝΤΕΣ 39
3.1 Πρόσθετα τροφίμων 39
3.1.1 Γλυκαντικά: 39
3.1.2 Χρωστικές: 39
3.1.3 Συντηρητικά: 39
3.1.4 Οξέα και μέσα οξίνισης: 39
3.2 Χρωστικές τροφίμων 40
3.2.1 Εφαρμογή σε τρόφιμα: 40
3.2.2 Ταξινόμηση χρωστικών: 41
3.2.3 Φυσικές χρωστικές: 41
3.2.4 Συνθετικές χρωστικές: 43
3.2.5 Νομοθεσία περί χρωστικών: 44
3.2.6 Επιπτώσεις χρωστικών στην υγεία: 44
3.3 Καρμίνη (Ε120) 45
3.3.1 Ταυτοποίηση καρμίνης και καρμινικού οξέος: 45
3.3.2 Διαλυτότητα καρμίνης: 46
3.3.3 Διαδικασία παραγωγής: 46
3.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού στα τρόφιμα: 47
3.3.5 Τοξικολογία: 47
3.3.6 Αναφερόμενες επιπτώσεις υγείας σε ανθρώπους: 48
3.3.7 Κόστος αγοράς: 48
3.4 Ταρτραζίνη (Ε102) 48
3.4.1 Ταυτοποίηση ταρτραζίνης: 48
3.4.2 Διαλυτότητα ταρτραζίνης: 49
3.4.3 Διαδικασία παραγωγής: 49
3.4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού στα τρόφιμα: 49
3.4.5 Τοξικολογία: 49
3.4.6 Αναφερόμενες επιπτώσεις υγείας σε ανθρώπους: 50
3.4.7 Κόστος αγοράς: 50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 51
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ: ΘΕΩΡΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ 51
4.1 Θεωρία προσρόφησης 51

4.1.1 Φυσιορόφηση: 51
4.1.2 Χημειορόφηση: 51
4.1.3 Συστήματα Προσρόφησης 51
4.1.4 Προσρόφηση σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης: 54
4.1.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση προσρόφησης: 55
4.1.6 Ισόθερμες προσρόφησης: 55
4.1.7 Κινητικές προσρόφησης: 59
4.1.8 Αναγέννηση προσροφητικών υλικών: 61
4.2 Μελετώμενα προσροφητικά υλικά 61
4.2.1 Ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας: 61
4.2.2 Χιτοζάνη: 62
4.2.3 Διοξείδιο του δημητρίου: 64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 65
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 65
5.1 Σκοπός 65
5.2 Υλικά-Αντιδραστήρια-Πρώτες ύλες 65
5.2.1 Υλικά για παρασκευή προσροφητικών μέσων: 65
5.2.2 Χρωστικές-Μολυντές: 66
5.2.3 Διαλύματα ρύθμισης pH: 66
5.2.4 Τελικά προσροφητικά υλικά: 66
5.3 Συσκευές για τη διεξαγωγή πειραματικής διαδικασίας 67
5.4 Παρασκευή προσροφητικών υλικών 68
5.4.1 Παρασκευή κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας γλουταραλδεΰδη: 68
5.4.2 Παρασκευή κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας επιχλωρυδρίνη: 68
5.5 Πειραματική Διαδικασία-Μέθοδοι προσδιορισμού 69
5.5.1 Προσρόφηση μολυντή σε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης: 69
5.5.2 Δημιουργία γραμμής βαθμονόμησης: 70
5.5.3 Αναγέννηση προσροφητικού υλικού με επαναληψιμότητα: 70
5.5.4 Μέθοδος προσδιορισμού μολυντή σε υδατικό διάλυμα: 71
5.6 Σχεδιασμός πειραμάτων 71
5.7 Ανάλυση μετρήσεων-Στατιστική επεξεργασία 79
5.7.1 Γραμμή βαθμονόμησης καρμίνης: 79
5.7.2 Γραμμή βαθμονόμησης ταρτραζίνης: 79

5.7.3 Ποσότητα προσρόφησης μολυντή ανά ποσότητα προσροφητικού υλικού (mg μολυντή/g προσροφητικού υλικού): 80
5.7.4 Ποσοστό απομάκρυνσης μολυντή: 80
5.7.5 Γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα: 81
5.7.6 Στατιστική επεξεργασία: 81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 82
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ 82
6.1 Προσρόφηση καρμίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με γλουταραλδεΰδη ως συνδέτη και σκόνης ενεργού άνθρακα από κέλυφος καρύδας 82
6.1.1 Καρμίνη ως μολυντής σε υδατικό διάλυμα και όρια χρήσης σε τρόφιμα: 82
6.1.2 Προσρόφηση καρμίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου: 83
6.1.3 Προσρόφηση καρμίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση ενεργού άνθρακα: 109
6.1.4 Σύγκριση μελετώμενων προσροφητικών υλικών: 127
6.2 Προσρόφηση ταρτραζίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με γλουταραλδεΰδη ως συνδέτη 128
6.2.1 Ταρτραζίνη ως μολυντής σε υδατικό διάλυμα και όρια χρήσης σε τρόφιμα: 128
6.2.2 Προσρόφηση ταρτραζίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου: 130
6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο χρωστικών (με χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου ως προσροφητικό υλικό) 153
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 155
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 155
7.1 Συμπεράσματα 155
7.2 Προτάσεις 157
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 159
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 184

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Παράγοντες ποιότητας του πόσιμου νερού που ισχύουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση 27
Πίνακας 2: Επιπτώσεις υγείας και πρωτογενείς πηγές των πιο διαδεδομένων χημικών μολυντών... 29
Πίνακας 3: Τυπικά παραδείγματα και επιπτώσεις υγείας λόγω μικροβιολογικών κινδύνων 29
Πίνακας 4: Νομοθετικά όρια κυριότερων μολυντών σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία 31
Πίνακας 5: Τυπικές αποδόσεις απομάκρυνσης μολυντών για κάθε μέθοδο επεξεργασίας νερού 37
Πίνακας 6: Σειρά πειραμάτων προσρόφησης της καρμίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και ενεργού άνθρακα 73
Πίνακας 7: Σειρά πειραμάτων προσρόφησης της ταρτραζίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 76
Πίνακας 8: Παρουσίαση των τριών σεναρίων που αφορούν την κατανάλωση καρμίνης ως πρόσθετο τροφίμων και ποτών για κάθε ηλικιακό πληθυσμό (EFSA, 2015) 82
Πίνακας 9: Κύριες κατηγορίες τροφίμων στις οποίες έχουν καθοριστεί αντιπροσωπευτικές τιμές καρμίνης ως πρόσθετο (EFSA, 2015) 83
Πίνακας 10: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 84
Πίνακας 11: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 85
Πίνακας 12: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 87
Πίνακας 13: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 88
Πίνακας 14: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van’t Hoff) και σταθερά κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius) .. 90
Πίνακας 15: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 40, 50, 65 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 91
Πίνακας 16: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 92
Πίνακας 17: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 95
Πίνακας 18: Ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και προσροφούμενη ποσότητα της καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών 100
Πίνακας 19: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 101

Πίνακας 20: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές των γραμμικών μοντέλων 103
Πίνακας 21: Ποσοστό απομάκρυνσης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, φτιαγμένοι με 4 διαφορετικές πορείες, σε 5 κύκλους αναγέννησης (αρχική συγκέντρωση καρμίνης: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, T: 50 °C, pH: 4) 105
Πίνακας 22: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών 108
Πίνακας 23: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 109
Πίνακας 24: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 110
Πίνακας 25: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 111
Πίνακας 26: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 113
Πίνακας 27: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van’t Hoff) και σταθερά κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius) 114
Πίνακας 28: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 40, 50, 65 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 115
Πίνακας 29: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα 116
Πίνακας 30: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα 119
Πίνακας 31: Ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και προσροφούμενη ποσότητα καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών 123
Πίνακας 32: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα 124
Πίνακας 33: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές των γραμμικών μοντέλων 125
Πίνακας 34: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών 127

Πίνακας 35: Παράσταση σημαντικών διαφορών στατιστικής ανάλυσης προσροφητικών υλικών για κάθε σειρά πειραμάτων με εξαρτημένες μεταβλητές την προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού και το ποσοστό απομάκρυνσης καρμίνης 128
Πίνακας 36: Μέγιστα επιτρεπτά όρια χρήσης της ταρτραζίνης σε ροφήματα και τρόφιμα σύμφωνα με την οδηγία 94/36/ΕΚ του Ευρωπαϊκού συμβουλίου και κοινοβουλίου (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009) 129
Πίνακας 37: Προβλεπόμενη έκθεση πληθυσμού του Ηνωμένου Βασιλείου σε ταρτραζίνη (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009) 129
Πίνακας 38: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L) 130
Πίνακας 39: Ποσοστό της απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3 , συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L) 132
Πίνακας 40: Ποσοστό της απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση της ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3 , μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 133
Πίνακας 41: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 134
Πίνακας 42: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van’t Hoff) και σταθερά της κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius) 136
Πίνακας 43: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 32, 40, 50 °C, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 137
Πίνακας 44: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 137
Πίνακας 45: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 141
Πίνακας 46: Ποσοστό απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και προσροφούμενη ποσότητα της ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών 144
Πίνακας 47: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 146
Πίνακας 48: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές γραμμικών μοντέλων 147
Πίνακας 49: Ποσοστό απομάκρυνσης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης/ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, κατασκευασμένοι με 4 διαφορετικές πορείες, σε 5 κύκλους αναγέννησης (αρχική συγκέντρωση καρμίνης/ταρτραζίνης: 50/50 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,1 g, T: 20 °C, pH: 3) 149

Πίνακας 50: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών 152
Πίνακας 51: Σταθερές διεργασίας προσρόφησης για καρμίνη και ταρτραζίνη σε χιτοζάνη/διοξείδιο του δημητρίου 153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Γραμμή βαθμονόμησης της καρμίνης για απορροφήσεις μικρότερες από 0,800 μονάδες.....79
Διάγραμμα 2: Γραμμή βαθμονόμησης της ταρτραζίνης για απορροφήσεις μικρότερες από 1,000 μονάδες.....80
Διάγραμμα 3: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 84
Διάγραμμα 4: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 85
Διάγραμμα 5: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 86
Διάγραμμα 6: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 86
Διάγραμμα 7: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g).....87
Διάγραμμα 8: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 87
Διάγραμμα 9: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g).....88
Διάγραμμα 10: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 89
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα Van’t Hoff για την προσρόφηση της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 90
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 90
Διάγραμμα 13: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 94
Διάγραμμα 14: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 94
Διάγραμμα 15: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 98
Διάγραμμα 16: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 99
Διάγραμμα 17: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με κατάψυξη υπό κενό106
Διάγραμμα 18: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με συμβατική ξήρανση στους 50 °C 106

Διάγραμμα 19: Συνολική απόδοση σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με κατάψυξη υπό κενό 106
Διάγραμμα 20: Συνολική απόδοση σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με συμβατική ξήρανση στους 50 °C..... 107
Διάγραμμα 21: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 109
Διάγραμμα 22: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 110
Διάγραμμα 23: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 111
Διάγραμμα 24: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L) 111
Διάγραμμα 25: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 112
Διάγραμμα 26: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 112
Διάγραμμα 27: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 113
Διάγραμμα 28: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g) 113
Διάγραμμα 29: Διάγραμμα Van’t Hoff για την προσρόφηση της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα 114
Διάγραμμα 30: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα 114
Διάγραμμα 31: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 118
Διάγραμμα 32: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 118
Διάγραμμα 33: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 122
Διάγραμμα 34: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 122
Διάγραμμα 35: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)..... 131
Διάγραμμα 36: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)..... 131

Διάγραμμα 37: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L) 132
Διάγραμμα 38: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της μάζας του προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L) 132
Διάγραμμα 39: Γραφική παράσταση της μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης της ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 133
Διάγραμμα 40: Γραφική παράσταση της μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 134
Διάγραμμα 41: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 135
Διάγραμμα 42: Γραφική παράσταση μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g) 135
Διάγραμμα 43: Διάγραμμα Van’t Hoff για την προσρόφηση της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 136
Διάγραμμα 44: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 136
Διάγραμμα 45: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 140
Διάγραμμα 46: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 140
Διάγραμμα 47: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 143
Διάγραμμα 48: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 144
Διάγραμμα 49: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με κατάψυξη υπό κενό και συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη 150
Διάγραμμα 50: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με συμβατική ξήρανση στους 50 °C και συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη 150
Διάγραμμα 51: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με κατάψυξη υπό κενό και συνδέτη την επιχλωρυδρίνη 151
Διάγραμμα 52: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με συμβατική ξήρανση στους 50 °C και συνδέτη την επιχλωρυδρίνη 151
Διάγραμμα 53: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 184
Διάγραμμα 54: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 184
Διάγραμμα 55: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 184

Διάγραμμα 56: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 185
Διάγραμμα 57: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 185
Διάγραμμα 58: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 185
Διάγραμμα 59: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 186
Διάγραμμα 60: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 186
Διάγραμμα 61: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 186
Διάγραμμα 62: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 187
Διάγραμμα 63: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 187
Διάγραμμα 64: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα 187
Διάγραμμα 65: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 188
Διάγραμμα 66: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 188
Διάγραμμα 67: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 188
Διάγραμμα 68: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 189
Διάγραμμα 69: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 189
Διάγραμμα 70: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου 189

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Δομή HACCP για εξασφάλιση ποιότητας και ασφάλειας πόσιμου νερού 30
Εικόνα 2: Χημική δομή (a) καρμινικού οξέος και (b) καρμίνης (EFSA, 2015)..... 46
Εικόνα 3: Χημική δομή ταρτραζίνης (EFSA, 2009)..... 49
Εικόνα 4: Σχηματική παράσταση συμβατικής διεργασίας προσρόφησης σε σύστημα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης (σε σταθερή θερμοκρασία και ρυθμό ανάδευσης μέχρι την ισορροπία) (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017)..... 54
Εικόνα 5: Πορώδης παρουσίαση ενεργού άνθρακα στο SEM (Rajbhandari, Rinita, & Others, 1970). 62
Εικόνα 6: Πορώδης παρουσίαση κόκκων χιτοζάνης στο SEM (Rostami, Elham, & Others, 2013)..... 64
Εικόνα 7: Πορώδης παρουσίαση σκόνης διοξειδίου του δημητρίου στο SEM (Kumar, Selvarajan, & Balasubramanian, 2010) 64
Εικόνα 8: Σκόνη διοξειδίου του δημητρίου (αριστερά) και κόκκοι χιτοζάνης (δεξιά) μέσα σε τρυβλία 66
Εικόνα 9: Καρμίνη (αριστερά) και Ταρτραζίνη (δεξιά) σε τρυβλία 66
Εικόνα 10: Τελικά προσροφητικά υλικά μέσα σε τρυβλία- κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη αποξηραμένη με λυοφιλίωση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη αποξηραμένη με συμβατική ξήρανση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη αποξηραμένη με λυοφιλίωση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη αποξηραμένη με συμβατική ξήρανση, σκόνη ενεργού άνθρακα (με σειρά αναφοράς από αριστερά προς δεξιά) 67
Εικόνα 11: Φασματοφωτόμετρο HITACHI U-2900, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ..... 67
Εικόνα 12: Ανακινούμενο λουτρό KOTTERMANN, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 67
Εικόνα 13: Μαγνητικός αναδευτήρας ήπιας ανάδευσης με ρύθμιση θερμοκρασίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ..... 67
Εικόνα 14: Προσθήκη στάγδην του συνδέτη στο διάλυμα χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, 24 h ανάδευση, πλύση, διήθηση και ξήρανση σε σχηματική αναπαράσταση (Kekes & Tzia, 2020) 68
Εικόνα 15: Διάλυμα χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου υπό ήπια ανάδευση μετά από στάγδην προσθήκη συνδέτη 69
Εικόνα 16: Χρωματισμός νερού από την εκρόφηση προσροφητικών υλικών συστημάτων μίας ή δύο χρωστικών..... 70
Εικόνα 17: Επανατοποθέτηση προσροφητικού υλικού (χιτοζάνη/δημήτριο με συνδέτη γλουταραλδεΰδη) στο ποτήρι ζέσεως και αραίωση με τον καθορισμένο όγκο των 200 mL 71
Εικόνα 18: Σάρωση διαλύματος καρμίνης (200 ppm) στο φασματοφωτόμετρο με την αντίστοιχη επισήμανση κορυφών 72
Εικόνα 19: Σάρωση διαλύματος ταρτραζίνης (200 ppm) στο φασματοφωτόμετρο με την αντίστοιχη επισήμανση κορυφών 72

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανατέθηκε την περίοδο Νοεμβρίου του ακαδημαϊκού έτους 2021-2022 και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη μέλους ΔΕΠ, Καθηγήτριας Κ.Τζιά.

Αποτελεί ιδιαίτερη τιμή η συνεργασία μου με την καθηγήτριά μου κα Κωνσταντίνα Τζιά. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου για το ήθος της, τον επαγγελματισμό της, την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Οι συμβουλές της καθίστανται χρήσιμες και πολύτιμες, πέρα από την παρούσα διπλωματική εργασία, και για όλη την επαγγελματική σταδιοδρομία που ακολουθεί. Θέλω επίσης να της ευχηθώ να παραμείνει υγιής, δραστήρια και ευτυχής καθώς έφτασε η ώρα αφυπηρέτησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Τρύφωνα Κεκέ για την τεράστια βοήθεια που μου προσέφερε στην εξοικείωση με το εργαστήριο, στην εκτέλεση πειραμάτων και σε όλο το σχεδιασμό της διπλωματικής μου εργασίας σε συνεργασία με την υπεύθυνη καθηγήτρια Κ.Τζιά. Ήταν πάντα παρών σε οποιαδήποτε δυσκολία μου.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τη Δρ. Βιργινία Γιάννου η οποία, πέρα από το ευχάριστο κλίμα και τη θετικότητα που δημιουργούσε στο εργαστήριο, ήταν πάντα πρόθυμη και υπεύθυνη για την εξασφάλιση των πειραματικών υλικών για την εκπόνηση κάθε πειραματικής διαδικασίας με ευλαβική ακεραιότητα και ασφάλεια. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Μαρία Κατσούλη και τους υποψήφιους διδάκτορες Άγγελο Μπιζύμη και Αλέξανδρο Κατσιμίχα για τη συνεχή επίβλεψή τους και τη συχνή μας επικοινωνία εντός του εργαστηρίου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλο το εργαστηριακό προσωπικό για την άρτια στήριξη σε όλους τους συναδέλφους οι οποίοι εκπονούν τη διπλωματική τους εργασία στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου. Χωρίς αυτούς, δεν θα είχα την ευκαιρία να σπουδάσω και συγκεκριμένα στο ΕΜΠ, στη σχολή Χημικών Μηχανικών στην Αθήνα έτσι ώστε να εκπονήσω την παρούσα διπλωματική εργασία.

Με εκτίμηση,

Χαράλαμπος Γεωργίου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ασφαλές νερό ύδρευσης και κατανάλωσης, εδώ και πάνω από εικοσαετία, έχει καταταχθεί στη λίστα των ανθρωπίνων δικαιωμάτων. Αν και υπάρχουν ποικίλες πηγές νερού στη φύση, για να καταστεί κατάλληλο για κατανάλωση, πρέπει να υποστεί ειδικές επεξεργασίες εξάλειψης του φυσικού, του χημικού και του μικροβιολογικού κινδύνου. Ιδιαίτερο πρόβλημα αποτελεί ο χημικός κίνδυνος ο οποίος, ολοένα και διογκώνεται λόγω της ταχείας εξέλιξης της τεχνολογίας και της εκβιομηχάνισης. Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί πολλά πρόσθετα τα οποία μολύνουν το νερό. Ένα από αυτά είναι οι φυσικές και οι συνθετικές χρωστικές οι οποίες εμφανίζουν δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία. Η μέθοδος καθαρισμού η οποία μελετάται στην παρούσα ΔΕ είναι η προσρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση δύο χημικών μολυντών της βιομηχανίας τροφίμων, η καρμίνη (Ε120-φυσική χρωστική) και η ταρτραζίνη (Ε102-συνθετική χρωστική). Η προσρόφηση είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στις βιομηχανίες τροφίμων λόγω της δυνατότητας απομάκρυνσης ενός συγκεκριμένου στόχου-μολυντή με μεγάλη αποτελεσματικότητα, δεν απαιτεί δαπανηρά ποσά του πάγιου και του λειτουργικού κόστους και δε δημιουργεί επικίνδυνα προς το περιβάλλον παραπροϊόντα. Στην παρούσα ΔΕ, χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (επεξεργασμένο φυσικό υλικό) και χιτοζάνη σταυροδεμένη με διοξείδιο του δημητρίου (επεξεργασμένος συνδυασμός βιοπροσροφητικού-φυσικού υλικού), αντίστοιχα. Το καινοτόμο αυτό υλικό (χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου) εμφανίζει τη δυνατότητα αναγέννησης με υψηλά ποσοστά.

Πραγματοποιήθηκαν κάποιες σειρές πειραμάτων ισορροπίας, για κάθε χρωστική, στην οποία μελετήθηκαν οι επιδράσεις κάποιων εξωτερικών παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν την εφικτότητα της προσρόφησης. Οι μελετώμενοι παράγοντες είναι το pH, η μάζα προσροφητικού υλικού, η αρχική συγκέντρωση χρωστικής και η θερμοκρασία. Για τη μελέτη ισόθερμων προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν οι σειρές πειραμάτων ισορροπίας με μελετώμενο παράγοντα την αρχική συγκέντρωση χρωστικής σε πληθώρα θερμοκρασιών. Οι ίδιοι προαναφερόμενοι παράγοντες χρησιμοποιήθηκαν και για την κινητική μελέτη. Τονίζεται ότι, όλα τα πειράματα προσρόφησης ακολουθούν μοντέλο διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης με σταθερή ταχύτητα ανάδευσης και σταθερή ατμοσφαιρική πίεση. Ο χρόνος πειραμάτων ισορροπίας και κινητικής είναι 24 και 3 h αντίστοιχα.

Αρχικά μελετήθηκε η προσρόφηση της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου. Η πειραματική σειρά ($1^{η}$) πραγματοποιήθηκε σε ποικίλες τιμές pH (2-7). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πραγματοποιείται απότομη αύξηση ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης σε pH κάτω από 4 (από 28,75 % για pH 4 σε 78,76 % για pH 3,5). Η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάστηκε στο μικρότερο pH (96,80 % απομάκρυνση σε pH 2). Στη συνέχεια μελετήθηκε η μάζα προσροφητικού υλικού ως παράγοντας μεταβλητότητας (0,05-0,60 g). Στη μεγαλύτερη μάζα προσροφητικού παρουσιάστηκε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (53,19 %) και η μικρότερη ποσότητα προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (35,46 mg/g). Ο καθοριστικότερος παράγοντας μεταβλητότητας έδειξε ότι είναι η αρχική συγκέντρωση χρωστικής (25-200 mg/L). Στα 200 ppm, επιτυγχάνεται η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (68,38 mg/g) και το ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης καρμίνης (51,29 %). Η επίδραση θερμοκρασίας (25-65 °C) δείχνει να ευνοεί την προσρόφηση καθώς εμφανίζονται τα μεγαλύτερα μετρούμενα μεγέθη στη θερμοκρασία των 65 °C (q_e= 33,30 mg/g, % Y= 99,90) αλλά η αύξηση μειώνεται σταδιακά (λογαριθμική αύξηση). Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η προσρόφηση είναι αυθόρμητη σε όλες τις θερμοκρασίες ($\Delta G^0 < 0$), ισχυρά εξώθερμη (ΔH^0= -91,69 kJ/mol) και μερικώς ακανόνιστη όταν πρόκειται για τη διεπαφή στερεού-υγρού (ΔS^0= 0,32 kJ/mol/K). Επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται με

συνδυασμό χημειορόφησης-φυσιορόφησης, με ελέγχον στάδιο τη χημειορόφηση (E_a= 89,94 kJ/mol). Οι ισόθερμες ρόφησης, έδειξαν ότι στη χαμηλότερη θερμοκρασία (25 °C), τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται τόσο από το μοντέλο Langmuir (q_m= 71,77 mg/g) όσο και από το μοντέλο Freundlich (K_F= 21,42 mg/g*(L/mg)$^{1/n}$), με πλεονέκτημα στο μοντέλο Freundlich. Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις η κινητική περιγράφεται από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης (αργό στάδιο η χημειορόφηση) πλην της περίπτωσης της κινητικής με βασικότερο pH (6), το οποίο περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Elovich. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα. Όλες οι πειραματικές σειρές μελέτης παραγόντων στην ισορροπία (pH, μάζα προσροφητικού, αρχική συγκέντρωση χρωστικής, θερμοκρασία), εμφάνισαν ακριβώς τις ίδιες μορφές αποτελεσμάτων όπως στην προσρόφηση της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου. Σε αυτή την περίπτωση, η αύξηση προσροφητικής ικανότητας φαίνεται να αυξάνεται εκθετικά, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η θερμοδυναμική ανάλυση, έδειξε τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή πραγματοποιείται, αυθόρμητη σε κάθε θερμοκρασία (ΔG^0< 0), έντονα εξώθερμη (ΔH^0= -86,05 kJ/mol), ακανόνιστη (ΔS^0= 0,30 kJ/mol/K) χημειορόφηση (E_a= 84,42 kJ/mol). Η μελέτη ισόθερμης προσρόφησης στους 25 °C φαίνεται να περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir (q_m= 33,70 mg/g). Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες υπάρχει μία εναλλαγή των μοντέλων Temkin και Freundlich, η οποία υποδεικνύει συνδυασμό φαινομένων. Η κινητική ανάλυση περιγράφεται πανομοιότυπα όπως στην περίπτωση των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου. Το αποτελεσματικότερο προσροφητικό υλικό (κόκκοι χιτοζάνης/διοξείδιο του δημητρίου), επιλέχθηκε για την προσρόφηση ταρτραζίνης. Πραγματοποιούνται οι σειρές πειραμάτων pH (2-8), μάζας προσροφητικού (0,05-0,60 g), αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής (25-200 mg/L) και θερμοκρασίας (25-50 °C). Παρατηρούνται και πάλι οι ίδιες μορφές αποτελεσμάτων με κάποιες διαφοροποιήσεις. Η ταρτραζίνη ως συνθετική χρωστική είναι σταθερότερη και δεν εμφανίζει κάποια απότομη μεταβολή σε ακραίες τιμές pH. Η θερμοδυναμική ανάλυση φανερώνει ότι η προσρόφηση είναι σταθερά περίπου αυθόρμητη σε όλες τις θερμοκρασίες (ΔG^0= -5,07 kJ/mol στους 25 °C, ΔG^0= -6,99 kJ/mol στους 50 °C), ελαφρώς εξώθερμη (ΔH^0= -17,59 kJ/mol), ελαφρώς ακανόνιστη (ΔS^0= 0,08 kJ/mol/K) και πραγματοποιείται με φυσιορόφηση (E_a= 14,73 kJ/mol, $\Delta G(T)^0$≈ σταθ., ΔS^0≈ 0, ΔH^0= -17,59 kJ/mol). Στους 25 °C, το μοντέλο Langmuir (q_m= 309,06 mg/g) προσαρμόζει πλήρως στην ισόθερμη. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, οι ισόθερμες προσαρμόζονται άριστα από το νέο μοντέλο (2013) το οποίο είναι ο συνδυασμός μοντέλου Langmuir και Jovanovic (μονοστρωματική προσρόφηση με μέτρο αλληλεπίδρασης). Ο αδιάστατος παράγοντας Langmuir (R_L) στους 25 °C είναι μικρότερος έναντι του αντίστοιχου προσρόφησης καρμίνης ($R_{L_tartrazine}$= 0,0042, $R_{L_carmine}$= 0,0051). Το μοντέλο κινητικής ανάλυσης που περιγράφει καλύτερα όλες τις περιπτώσεις είναι και πάλι η ψευδοδεύτερης τάξης κινητική. Τα πειράματα αναγέννησης του προσροφητικού, έδειξαν ότι οι κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, είναι κατάλληλο υλικό για αναγέννηση. Για προσρόφηση της καρμίνης σε υψηλή θερμοκρασία (50 °C) και ελαφρά όξινο pH (4), προέκυψε ότι η επιλογή της μεθόδου ξήρανσης είναι ο καθοριστικός παράγοντας (συνδέτης γλουταραλδεΰδη & κατάψυξη υπό κενό: 77,14 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & κατάψυξη υπό κενό: 70,70 %, συνδέτης γλουταραλδεΰδη & συμβατική ξήρανση: 2,58 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & συμβατική ξήρανση: 0,25 %). Για προσρόφηση σε σύστημα καρμίνης-ταρτραζίνης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε όξινο pH (3), καθοριστικός παράγοντας αποτέλεσε η επιλογή συνδέτη [Καρμίνη: (συνδέτης γλουταραλδεΰδη & κατάψυξη υπό κενό: 80,51 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & κατάψυξη υπό κενό: 18,64 %, συνδέτης γλουταραλδεΰδη & συμβατική ξήρανση: 55,99 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & συμβατική ξήρανση: 7,73 %), Ταρτραζίνη: (συνδέτης γλουταραλδεΰδη & κατάψυξη υπό κενό: 76,26 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & κατάψυξη υπό κενό: 12,44 %, συνδέτης γλουταραλδεΰδη & συμβατική ξήρανση: 61,39 %, συνδέτης επιχλωρυδρίνη & συμβατική ξήρανση: 10,84 %)].

Λέξεις-κλειδιά: προσρόφηση, χιτοζάνη, ενεργός άνθρακας, διοξείδιο του δημητρίου, πόσιμο νερό, αναγέννηση υλικών, χημικοί μολυντές, βιομηχανία τροφίμων, καρμίνη, ταρτραζίνη.

ABSTRACT

Safe drinking water has been on the human rights list for over twenty years. Although there are various sources of water in nature, in order to be suitable for consumption it must undergo special treatments to eliminate physical, chemical and microbiological risk. A particular problem is the chemical risk which is increasingly increasing due to the rapid development of technology and industrialization. The food industry uses many additives that contaminate water. One of them is natural and synthetic dyes which have adverse effects on human health. The method of chemical contaminant elimination, studied in the present BT, is adsorption. More specifically, the adsorption of two chemical contaminants in the food industry, carmine (E120-natural dye) and tartrazine (E102-synthetic dye). Adsorption is widely used in the food industry due to the ability to remove a specific target-contaminant with high efficiency, does not require expensive amounts of fixed and operating costs and has no environmentally hazardous by-products. In the adsorption experiments which took place in the present BT, an activated carbon from coconut shell (treated natural material) and chitosan cross-linked with cerium dioxide (treated combination of biosorbent-natural material) were used, respectively. However, this innovative material (cross-linked chitosan/cerium dioxide) shows the possibility of regeneration with high performance.

A series of equilibrium experiments were performed for each dye, in which the effects of some external factors that affect the feasibility of adsorption were studied. The factors studied are pH, adsorbent mass, initial dye concentration and temperature. A series of equilibrium experiments were used to study adsorption isotherms with the initial concentration of dye at a variety of temperatures being studied. The same aforementioned factors were used for the kinetic study. It is emphasized that all adsorption experiments follow a model of fully mixed batch reactor with constant stirring rate and atmospheric pressure. The time of equilibrium and kinetic experiments is 24 and 3 h respectively.

Primarily, the adsorption of carmine by chitosan/cerium dioxide granules was studied. Experimental series (1st) was performed at various pH values (2-7). The results showed that there was a sharp increase in the rate of carmine removal at pH below 4 (from 28,75% for pH 4 to 78,76% for pH 3,5). Higher adsorption capacity was shown at lower pH (96,80% removal at pH 2). The mass of adsorbent as a volatility agent (0,05-0,60 g) was then studied. As expected, the larger adsorbent mass had the highest removal rate (53,19%) and the lowest amount of adsorbed carmine per unit adsorbent mass (35,46 mg/g). The most important determinant of variability showed that it is the initial concentration of dye (25-200 mg/L). In 200 ppm initial dye concentration, the maximum adsorbed quantity per unit mass of adsorbent (68,38 mg/g) and the minimum carmine removal percentage (51,29 %), are achieved. The effect of temperature (25-65 ℃) seems to favor the adsorption as the largest measured quantities appear at the temperature of 65 ℃ (q_e = 33,30 mg/g, % Y = 99,90) but the increase decreases gradually (logarithmic increase). Thermodynamic analysis at these temperatures showed that adsorption is spontaneous at all temperatures (ΔG^0 <0), strongly exothermic (ΔH^0 = -91,69 kJ / mol) and partially irregular when it comes to a solid-liquid interface (ΔS^0 = 0,32 kJ/mol/K). Also, the adsorption is carried out by a combination of chemoadsorption-physioadsorption with chemoadsorption as the controlled stage (E_a = 89,94 kJ/mol). Adsorption isotherms showed that at the lowest temperature (25 ℃) the experimental results were adjusted by both the Langmuir model (q_m = 71,77 mg/g) and the Freundlich model (K_F = 21,42 mg/g*(L/mg)$^{1/n}$), with Freundlich advantage. The kinetic analysis showed that in all cases, the kinetics are described by the pseudo-second order model except in the case of kinetic analysis with a less acidity pH (6) which is better described by the Elovich model. The adsorption of carmine from activated carbon powder was then studied. All experimental study series of factors in equilibrium (pH, adsorbent mass, initial pigment concentration,

temperature) showed exactly the same form of results as in the previous section (adsorption of carmine by chitosan/cerium dioxide granules). However, in this case, the increase in adsorption capacity seems to increase exponentially as a function of temperature. The thermodynamic analysis also showed the same results, that the adsorption is performed spontaneously at any temperature ($\Delta G^0 < 0$), strongly exothermic (ΔH^0 = -86,05 kJ/mol), irregular (ΔS^0 = 0,30 kJ/mol /K) chemoadsorption (E_a = 84,42 kJ/mol). The isothermal adsorption study at 25 ℃ seems to be better described by the Langmuir model (q_m = 33,70 mg/g). At the remaining temperatures there is an alternation of Temkin and Freundlich models which foretells a combination of phenomena. Kinetic analysis is described identically the same as the kinetic analysis of chitosan/cerium dioxide granules. The most effective adsorbent (granules of chitosan/cerium dioxide) was selected for tartrazine adsorption experiments. The experimental series of pH (2-8), adsorbent mass (0,05-0,60 g), initial dye concentration (25-200 mg/L) and temperature (25-50 ℃) are performed. The same forms of results are observed again with some differences. Tartrazine as a synthetic dye is more stable and does not show any abrupt change in extreme pH values. Thermodynamic analysis reveals that adsorption is almost consistently spontaneous at all temperatures (ΔG^0 = -5,07 kJ/mol at 25 ℃, ΔG^0 = -6,99 kJ/mol at 50 ℃), slightly exothermic (ΔH^0 = -17,59 kJ/mol), slightly irregular (ΔS^0 = 0,08 kJ/mol/K) and is carried out by physioadsorption (E_a = 14,73 kJ/mol, $\Delta G(T)^0 \approx$ constant, $\Delta S^0 \approx 0$, ΔH^0 = -17,59 kJ/mol). At 25 ℃, the Langmuir model (q_m = 309,06 mg/g) fully adapts to the isotherm. At higher temperatures, the isotherms are perfectly adapted from the new model (2013) which is a combination of Langmuir and Jovanovic model. Dimensional Langmuir (R_L) at 25 ℃ is lower than the corresponding carmine adsorption ($R_{L_tartrazine}$ = 0,0042, $R_{L_carmine}$ = 0,0051). The kinetic analysis model that best describes all cases, is again the pseudo-second order kinetics. Adsorbent regeneration experiments showed that chitosan/cerium granules are suitable material for regeneration. For adsorption of carmine at high temperature (50 ℃) and slightly acidic pH (4), it was concluded that the choice of drying method is the determining factor (glutaraldehyde binder & freeze dry: 77,14%, epichlorohydrin binder & freeze dry: 70,70%, glutaraldehyde binder & conventional drying: 2,58%, epichlorohydrin binder & conventional drying: 0,25%). For adsorption of a carmine-tartrazine dichromate system at ambient temperature and acidic pH (3), the determinant was the choice of binder [Carmine: (glutaraldehyde binder & freeze dry: 80,51%, epichlorohydrin binder & freeze dry: 18,64%, glutaraldehyde binder & conventional drying: 55,99%, epichlorohydrin binder & conventional drying: 7,73%), Tartrazine: (glutaraldehyde binder & freeze dry: 76,26%, epichlorohydrin binder & freeze dry: 12,44%, glutaraldehyde binder & conventional drying: 61,39%, epichlorohydrin binder & conventional drying: 10,84%)].

Keywords: adsorption, chitosan, activated carbon, cerium dioxide, drinking water, material regeneration, chemical contaminants, food industry, carmine, tartrazine.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΝΕΡΟ-ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ-ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί το πιο σημαντικό στοιχείο, μαζί με το οξυγόνο, για την επιβίωση όλων των ζωντανών οργανισμών του πλανήτη. Από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα, ο άνθρωπος έχει εισβάλει στο υδάτινο σύστημα. Η εξέλιξη της τεχνολογίας, η δαπάνη ενέργειας για αυτοματοποίηση και ανάπτυξη, έχουν επιφέρει μία επιζήμια, μη αντιστρεπτή επιδείνωση στην ποιότητα των υδάτων. Συγκεκριμένες ενέργειες οι οποίες με τα χρόνια αποδείχτηκαν επιζήμιες για τα υδάτινα συστήματα είναι η απερίσκεπτη διάθεση των στερεών απορριμμάτων και η απόρριψη των υγρών αποβλήτων σε κάθε νοικοκυριό. Επίσης, ο κύριος εχθρός του υδατικού συστήματος είναι η εκβιομηχάνιση, κατά την οποία, πέρα από τα στερεά και υγρά απόβλητα, παράγονται υπερβολικοί όγκοι αέριων ρύπων (Inyinbor, Adekola, & Olatunji, 2016; Rana, Singh, Kandar, Dobhal, & Gupta, 2007).

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών κρίνουν ως αναφαίρετο το δικαίωμα κάθε ανθρώπου στη λήψη ασφαλούς νερού, το οποίο είναι απαλλαγμένο από οποιουσδήποτε φυσικούς, χημικούς και μικροβιολογικούς κινδύνους (Kekes & Tzia, 2020). Ο στόχος του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας είναι η διασφάλιση διαθεσιμότητας, βιωσιμότητας και παροχής νερού μέχρι το 2030. Σε αναπτυσσόμενες χώρες όμως, υπάρχει πρόβλημα με την ποιότητα νερού. Αυτό μεταφράζεται στο γεγονός ότι τρία δισεκατομμύρια άνθρωποι καταναλώνουν νερό υποβαθμισμένης ποιότητας. Το σύνολο του πληθυσμού στις αναπτυγμένες χώρες έχει πρόσβαση σε ποιοτικά κατάλληλο νερό, οπότε ο στόχος είναι η συντήρηση και η ενίσχυση της παροχής νερού καθώς και η συνεχής μελέτη για τη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας του νερού (United Nations Environment Programme, 2021).

Για την υλοποίηση του στόχου της διάθεσης και παροχής ποιοτικού νερού, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι επεξεργασίας του νερού. Η επιλογή της κάθε μεθόδου πραγματοποιείται με κριτήριο το είδος των περιεχόμενων μολυντών, τον όγκο του νερού προς επεξεργασία, την αποτελεσματικότητα και το συνολικό κόστος της διεργασίας. Οι μέθοδοι διακρίνονται σε φυσικές, χημικές ή φυσικοχημικές. Για την ολοκληρωμένη απομάκρυνση των κινδύνων, συνήθως εφαρμόζεται συνδυασμός μεθόδων (Johnson & Bretzler, 2017).

Οι βιομηχανίες τροφίμων διενεργούν ποιοτικούς ελέγχους κυρίως για μολυντές οι οποίοι αφορούν την απολύμανση του νερού (ιόντα χλωρίου), την επαφή νερού σε μεταλλικούς σωλήνες από κράματα σιδήρου (ιόντα σιδήρου), όπως και για τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), τα οργανικά φορτία BOD_5, COD και τα πρόσθετα των τροφίμων. Τα κυριότερα πρόσθετα των τροφίμων τα οποία καθίστανται ως επιβλαβείς μολυντές για το νερό, είναι οι τεχνητές χρωστικές. Η χρήση τους γίνεται πάντα σε ποσότητες οι οποίες δεν ξεπερνούν τα 200 ppm, αλλά ακόμη και μικρές ποσότητες, καθίστανται επικίνδυνες για την ποιότητα του νερού και την υγεία του ανθρώπου. Οι χρωστικές μπορούν να αναστείλουν την οξυγόνωση του νερού και να μειώσουν το ολικό διαλυμένο οξυγόνο, να διακόψουν τη φωτοσυνθετική ικανότητα των φυτών του γλυκού νερού και να αποσυνθέσουν τους υδρόβιους οργανισμούς (Gonçalves, Janaína, & Others, 2015). Επίσης, η κατανάλωση χρωστικών από τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του. Για κάθε χρωστική, εμφανίζεται μία ποικιλία νομοθετικών σεναρίων τα οποία στηρίζονται στις διατροφικές συνήθειες κάθε ηλικιακής ομάδας στις διαφορετικές χώρες-κράτη (WHO, 2017).

Η προσρόφηση αποτελεί την καταλληλότερη μέθοδο φυσικής επεξεργασίας του νερού για τις υδατοδιαλυτές χρωστικές, επιτυγχάνοντας συνήθως πάνω από 90 % απομάκρυνση (Bharathiraja & Others, 2015). Μέσω της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποδεικνύεται πως σε συγκεκριμένες συνθήκες, επιτυγχάνεται μέχρι και 99 % απομάκρυνση της καρμίνης ή της ταρτραζίνης από το

υδατικό τους διάλυμα σε διεργασία διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης. Επίσης, συντίθεται καινοτόμο προσροφητικό υλικό το οποίο μπορεί να αναγεννηθεί, δίνοντας τη δυνατότητα για έρευνα και ανάπτυξη βιωσιμότερων εφαρμογών.

1.2 Πόροι νερού

Η γη εμπεριέχει περίπου 1386 εκατομμύρια κυβικά χιλιόμετρα νερού. Μόνο το 2,5 % του νερού αυτού είναι γλυκό. Σημαντικές ποσότητες γλυκού νερού (24,4 εκατομμύρια κυβικά χιλιόμετρα) υπάρχουν σε παγετώνες και βαθιά κάτω στο έδαφος. Μία μεγάλη ποσότητα του γλυκού νερού, δεν είναι εύκολα προσβάσιμη για χρήση. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η μέση ετήσια βροχόπτωση στην ξηρά είναι περίπου 119.000 km^3, τα 74.000 km^3 εξατμίζονται στην ατμόσφαιρα και τα υπόλοιπα 45.000 km^3 ρέουν σε λίμνες, δεξαμενές και ρέματα ή διεισδύουν στο έδαφος. Δεν είναι όλα τα 45.000 km^3 προσβάσιμα για χρήση (FAO, Crops and Drops, 2018).

Ο όρος γλυκό νερό αναφέρεται σε ποτάμια, λίμνες, υπόγεια νερά και παγετώνες. Μέρος της συνολικής βροχόπτωσης αντιστοιχεί σε αυτή την παροχή του γλυκού νερού. Το υπόλοιπο είτε εξατμίζεται απευθείας στην επιφάνεια της γης, είτε αξιοποιείται από τις ρίζες των φυτών για τις απαραίτητες φωτοσυνθετικές τους ιδιότητες (πράσινο νερό). Το ποσοστό του πράσινου νερού κυμαίνεται από 55-80 %, ανάλογα με το είδος των φυτών και της περιοχής. Από το σύνολο του γλυκού νερού, πάνω από το 60 % του νερού της βροχής είναι πράσινο νερό, το οποίο εξατμίζεται πάνω από βοσκήσιμες εκτάσεις σαβάνας, από δάση και γεωργική γη. Εν τέλει, το αξιοποιήσιμο νερό αποτελεί περίπου το 9 % των συνολικών υδάτινων πόρων. Το 70 % χρησιμοποιείται για άρδευση και το υπόλοιπο (1200 km^3) χρησιμοποιείται για βιομηχανική και οικιακή χρήση (συμπεριλαμβανομένου του πόσιμου νερού) (FAO, 2020).

1.3 Χρήση νερού σε βιομηχανίες

Το νερό το οποίο χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες, είναι πόσιμο και προέρχεται κυρίως από επιφανειακά ύδατα όπως ρυάκια, ποτάμια, λίμνες, υπόγεια ύδατα, όμβρια ύδατα και θαλασσινό νερό (μετά από αφαλάτωση). Οι βιομηχανίες προμηθεύονται το νερό με δύο τρόπους. Από το κέντρο διανομής των τοπικών αρχών και μέσω ιδιωτικής προμήθειας της ίδιας της επιχείρησης. Στην Ευρώπη, το μεγαλύτερο μέρος αυτού του νερού προέρχεται από το δημόσιο σύστημα διανομής (Bhagwat, 2019).

Στη βιομηχανία τροφίμων, υπάρχει ευρύ φάσμα δυνατοτήτων όσον αφορά τη διαχείριση του νερού. Η κύρια ζήτηση του νερού, προκύπτει κατά τη διάρκεια πολύπλοκων διεργασιών. Κατά τις διεργασίες αυτές, όμως, διαχωρίζεται το νερό αν έχει άμεση επαφή με το τρόφιμο ή όχι. Διεργασίες οι οποίες δεν απαιτούν την άμεση επαφή νερού με το τρόφιμο, είναι η ψύξη σε εναλλάκτες θερμότητας και η θέρμανση με ατμό. Το νερό έρχεται συνήθως σε άμεση επαφή με το τρόφιμο κατά τα αρχικά στάδια, προτού υποστεί τη θερμική κατεργασία (π.χ. πλύση και μεταφορά ακατέργαστου τροφίμου). Σε οποιαδήποτε μεταγενέστερη επαφή, απαιτούνται τα πρότυπα πόσιμου νερού (ILSI, 2008).

Η επαναχρησιμοποίηση του νερού με ανακύκλωση είναι ένας πολύ αποδοτικός τρόπος εξοικονόμησης νερού και εν τέλει μείωσης του κόστους. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία σε πολλές χώρες, ανακυκλώνεται το νερό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, υπό τον όρο ότι θα είναι των ίδιων προδιαγραφών με το πόσιμο νερό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το μη πόσιμο νερό χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία τροφίμων για τον έλεγχο πυρκαγιάς, για την παραγωγή ατμού και άλλα. Σε τέτοιες εφαρμογές, το νερό πρέπει να προσδιορίζεται, σαφώς, ως μη

πόσιμο νερό και δεν πρέπει να συνδέεται ή να αναμιγνύεται με την παροχή πόσιμου νερού ή να έρχεται σε επαφή με τρόφιμα (Bhagwat, 2019).

1.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού

Το ποιοτικό και άμεσα διαθέσιμο νερό είναι απαραίτητο για προστασία της δημόσιας υγείας. Η καλύτερη διαχείριση των υδάτινων πόρων τείνει στην εξασφάλιση ποιότητας νερού. Το ποιοτικό νερό σημαίνει ότι είναι κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση, αλλά και για μαγείρεμα. Δηλαδή είναι οργανοληπτικά αποδεκτό από το καταναλωτικό κοινό και ασφαλές (WHO, 2017).

Δεν αρκεί μόνο η διάθεση του πόσιμου νερού, αλλά εξίσου σημαντική είναι και η αποδοχή του από τον καταναλωτή. Το πρόβλημα που προξενεί η αποδεκτότητα του νερού είναι ότι πιθανόν να στρέφει τους καταναλωτές σε νερό το οποίο είναι οργανοληπτικά ανώτερο αλλά δεν είναι ασφαλές. Για τον οργανοληπτικό έλεγχο του νερού, έχουν δοθεί οδηγίες οι οποίες εμφανίζουν πρότυπα ανώτατων και κατώτατων ορίων οσμής, γεύσης, χρώματος, θολερότητας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, εφόσον το νερό δεν καθίσταται αποδεκτό από τους καταναλωτές (WHO, 2022). Επίσης έχουν καθοριστεί όρια για χημικούς (αρσενικό, βάριο, κάδμιο, χλωρικά, κλπ.), φυσικοχημικούς (pH, διαλυμένο οξυγόνο), ραδιολογικούς (ουράνιο) και μικροβιολογικούς (ιοί, βακτήρια, μύκητες, έλμινθες, σπόρια) παράγοντες ποιότητας του νερού. Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 1) πραγματοποιείται μία συνοπτική παρουσίαση των ορίων των διαφόρων παραγόντων ποιότητας (χημικοί, φυσικοί, μικροβιολογικοί) που έχουν καθοριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύουν μέχρι και σήμερα (Warner & Others, 2016).

Πίνακας 1: Παράγοντες ποιότητας του πόσιμου νερού που ισχύουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Χημικοί Παράγοντες	Όρια Ανίχνευσης	Φυσικοί Παράγοντες	Όρια Ανίχνευσης	Μικροβιολογικοί Παράγοντες	Όρια Ανίχνευσης
Αμμώνιο	0,5 μg/L	Αγωγιμότητα	2500 μS/cm (STP)	Αριθμός αποικιών	Μηδενικά (STP)
Αντιμόνιο	0,005 mg/L				
Αργίλιο	200 μg/L				
Αρσενικό	0,01 mg/L				
Ατραζίνη	0,0001 mg/L				
Βάριο	0,7 mg/L	Γεύση	αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό	Ιοί	0/100 mL
Βενζόλιο	1 μg/L				
Βενζο-πυρένιο	1 μg/L				
Βόριο	1,5 mg/L				
Βρωμικά	0,01 mg/L				
Βινυλοχλωρίδιο	50 μg/L	Οσμή	αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό	Βακτήρια	0/100 mL
Κάδμιο	0,005 mg/L				
Χλωρικά	0,25 mg/L				
Χρώμιο	0,025 mg/L				
Χαλκός	2 mg/L				
Χλωριούχα	250 mg/L				
Κυανιούχα	0,05 mg/L	Χρώμα	αποδεκτό από το καταναλωτικό κοινό	Μύκητες	0/100 mL
Φθόριο	1,5 mg/L				
Μόλυβδος	0,005 mg/L				
Μαγγάνιο	0,05 mg/L				
Ολικά Διαλυμένα Στερεά	500 mg/L				

Υδράργυρος	0,001 mg/L				
Νάτριο	200 mg/L				
Νικέλιο	0,02 mg/L	Θολερότητα	αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό	Έλμινθες	0/100 mL
Νιτρικά	50 mg/L				
Νιτρώδη	0,5 mg/L				
Σελήνιο	0,02 mg/L				
Τετραχλωράνθρακας	10 μg/L				
Ουράνιο	0,03 mg/L				
pH	6,5-9,5				
Διαλυμένο οξυγόνο	5 mg/L O_2				

1.5 Μόλυνση νερού

Η παρουσία μολυσματικών παραγόντων μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ποιότητα του νερού. Η προσοχή έτσι στρέφεται στους διάφορους φυσικούς, χημικούς και μικροβιολογικούς κινδύνους οι οποίοι θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία (Bhagwat, 2019).

1.5.1 Φυσικοί κίνδυνοι:

Οι φυσικοί μολυντές του νερού, συνήθως αντιμετωπίζονται με φυσικές μεθόδους επεξεργασίας και προσδιορίζονται με ποσοτικές μετρήσεις θολότητας. Η ατμοσφαιρική σκόνη, το χώμα του εδάφους, τα ίχνη γυαλιού και πέτρας είναι οι πιο συχνοί μολυντές των πηγών αλλά και των δεξαμενών αποθήκευσης του νερού (FLEXRAY, 2018).

Οι φυσικοί κίνδυνοι προξενούν, πέρα από ανεπιθύμητη οσμή και εμφάνιση νερού, αυξημένες πιθανότητες πνιγμού, δυσκολίες στην αναπνοή και διαταράξεις του στομάχου (Inamori & Fujimoto, 2004).

1.5.2 Χημικοί κίνδυνοι:

Οι χημικοί κίνδυνοι περιλαμβάνουν τις οργανικές ενώσεις, τα ανόργανα στοιχεία (π.χ. βαρέα μέταλλα) και τα σύνθετα χημικά (π.χ. φυτοφάρμακα) και ευθύνονται για τη μόλυνση του περιβάλλοντος μέσω διαρροής ή μέσω εσφαλμένης χρήσης φυτοφαρμάκων. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία χημικών μολυντών στο νερό. Παραδείγματα μερικών μολυντών αποτελούν το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), το φθόριο (F), ο μόλυβδος (Pb), τα νιτρικά άλατα (NO^-), τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), οι αιωρούμενοι οργανικοί ρύποι (EOCs), το κάδμιο (Cd), το μαγγάνιο (Mn), το σελήνιο (Se) και το ουράνιο (U) (Teodosiu, Gilca, Barjoveanu, & Fiore, 2018). Επίσης, οι διάφορες χρωστικές (ιδιαίτερα οι συνθετικές) οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετα, αποτελούν ένα εμφανή χημικό κίνδυνο τον οποίο πρέπει να διαχειριστούν οι μονάδες καθαρισμού νερού της βιομηχανίας (Tkaczyk, Mitrowska, & Posyniak, 2020).

Οι επιπτώσεις υγείας διαφέρουν ανάλογα με το χημικό μολυντή που εμπεριέχεται στο νερό. Είναι χρόνια γνωστό, πως πολλοί χημικοί μολυντές προκαλούν διάφορες μορφές καρκίνου (δέρματος, πνεύμονα, κύστης, συκωτιού), καθώς και δερματικές, ηπατικές και αιματολογικές παθήσεις (Tchounwou, Yedjou, Udensi, Pacurari, & Stevens, 2019). Το 2009, καταγράφηκαν παγκοσμίως 332 εκατομμύρια μολύνσεις λόγω αρσενικού, 183 εκατομμύρια λόγω φθορίου και 226 εκατομμύρια λόγω νιτρικών ένεκα της κατανάλωσης μολυσμένου νερού (van Weert, van der Gun, & Reckman, 2009).

Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 2) παρουσιάζονται οι πιο διαδεδομένοι χημικοί μολυντές του πόσιμου νερού με τις αντίστοιχες πρωτογενείς πηγές τους και οι επιπτώσεις που προκαλούν στην ανθρώπινη υγεία (Amrose & Others, 2020).

Πίνακας 2: Επιπτώσεις υγείας και πρωτογενείς πηγές των πιο διαδεδομένων χημικών μολυντών

Χημικός μολυντής	Πηγή μόλυνσης	Επιπτώσεις υγείας
Αρσενικό	Γηγενής (εξορύξεις)	Καρκίνος δέρματος, κύρωση ήπατος, διαβήτης
Κάδμιο	Γηγενής, βιομηχανική, αστική	Νεφρική ανεπάρκεια, οστεοπόρωση
Χρώμιο	Γηγενής, βιομηχανική	Καρκίνος
Φθόριο	Βιομηχανίες λιπασμάτων, διυλιστήρια	Οστεοπόρωση, φθορίωση οστών
Μαγγάνιο	Γηγενής, βιομηχανική, χωματερές	Υπερκινητικότητα
Νιτρικά	Λύματα βιομηχανίας λιπασμάτων	Αναιμία, καρκίνος, νόσος θυροειδούς
Σελήνιο	Ηλεκτροπαραγωγικοί σταθμοί, διυλιστήρια	Νόσο του Πάρκινσον, καρκίνος
Ουράνιο	Γηγενής, πυρηνικές βιομηχανίες, βιομηχανίες λιπασμάτων	Νεφρική ανεπάρκεια, καρκίνος
Ολικά Διαλυμένα Στερεά	Γηγενής	Υπέρταση, άσθμα

1.5.3 Μικροβιολογικοί κίνδυνοι:

Οι μικροβιολογικοί κίνδυνοι είναι οι πιο διαδεδομένοι. Οι μικροβιολογικοί μολυντές δεν αποτελούνται μόνο από τους μικροοργανισμούς αλλά και από τα σπόριά τους. Οι υδρόφιλοι μικροοργανισμοί οι οποίοι προκαλούν δυνητικά ασθένειες, περιλαμβάνουν τα βακτήρια (προκαριωτικά και ευκαριωτικά), τους ιούς, τα πρωτόζωα και τις έλμινθες (Bhagwat, 2019).

Οι μικροβιολογικοί μολυντές προκαλούν διάφορες λοιμώξεις. Η σοβαρότητα αυτών των λοιμώξεων καθορίζει την ανάγκη επεξεργασίας του μολυσμένου νερού, διότι μπορεί να προκαλέσουν μέχρι και θάνατο. Ο πιο κάτω πίνακας (Πίνακας 3) παρουσιάζει μερικά παραδείγματα και ασθένειες που προκαλούν συγκεκριμένοι μικροβιολογικοί μολυντές (Bhagwat, 2019).

Πίνακας 3: Τυπικά παραδείγματα και επιπτώσεις υγείας λόγω μικροβιολογικών κινδύνων

Sr. No.	Biological Contaminant	Types (Examples)	Diseases Produced or Health Hazards
1	Bacterial pathogens	*Salmonella*, *Shigella*, *Campylobacter* and various pathogenic strains of *Escherichia coli*	Cholera, salmonellosis, shigellosis, leptospirosis
2	Viral pathogens	Norwalk virus, hepatitis virus, and other human enteric viruses	Hepatitis A, dengue fever, SARS CoV, legionellosis
3	Protozoan parasites	*Entamoeba histolytica*, *Giardia lambia*, *Cryptosporidium parvum*, *Cyclospora*, *Plasmodium*	Diarrhea, malaria
4	Helminthes	*Schistosomes*, *Tinia solium*, *Liver fluke. Clonorchis sinensis*	Schistosomiasis, clonorchiasis
5	Fungal species	Molds, yeast, and others	Toxins
6	Algae	Spirogyra and others	Toxins

1.6 Ανάλυση επικινδυνότητας και καθορισμός ασφάλειας (HACCP) για το πόσιμο νερό

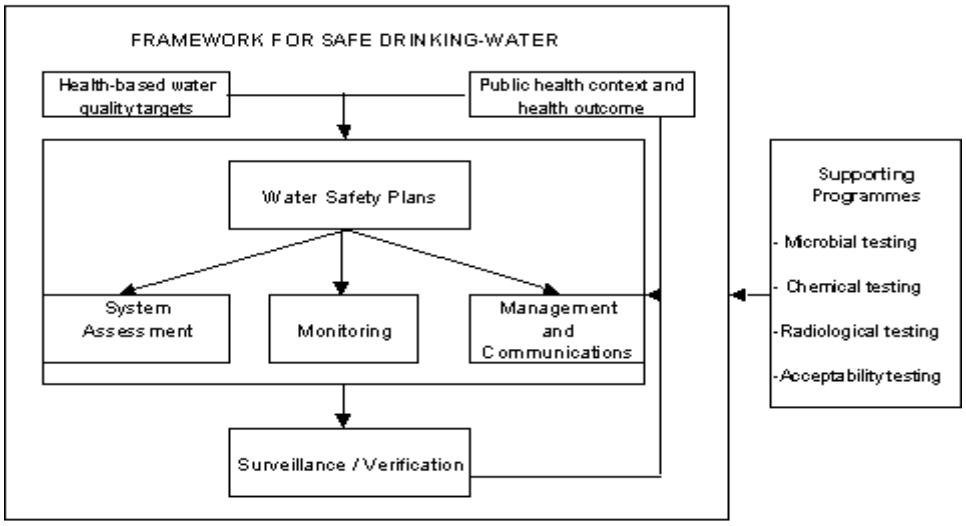
Η ανάλυση επικινδυνότητας στα κρίσιμα σημεία ελέγχου εφαρμόζεται σε όλες τις βιομηχανίες τροφίμων. Αν και το πόσιμο νερό υπάγεται σε αυτήν την κατηγορία, υπάρχουν κάποιοι κανονισμοί από υπηρεσίες και οργανισμούς οι οποίοι αναφέρονται μοναδικά σε αυτό το πεδίο και το διαφοροποιούν από τα τρόφιμα (Tzia & Tsiapouris, 1996). Το πόσιμο νερό αποτελεί το βασικό υλικό για κάθε βιομηχανία τροφίμων. Όμως, οι βιομηχανίες τροφίμων πρέπει να αποφασίζουν,

ανάλογα με τη χρήση νερού, αν αυτό είναι το νερό το οποίο προστίθεται σε τρόφιμα ή είναι το βιομηχανικό νερό διεργασιών το οποίο δεν έχει άμεση επαφή με τα τρόφιμα (Havelaar, 1994).

Το πόσιμο νερό αντλείται ως πρώτη ύλη από διάφορες πηγές, για παράδειγμα από επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα. Ένα ασφαλές ποιοτικό πόσιμο νερό, επιβάλλεται να είναι απαλλαγμένο από φυσικούς, χημικούς και μικροβιολογικούς μολυντές αλλά και να είναι αποδεκτό από τους καταναλωτές. Για την επίτευξη του στόχου, οι μονάδες επεξεργασίας νερού πρέπει να διενεργούν ένα ήδη ολοκληρωμένο ποιοτικό έλεγχο. Στη συνέχεια, υποχρεούνται να υποβάλλουν, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, όλα τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου στον αρμόδιο φορέα (Umweltbundesamt, 2003). Μέσω του HACCP, παρακολουθούνται όλα τα στάδια στα κρίσιμα σημεία ελέγχου επεξεργασίας του νερού και σε περίπτωση σφάλματος, διενεργούνται οι προκαθορισμένες διορθωτικές ενέργειες. Αυτό αποτελεί μία άριστα προληπτική διαδικασία για την ποιότητα και την ασφάλεια της κατανάλωσης νερού (Damikouka, Katsiri, & Tzia, 2007).

Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία ανάπτυξης του συστήματος HACCP απαρτίζεται από την αρμόδια ομάδα η οποία, σε όλες τις βιομηχανικές διεργασίες αναγνωρίζει τους κινδύνους και τα προληπτικά μέτρα για κάθε στάδιο, και καθορίζει τα κρίσιμα σημεία ελέγχου (CCP). Επίσης, επιβάλλει τα κρίσιμα όρια και παρακολουθεί την τήρησή τους. Η εφαρμογή των κανονισμών, των προληπτικών ελέγχων και η διαδικασία αντιμετώπισης των πιθανών σφαλμάτων τα οποία προξενούν κινδύνους για την ποιότητα και ασφάλεια του νερού, αποτελούν βασικό κομμάτι του HACCP. Τα συστήματα τύπου ISO 22000 είναι εξίσου βοηθητικά για το σκοπό αυτό (Casani & Susanne, 2002; Tzia & Tsiapouris, 1996).

Πιο κάτω παρατίθεται η Εικόνα 1 η οποία συνοψίζει τη δομή HACCP για εξασφάλιση της ποιότητας και ασφάλειας του πόσιμου νερού (Godfrey, 2005).



Εικόνα 1: Δομή HACCP για εξασφάλιση ποιότητας και ασφάλειας πόσιμου νερού

1.7 Νομοθεσία πόσιμου νερού

Μετά την ίδρυση της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) το 1970, το Κογκρέσο θέσπισε έναν ζωτικής σημασίας ομοσπονδιακό νόμο για την προστασία μεγάλου μέρους των δημοσίων προμηθειών του νερού από επιβλαβείς παράγοντες: ο νόμος για το ασφαλές πόσιμο νερό (SDWA) (US Environmental Protection Agency, US Environmental Protection Agency, 2017). Κάτι αντίστοιχο εφαρμόστηκε και σε Πανευρωπαϊκό επίπεδο με το Ευρωπαϊκό Δικαστήριο Ανθρωπίνων Δικαιωμάτων (ECHR) να συνδέει την κατανάλωση του νερού με τα πολιτικά, κοινωνικά, οικονομικά

και διοικητικά συστήματα (Water Governance Facility, 2022). Το νερό και η πρόσβασή του, καθορίστηκε ως αναφαίρετο ανθρώπινο δικαίωμα το 1999 στη Γενική Συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών (UN GA Resolution, United Nations, 1999). Στις αρχές του 21ου αιώνα υιοθετήθηκε ο αναπτυξιακός στόχος της μείωσης κατά το ήμισυ, των ανθρώπων που δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές νερό μέχρι το έτος 2015 (UN GA Resolution, 2000). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) είναι υπεύθυνος για τη διασφάλιση της ευημερίας και της ανθρώπινης πρόσβασης σε κατάλληλο νερό, για την υγιή διαβίωση του πληθυσμού και όλου του οικοσυστήματος (Kiefer & Brölmann, 2005).

Η αύξηση ανησυχιών σχετικά με το αντίκτυπο της κατανάλωσης μολυσμένου νερού, οδήγησε το 1974, την EPA στον καθορισμό εθνικών προτύπων πόσιμου νερού επιβάλλοντας κανονισμούς για τις επιβλαβείς ουσίες οι οποίες απειλούν τη δημόσια υγεία. Η EPA ελέγχει την τήρηση τριών κριτηρίων σχετικά με τους μολυντές (Callihan, 2017):

1. Ο μολυντής μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία.
2. Υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης του μολυντή σε δημόσια συστήματα ύδρευσης τα οποία χρήζουν ανησυχίας για τη δημόσια υγεία.
3. Η ρύθμισή του θα μειώσει τον κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

Το 1998, δημιουργήθηκε η οδηγία από το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο περί πόσιμου νερού (Οδηγία 98/83/ΕΚ), η οποία αναθεωρήθηκε στις 16 Δεκεμβρίου 2020 (European Comission, 2022). Στόχος της είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις κατανάλωσης του μολυσμένου νερού, διασφαλίζοντας τα νομοθετικά όρια για την εξασφάλιση της ασφάλειας και ποιότητας αυτού (European Comission, 2022; European Drinking Water, 2016). Τα Ευρωπαϊκά κράτη έχουν το δικαίωμα ανάπτυξης της δικής τους εθνικής νομοθεσίας περί πόσιμου νερού με βάση την Οδηγία του 1998. Η νομοθεσία κάθε κράτους είναι αυστηρότερη ανάλογα με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες οι οποίοι επιβαρύνουν το συγκεκριμένο κράτος, καθώς το επίπεδο της ανθρώπινης υγείας επιβάλλεται να έχει το ίδιο κατώτατο όριο σε όλα τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (European Comission, 2022). Η Οδηγία καθόρισε τα βασικά όρια των μολυντών σε Πανευρωπαϊκό επίπεδο. Καθορίστηκαν 48 συνολικά μικροβιολογικές, χημικές και φυσικές παράμετροι οι οποίες δηλώνουν την εμφάνιση του αντίστοιχου είδους κινδύνου. Ως κατευθυντήρια βάση αυτών των τιμών, χρησιμοποιούνται οι προτεινόμενες τιμές από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και την Επιστημονική Συμβουλευτική Επιτροπή που εξετάζουν επιστημονικά τους μολυντές τους στο πόσιμο νερό (Lenntech, 2022; European Comission, 2022).

Τα παγκόσμια πρότυπα ποιότητας του νερού (GSWQ) χρησιμοποιούνται για να αντικατοπτρίσουν τα πρότυπα μίας παγκόσμιας ανασκόπησης κανονισμών και πολιτικών διαφορών ανά χώρα, σχετικά με τα εθνικά πρότυπα ποιότητας (WHO, 2022).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) παρουσιάζονται τα όρια για τους σημαντικότερους μολυντές του πόσιμου νερού σύμφωνα με τις ισχύουσες νομοθεσίες, όπως έχουν καθοριστεί από την EPA, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο (EC) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) (Lenntech, 2022; Katsoyiannis & Zouboulis, 2013).

Πίνακας 4: Νομοθετικά όρια κυριότερων μολυντών σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία

Μολυντής	EC	EPA	WHO
Αρσενικό	0,01 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Βάριο	0,7 mg/L	2 mg/L	0,7 mg/L
Βενζόλιο	1 μg/L	5 μg/L	10 μg/L
Βόριο	1,5 mg/L	-	2,4 mg/L

Βρωμικά	0,01 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L
Κάδμιο	0,005 mg/L	0,005 mg/L	0,003 mg/L
Χλωρικά	0,25 mg/L	1 mg/L	0,7 mg/L
Χρώμιο	0,025 mg/L	0,1 mg/L	0,05 mg/L
Χαλκός	2 mg/L	1,3 mg/L	4 mg/L
Κυανιούχα	0,05 mg/L	0,2 mg/L	0,07 mg/L
Φθόριο	1,5 mg/L	4 mg/L	1,5 mg/L
Μόλυβδος	0,005 mg/L	0,015 mg/L	0,01 mg/L
Μαγγάνιο	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,04 mg/L
Υδράργυρος	0,001 mg/L	0,002 mg/L	0,006 mg/L
Νικέλιο	0,02 mg/L	0,1 mg/L	0,07 mg/L
Νιτρικά	50 mg/L	10 mg/L	50 mg/L
Νιτρώδη	0,5 mg/L	1 mg/L	3 mg/L
Σελήνιο	0,02 mg/L	0,05 mg/L	0,04 mg/L
Ουράνιο	0,03 mg/L	0,03 mg/L	0,03 mg/L

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ

Η επεξεργασία νερού για την απομάκρυνση στοχευμένων μολυντών έχει βρει πολλές εφαρμογές σε διεργασίες πιλοτικής ή βιομηχανικής κλίμακας. Τέτοιες διεργασίες αποδείχτηκαν κατάλληλες για την εξουδετέρωση συγκεκριμένων χημικών, μικροβιολογικών και φυσικών μολυντών οι οποίοι αποτέλεσαν τεράστιο πρόβλημα στα περασμένα έτη για την ανθρώπινη υγεία (Johnson & Bretzler, 2017).

Κάποιες διεργασίες δεν αρκούν από μόνες τους για την πλήρη απομάκρυνση ενός στοχευμένου μολυντή αλλά απαιτούν προεπεξεργασία, για παράδειγμα μερική οξείδωση του ρύπου σε κατάσταση πιο ευνοϊκή για απομάκρυνση με άλλη μέθοδο μέχρι την τελική του εξάλειψη. Μία βιομηχανία όμως, πρέπει να λάβει υπόψη όλα τα βήματα για την απομάκρυνση των μολυντών στα επιθυμητά επίπεδα υπολογίζοντας το πάγιο και λειτουργικό κόστος, τη φιλικότητα προς το περιβάλλον, την απόδοση της επεξεργασίας και τον όγκο παραγωγής (Johnson & Bretzler, 2017).

2.1 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση χημικών μολυντών

2.1.1 Διήθηση με χρήση μεμβρανών:

Η διήθηση με μεμβράνες στηρίζεται στο φαινόμενο διαχωρισμού των μολυντών από το νερό με βάση το μοριακό τους μέγεθος ή το φορτίο κάποιου μολυντή. Τέτοια παραδείγματα, αποτελούν η υπερδιήθηση, η νανοδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η ηλεκτροδιάλυση. Για απομάκρυνση χημικών μολυντών χρησιμοποιούνται κατά κόρον, η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιήθησης. Η αντίστροφη ώσμωση είναι μία διεργασία στην οποία χρησιμοποιείται πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του ρεύματος τροφοδοσίας για τη μετακίνηση του νερού μέσω μίας ημιπερατής μεμβράνης. Η ηλεκτροδιάλυση χρησιμοποιεί μία σειρά εναλλασσόμενης τάσης μεμβρανών έτσι ώστε να έλκονται οι φορτισμένοι ρύποι (Johnson & Bretzler, 2017).

Από την εφαρμογή των παραπάνω διεργασιών προέκυψε το γενικό συμπέρασμα ότι υπάρχει μία αντιστάθμιση πάγιου και λειτουργικού κόστους (Wright, 2018). Το πρόβλημα που εμφανίζουν οι διεργασίες διήθησης με χρήση μεμβρανών, είναι ότι οι μεμβράνες μολύνονται εύκολα με μολυντές δυσδιάλυτους στο νερό με αποτέλεσμα να φράζουν όταν παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά ανάκτησης. Επομένως απαιτείται μία διεργασία απομάκρυνσης των μεγαλύτερων μοριακά χημικών μολυντών, αλλά και των φυσικών μολυντών πριν να εφαρμοστεί διεργασία διήθησης μεμβρανών. Τέλος, απαιτείται σωστή προμήθεια, συντήρηση και εξαιρετικά λεπτομερής χειρισμός. Η συντήρηση είναι κάτι που συμβάλλει στην αύξηση του λειτουργικού κόστους αφού απαιτούνται συχνά αντικαταστάσεις των προφίλτρων των μεμβρανών (Elasaad, Bilton, Kelley, Duayhe, & Dubowsky, 2015).

Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις αποτελεσματικότητας. Σημαντικό ρόλο παίζει το είδος της διήθησης στο οποίο χρησιμοποιείται διαφορετικό υλικό μεμβράνης. Σε νανοδιήθηση στην οποία το υλικό μεμβράνης είναι πολυαμίδιο, η απομάκρυνση οργανικού άνθρακα φτάνει μέχρι 27 % (Howe, Kerry, & Clark, 2006). Αντιθέτως σε διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης στις οποίες το υλικό μεμβράνης είναι οξική κυτταρίνη, η απομάκρυνση του αλογονικού οξέος κυμαίνεται από 50-100 % (Yang, She, Wan, & Others, 2017).

2.1.2 Ανταλλαγή ιόντων:

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μία χημική διεργασία κατά την οποία μεταφέρονται ιόντα από μία υγρή φάση στην επιφάνεια μίας στερεής φάσης. Κατασκευάζονται συνθετικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων οι οποίες στοχεύουν τους ανιοντικούς ή τους κατιοντικούς χημικούς μολυντές. Αυτός ο

μηχανισμός πραγματοποιείται με αντιστρεπτή ανταλλαγή και χαλαρή σύνδεση των φορτισμένων ιόντων που υπάρχουν μέσα στο νερό, πάνω στις ιοντοεναλλακτικές ρητίνες. Υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης συγκεκριμένων μολυντών μεταβάλλοντας το pH (Jadhav, et al., 2015).

Η υψηλή εκλεκτικότητα της μεθόδου την καθιστά μία βιώσιμη λύση στο πέρασμα του χρόνου. Όμως οι ρητίνες απαιτούν συχνή συντήρηση είτε με την πλήρη αντικατάσταση είτε με την αναγέννηση. Η αναγέννηση επιτυγχάνεται με θέρμανση και απότομη μεταβολή pH. Αυτό δυστυχώς αυξάνει το κόστος και την πολυπλοκότητα της διεργασίας (Blute, Wu, Porter, Imamura, & McGuire , 2013).

Εμφανίζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ειδικότερα σε ακραία pH στα οποία ο ιοντισμός είναι ισχυρότερος. Σε διεργασία ιοντοανταλλαγής για απομάκρυνση των βρωμιούχων σε pH 3,5, επιτεύχθηκε απομάκρυνση 65 % (Humbert, Hugues, & Others, 2005).

2.1.3 Θρόμβωση-Κροκίδωση:

Οι διεργασίες αυτές βασίζονται στην προσθήκη των αλάτων και των πηκτικών/κροκιδωτικών για τη ρύθμιση του pH του διαλύματος και την ενίσχυση σχηματισμού κροκίδων οι οποίες αφαιρούνται σε μεταγενέστερο στάδιο από την καθίζηση και την απλή διάχυση ή διήθηση. Η διεργασία κροκίδωσης μειώνει τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων στερεών, ενώ η διαδικασία θρόμβωσης δημιουργεί στερεά τα οποία προσροφούν τους χημικούς μολυντές (Johnson & Bretzler, 2017).

Αυτός ο συνδυασμός διεργασιών, έχει πολλές εφαρμογές σε πιλοτική και βιομηχανική κλίμακα για την απομάκρυνση αρσενικού, φθορίου και χρωμίου. Όμως προκαλεί μεγάλες ποσότητες ιλύος. Άλλος περιορισμός που εμφανίζεται με αυτές τις μεθόδους είναι στην περίπτωση της κροκίδωσης στην οποία τα αιωρούμενα σωματίδια είναι αρνητικά φορτισμένα και απωθούνται μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό, καθιστά αδύνατο το σχηματισμό συσσωματωμάτων (Yadav, Kumar, Pham, Gupta, & Rezania, 2019).

Η απόδοση των χημικών διεργασιών θρόμβωσης-κροκίδωσης εξαρτάται κυρίως από το pH και το είδος του μολυντή. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων από την επεξεργασία φοινικέλαιου σε όξινο pH (3,5), η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (φυσικός μολυντής) φτάνει το 88,4 % ενώ η απομάκρυνση οργανικού φορτίου COD (χημικός μολυντής) δεν ξεπερνά το 34,3 % (Teh, Chee Yang, & Others, 2014).

2.1.4 Οξείδωση-Αναγωγή:

Οι διεργασίες αυτές στηρίζονται στην αρχή της δημιουργίας ισχυρά οξειδωτικών ή αναγωγικών συνθηκών στο νερό. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποικοδόμηση της ποικιλίας οργανικών ενώσεων και ανόργανων μολυντών σε διοξείδιο του άνθρακα. Αποτελεί μία άριστη χημική προεπεξεργασία για μεγάλους όγκους νερού. Τα οξειδωτικά μέσα παράγονται μέσω του όζοντος από υπεριώδεις, ηλεκτροχημικές, καταλυτικές και υβριδικές διεργασίες (Miklos, Hartl, Michel, Linden, & Drewes, 2018).

Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι ο μικρός όγκος των αποβλήτων που προκύπτουν, με χαμηλή τοξικότητα. Χρησιμοποιείται συχνά για την αφαίρεση των φαρμακευτικών ουσιών, των φυτοφαρμάκων και του χρωμίου (Fenoll, Flores, Hellín, Martínez, & Navarro, 2012). Βασικά μειονεκτήματα της διεργασίας είναι ότι εφαρμόζεται σε συγκεκριμένους μολυντές οι οποίοι μπορούν να υποστούν οξείδωση/αναγωγή, οι εγκαταστάσεις της έχουν υψηλό πάγιο κόστος, λειτουργική πολυπλοκότητα και τα υποπροϊόντα οξείδωσης μπορεί να προκαλούν επιπλέον μόλυνση του νερού. Το λειτουργικό της κόστος επίσης μπορεί να είναι μεγάλο, αφού υπάρχει μικρή

διαθεσιμότητα οξειδοαναγωγικών καθώς και δαπάνη υψηλής ηλεκτρικής ενέργειας για την επίτευξη μεγάλης απόδοσης (Miralles-Cuevas, et al., 2017).

Η οξείδωση-αναγωγή είναι ένας συνδυασμός χημικών διεργασιών που επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των χημικών μολυντών. Σε ηλεκτροοξειδωτική διεργασία επιτυγχάνεται 70,0 % απομάκρυνση BOD_5 το οποίο καθίσταται ο κύριος μολυντής μέσα σε λύματα χωματερής (Bashir, Mohammed, & Others, 2013).

2.1.5 Προσρόφηση:

Η μέθοδος προσρόφησης μελετάται αναλυτικά στο ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση μικροβιολογικών μολυντών

2.2.1. Θερμική επεξεργασία:

Η θερμική επεξεργασία του πόσιμου νερού αποτελεί την απλούστερη μέθοδο αντιμετώπισης των μικροβιολογικών κινδύνων. Το νερό «παστεριώνεται» σε υψηλή θερμοκρασία (≥ 70 ℃) και ατμοσφαιρική πίεση, με σκοπό την εξουδετέρωση όλων των υδρόφιλων παθογόνων μικροοργανισμών (αλλά όχι των θερμοάντοχων σπορίων) με χρόνους παραμονής μεγαλύτερους του 1 min (New York State Department of Health, 2011).

Αυτή η μέθοδος είναι αποδοτική και οικονομική για απομάκρυνση των στοχευμένων μικροοργανισμών. Εφαρμόζεται σε μικρή κλίμακα για περιορισμένες εφαρμογές. Είναι όμως αναποτελεσματική σε περιπτώσεις στις οποίες το νερό απαιτεί μακροχρόνια αποθήκευση (Cahoon & Lawrence, 2019).

2.2.2 Υπεριώδης ακτινοβολία:

Πραγματοποιείται με εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας (254 nm) στο νερό. Ο μηχανισμός αυτής της διεργασίας στηρίζεται στην πρόκληση αναπαραγωγικής ανικανότητας των μικροοργανισμών μέσω γενετικής τροποποίησης των κυττάρων τους. Δεν αποτελεί από μόνη της μέθοδο απολύμανσης αλλά είναι άριστη διεργασία για την πρόληψη πολλαπλασιασμού των βακτηρίων (Lester, Sharpless, Mamane, & Linden, 2013).

Το κόστος εγκατάστασής της είναι υψηλό αλλά το λειτουργικό της κόστος χαμηλό. Κύριο μειονέκτημά της είναι ότι απαιτεί επιπλέον διεργασία απολύμανσης (ειδικότερα σε μεταγενέστερα στάδια πολλαπλασιασμού μικροοργανισμών) και το φαινόμενο της μη αναπαραγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών, είναι αντιστρεπτό με αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί να αρχίσουν ξανά να αναπαράγονται στο ορατό φάσμα (Kheyrandish, Mohseni, & Taghipour, 2017).

Δεν επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης των μικροβιολογικών μολυντών διότι είναι μία φυσική επεξεργασία με πρωταρχικό ρόλο την απενεργοποίηση της αναπαραγωγής των μικροοργανισμών. Εν τέλει όμως εμφάνισε 36,0 % απομάκρυνση αδενοϊού μέσα σε 12 h λόγω της μη ικανότητας πολλαπλασιασμού του (Francy & Donna, 2012).

2.2.3 Χλωρίωση:

Η χλωρίωση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος χημικής επεξεργασίας του πόσιμου νερού. Η δραστική χημική ουσία η οποία έχει απολυμαντικό χαρακτήρα, είναι το υποχλωριώδες οξύ (HOCl). Αυτό είναι χημικά σταθερό και έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύεται έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί μεταγενέστερα. Ακόμη και ίχνη του είναι ικανά να αποτρέψουν την αναπαραγωγή υδρόφιλων παθογόνων μικροοργανισμών (Cahoon & Lawrence, 2019).

Η χλωρίωση είναι μία οικονομική μέθοδος απολύμανσης του νερού η οποία έχει ευρεία χρήση σχεδόν σε όλες τις μονάδες επεξεργασίας του πόσιμου νερού. Κύριο μειονέκτημά της είναι η παρουσία υπολειμμάτων του υποχλωριώδους οξέος. Όταν πλέον το νερό έχει απολυμανθεί, απαιτείται η ταχεία απομάκρυνση του υποχλωριώδους με άλλη μέθοδο (π.χ. προσρόφηση). Το υποχλωριώδες οξύ σχηματίζει τοξικά παραπροϊόντα, συμπεριλαμβανομένου του αέριου χλωρίου (Cl_2), τα οποία έχουν δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία (Richardson, Thruston, Caughran, & Others, 2000).

Η χλωρίωση εμφανίζει υψηλές αποδόσεις ακόμη και σε μεγάλους όγκους νερού. Το υποχλωριώδες οξύ έχει ένα ισχυρά απολυμαντικό χαρακτήρα, γεγονός που αποδεικνύεται από την υψηλή απομάκρυνση των προτόζωων Cryptosporidium (61,1 %) σε 100 L λυμάτων (Rose, Joan, & Others, 1996).

2.2.4 Όζον:

Η απολύμανση με όζον είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, παρόμοια με τη χλωρίωση, αλλά δεν αφήνει τοξικά παραπροϊόντα. Το γεγονός αυτό οδήγησε πολλές βιομηχανίες στο να αντικαταστήσουν τη χλωρίωση με αυτή τη διεργασία (Rodríguez & Others, 2008).

Συγκριτικά με τη χλωρίωση, η μέθοδος αυτή έχει πολύ υψηλότερο πάγιο και λειτουργικό κόστος αλλά δεν απαιτεί επεξεργασία απομάκρυνσης των παραπροϊόντων. Το όζον δεν είναι χημικά σταθερό κάτι που απαιτεί ειδικές συνθήκες για τη συντήρησή του, τη μεταφορά του και τη χρήση του (Rodríguez & Others, 2008).

Η επεξεργασία νερού με όζον, εμφανίζει ποικίλες αποδόσεις στηριζόμενες στο είδος του μολυντή. Κάποιοι μολυντές είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στο όζον όπως τα βακτήρια Gemmatimonadaceae τα οποία εμφανίζουν μόλις 11,3 % απομάκρυνση σε μικρό όγκο πετροχημικών λυμάτων (Fu, Wu, Zhou, & Others, 2019).

2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας νερού για απομάκρυνση φυσικών μολυντών

2.3.1 Φιλτράρισμα:

Το φιλτράρισμα χρησιμοποιείται για το ακατέργαστο νερό το οποίο περιέχει διάφορους φυσικούς μολυντές. Στοχεύει σε όλες τις στερεές προσμίξεις οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα σε άλλες μεθόδους επεξεργασίας αλλά και στο μηχανολογικό εξοπλισμό της βιομηχανίας (Mittal, Gupta, Panja, Prajapati, & Yadav, 2021).

Η μέθοδος αυτή έχει υψηλό κόστος συντήρησης καθώς απαιτεί τακτικό καθαρισμό και αντικατάσταση των φίλτρων. Ο καθαρισμός χρειάζεται ειδικά εργαλεία και χειρωνακτική εργασία για να επιτευχθεί στο μέγιστο βαθμό, ενώ υπάρχουν πολλές κατηγορίες φίλτρων τα οποία χρήζουν έρευνας για κάθε εφαρμογή (Mittal, Gupta, Panja, Prajapati, & Yadav, 2021).

2.3.2 Επίπλευση με διαλυμένο αέρα:

Η επίπλευση με διαλυμένο αέρα αποτελεί μία φυσική μέθοδο απομάκρυνσης αιωρούμενων σωματιδίων, ειδικότερα ως δευτερεύουσα μέθοδος, αφού προηγηθεί προκαταρκτικό φιλτράρισμα. Ο μηχανισμός της διεργασίας στηρίζεται στην παροχή αέρα σε δεξαμενή νερού. Ως αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται η πίεση του νερού και εν τέλει η διαλυτότητα του αέρα στο νερό να είναι μεγαλύτερη. Αυτό επιφέρει μεγάλες φυσαλίδες οι οποίες συγκρούονται με τα αιωρούμενα σωματίδια συσσωρεύοντάς τα στο άνω στρώμα της δεξαμενής (Zabel, 1985).

Εφαρμόζεται αυστηρά σε νερά μικρής πυκνότητας στα οποία έχουν απομακρυνθεί οι μεγάλου μεγέθους φυσικοί μολυντές. Απαιτεί συχνή συντήρηση για την απομάκρυνση της ιλύος στο

άνω στρώμα της δεξαμενής ενώ κρίνεται γενικά ως μία οικονομική διεργασία στην οποία απομακρύνονται φυσικά τα αιωρούμενα σωματίδια (Edzwald, 1995).

Η απόδοσή της στηρίζεται στην παροχή του αέρα και εν κατακλείδι στο μέγεθος των σχηματιζόμενων φυσαλίδων. Σε περίπτωση μικρής παροχής αέρα πάνω σε λύματα σφαγείου, δηλαδή μικρή αύξηση της πίεσης (300 kPa), οδηγεί σε 43,0 % απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών υπό μορφή ιλύος (de Nardi & Others, 2008).

2.3.3 Καταβύθιση:

Η καταβύθιση είναι μία φυσική μέθοδος για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης στηρίζεται στη βαρύτητα λόγω της κατακάθισης των στερεών σωματιδίων στη δεξαμενή. Για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να μειωθεί η ταχύτητα ροής του νερού, έτσι ώστε η βαρύτητα να είναι η κινητήρια δύναμη των αιωρούμενων στερεών (Qian, et al., 2020).

Η μέθοδος αυτή είναι οικονομική και επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά μείωσης της θολερότητας του νερού, αλλά απαιτεί επίσης τακτική συντήρηση και απομάκρυνση της ιλύος από τη δεξαμενή έτσι ώστε να διατηρηθούν τα υψηλά ποσοστά. Οι μεγάλες ποσότητες απορριπτόμενης ιλύος χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας πριν απορριφθούν λόγω τις παρουσίας τοξικών ουσιών (Qian, και συν., 2021).

Όταν το νερό δεν έχει υποστεί πρωτογενή επεξεργασία, τότε η καταβύθιση είναι μία μέθοδος η οποία μπορεί να επιτύχει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης φυσικών μολυντών έως και 95 %. Πιο συγκεκριμένα, σε λύματα βιομηχανικής μονάδας ύδρευσης, απομακρύνθηκε το 87,1 % των αιωρούμενων στερεών (Al-Sammarraee & Others, 2009).

2.3.4 Διήθηση:

Αποτελεί φυσική μέθοδο απομάκρυνσης αιωρούμενων σωματιδίων. Το νερό στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια, διαπερνά ένα μέσο που αποτελείται από διάφορα στρώματα. Συνήθως υπάρχει κάποια εξωτερική δύναμη η οποία οδηγεί το νερό εκτός του μέσου (πίεση αντλιών). Οι πόροι του μέσου αυτού είναι ικανοί να συγκρατήσουν ακόμη και πολύ μικρά μεγέθη σωματιδίων (Zularisam, Ismail, & Salim, 2006).

Η διήθηση είναι μία οικονομική διεργασία η οποία έχει ευρεία χρήση είτε σε βιομηχανικό επίπεδο είτε σε εργαστηριακό. Σημαντικό μειονέκτημά της, είναι η μείωση της απόδοσης με το φράξιμο των πόρων του μέσου καθώς και η απαίτηση της συχνής αντικατάστασής του. Όταν πρόκειται για διήθηση χωρίς την επιβολή εξωτερικής δύναμης (κατευθυντήρια δύναμη η βαρύτητα) το λειτουργικό κόστος της διεργασίας είναι μηδενικό (Oe, Koide, Hirokawa, & Okukawa, 1996).

Η απόδοση της διήθησης εξαρτάται κυρίως από την επιβολή κάποιας κατευθυντήριας δύναμης και το είδος του φίλτρου. Για τον καθαρισμό λυμάτων από φυτοπλαγκτόν, σε διήθηση υπό κενό εργαστηριακής κλίμακας (8 h λειτουργίας), επιτεύχθηκε 57,0 % απομάκρυνση (Tang, Zhijian, & Others, 2009).

2.4 Αποδόσεις απομάκρυνσης μολυντών για κάθε μέθοδο

Κάθε μέθοδος επεξεργασίας του νερού εμφανίζει κάποια ποσοστά αποτελεσματικότητας τα οποία καθορίζονται κυρίως από τις συνθήκες λειτουργίας, τους εξωτερικούς παράγοντες και τη φύση του μολυντή. Πιο κάτω παρατίθεται ο Πίνακας 5 ο οποίος παρουσιάζει τυπικές τιμές απόδοσης απομάκρυνσης μολυντών σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 5: Τυπικές αποδόσεις απομάκρυνσης μολυντών για κάθε μέθοδο επεξεργασίας νερού

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΕΙΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΠΗΓΗ ΝΕΡΟΥ	ΕΙΔΟΣ ΜΟΛΥΝΤΗ	ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ (%)	ΠΗΓΗ
Διήθηση με χρήση μεμβρανών	Φυσική	Λίμνη Beaver	Χημικός: Διαλυμένος οργανικός άνθρακας	27,0	(Howe, Kerry, & Clark, 2006)
Ανταλλαγή ιόντων	Χημική	MIEX (Orica Pty Ltd)	Χημικός: Βρωμιούχα	65,0	(Humbert, Hugues, & Others, 2005)
Θρόμβωση-Κροκίδωση	Χημική	Λύματα βιομηχανίας επεξεργασίας φοινικέλαιου	Χημικός: COD	34,3	(Teh, Chee Yang, & Others, 2014)
Οξείδωση-Αναγωγή	Χημική	Νερό χωματερής	Χημικός: BOD_5	70,0	(Bashir, Mohammed, & Others, 2013)
Προσρόφηση	Φυσική ή Χημική	Νερό κόκκινης λάσπης	Χημικός: Ινδικοκαρμίνη	94,0	(Babu, Naga, & Others, 2019)
Υπεριώδης Ακτινοβολία	Φυσική	Αστικά λύματα	Μικροβιολογικός: Αδενοϊός	36,0	(Francy & Donna, 2012)
Χλωρίωση	Χημική	Λύματα εγκατάστασης νερού	Μικροβιολογικός: προτόζωα Cryptosporidium	61,1	(Rose, Joan, & Others, 1996)
Όζον	Χημική	Πετροχημικά λύματα	Μικροβιολογικός: βακτήρια Gemmatimonadaceae	11,3	(Fu, Wu, Zhou, & Others, 2019)
Επίπλευση με διαλυμένο αέρα	Φυσική ή Χημική	Λύματα σφαγείου πουλερικών	Φυσικός: Αιωρούμενα στερεά	43,0	(de Nardi & Others, 2008)
Καταβύθιση	Φυσική	Λύματα μονάδας επεξεργασίας νερού	Φυσικός: Αιωρούμενα στερεά	87,1	(Al-Sammarraee & Others, 2009)
Διήθηση	Φυσική	Λύματα ελαστικών	Φυσικός: Φυτοπλαγκτόν	57,0	(Tang, Zhijian, & Others, 2009)

Από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 5) συμπεραίνεται πως η διεργασία της προσρόφησης καθίσταται ιδιαίτερα αποτελεσματική για την πλήρη εξάλειψη του μολυντή-στόχου επιτυγχάνοντας τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ-ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ-ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΟΙ ΜΟΛΥΝΤΕΣ

3.1 Πρόσθετα τροφίμων

Τα πρόσθετα των τροφίμων είναι χημικές ουσίες οι οποίες προστίθενται στο τρόφιμο για να αποδώσουν μία ξεχωριστή ιδιότητα σ' αυτό. Κάποια απομονώνονται από φυσικές πηγές και κάποια συντίθενται χημικά (Codex Alimentarius Commission Procedural Manual , 2018).

Τα πρόσθετα των τροφίμων, συγκεκριμένα οι χρωστικές, αποτελούν μεγάλη πηγή επιμόλυνσης του πόσιμου νερού, ειδικότερα σε βιομηχανίες παραγωγής αναψυκτικών, χυμών και ποτών. Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης ΕΚ/1333/2008 ορίζει 27 διαφορετικές κατηγορίες χρήσης πρόσθετων των τροφίμων. Αυτές οι κατηγορίες ονομαστικά είναι: γλυκαντικά, χρωστικές, συντηρητικά, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές, οξέα, ρυθμιστές οξύτητας, αντισυσσωματικοί παράγοντες, αντιαφριστικοί παράγοντες, διογκωτικοί παράγοντες, γαλακτωματοποιητές, γαλακτωματοποιητικά άλατα, ενισχυτικά γεύσης, αφριστικοί παράγοντες, πηκτωματοποιητές, υαλωτικοί παράγοντες, υγραντικά μέσα, τροποποιημένα άμυλα, τροποποιημένη ατμόσφαιρα συσκευασίας, κ.α. (European Commission Regulation (EC) No. 1333/2008, 2008). Πιο κάτω αναλύονται τα κυριότερα πρόσθετα τροφίμων τα οποία αποτελούν κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία.

3.1.1 Γλυκαντικά:

Τα γλυκαντικά χωρίζονται στην κατηγορία έντονης γλυκύτητας (πιο γλυκά από τη ζάχαρη) και ήπιας γλυκύτητας (λιγότερο γλυκά από τη ζάχαρη). Η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας, μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο, κατάθλιψη μέσω επίδρασης στο νευρικό σύστημα, αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του οισοφάγου και ζαχαρώδη διαβήτη λόγω τεράστιας αύξησης της ινσουλίνης (Debras, Chazelas, Srour, Nath, & Others, 2022).

3.1.2 Χρωστικές:

Οι χρωστικές αναλύονται λεπτομερώς στο 3.2 Χρωστικές τροφίμων.

3.1.3 Συντηρητικά:

Τα συντηρητικά είναι χημικές ουσίες οι οποίες αποτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, αυξάνοντας τη διατηρησιμότητα των τροφίμων. Τα πλείστα συντηρητικά που χρησιμοποιούνται είναι τεχνητά και εμφανίζουν τοξικές και άλλες δυνητικές απειλές για την ανθρώπινη υγεία. Ερευνητές έχουν αναφέρει ότι τα συντηρητικά μπορούν εύκολα να επιμολύνουν το νερό χωρίς να εμφανιστεί οποιαδήποτε οργανοληπτική αλλαγή. Σε μεγάλες ποσότητες, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρούς κίνδυνους για την υγεία όπως υπερευαισθησία, αλλεργία, άσθμα, υπερκινητικότητα, νευρολογικές-εγκεφαλικές βλάβες και καρκίνο (Anand & Sati, 2013).

3.1.4 Οξέα και μέσα οξίνισης:

Τα οξέα και γενικότερα τα μέσα οξίνισης χρησιμοποιούνται για την παροχή όξινης γεύσης στα τρόφιμα ή την επίτευξη συγκεκριμένου pH σε τρόφιμο, στο οποίο αναστέλλεται η μικροβιακή ανάπτυξη. Τα οργανικά οξέα συνήθως χρησιμοποιούνται για τη γεύση και την οργανοληπτική ικανοποίηση των καταναλωτών, ενώ τα ανόργανα οξέα χρησιμοποιούνται σε ίχνη έτσι ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό pH. Τα μέσα οξίνισης αναφέρονται κυρίως στο παράγοντα της γεύσης και αποτελούνται από άλατα των ασθενών οργανικών οξέων. Η υψηλή κατανάλωση των ασθενών οργανικών οξέων προκαλεί ήπια συμπτώματα πονοκεφάλου, πυρετού και εμετό. Η υψηλή κατανάλωση ισχυρών ανόργανων οξέων τα οποία μολύνουν εύκολα το νερό μίας βιομηχανίας η οποία διαχειρίζεται τέτοιου είδους οξέα, μπορεί να προκαλέσει έντονο πονοκέφαλο και πυρετό, τάση για εμετό, κύρωση του ήπατος και καρκίνο του οισοφάγου (Chen, Chen, & Wu, 2020).

3.2 Χρωστικές τροφίμων

Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται κυρίως για να αντικαταστήσουν το χρώμα ενός τροφίμου το οποίο έχει χαθεί κατά την επεξεργασία έτσι ώστε να είναι πιο ελκυστικό και αποδεκτό προς το καταναλωτικό κοινό (McCann, Donna, & Others, 2007). Οι χρωστικές, ιδιαίτερα οι συνθετικές, καθίστανται ιδιαίτερα επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Επίσης οι χρωστικές καθίστανται επιβλαβείς και για το περιβάλλον, αφού σε περίπτωση μόλυνσης των διαφόρων πηγών ύδρευσης, μειώνουν τη διαλυμένη ποσότητα του οξυγόνου στο νερό με αποτέλεσμα να προκαλείται ευτροφισμός και να καταστρέφεται η φωτοσυνθετική ικανότητα των θαλάσσιων φυτών. Οι χρωστικές διαφέρουν φυσικοχημικά μεταξύ τους ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους (Altuğ & Gıda katkı maddeler, 2006).

3.2.1 Εφαρμογή σε τρόφιμα:

Το χρώμα είναι ο σημαντικότερος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει άμεσα τις διατροφικές επιλογές των καταναλωτών. Το χρώμα είναι ένα οπτικό χαρακτηριστικό το οποίο προκύπτει από φασματική κατανομή φωτός στο ορατό φάσμα (380-770 nm), γι' αυτό πολλές βιομηχανίες δίνουν ιδιαίτερη έμφαση σε αυτό προκειμένου να κερδίσουν μεγάλο καταναλωτικό κοινό (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016). Οι χρωστικές συνήθως προστίθενται σε επεξεργασμένα τρόφιμα όπως ζαχαρούχα ροφήματα-ποτά, αναψυκτικά, τυριά, επεξεργασμένα κρέατα και ψάρια, έτοιμα σνακ (γλυκά και αλμυρά) και είδη ζαχαροπλαστικής (FDA, 2010).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ορίσει 43 διαφορετικές χρωστικές στις οποίες αποδόθηκε ένας αριθμός Ε ως πρόσθετο τροφίμων (17 συνθετικές και 16 φυσικές χρωστικές) (Downham & Collins, 2000). Παρακάτω παρατίθενται μερικά είδη τροφίμων τα οποία έχουν χρωστικές ως το αναπόσπαστο κομμάτι των συστατικών τους.

Μη αλκοολούχα ροφήματα: Πάνω από 75 % των μη αλκοολούχων ροφημάτων εμπεριέχουν χρωστικές, και ο λόγος είναι, ότι τα χρωματιστά ροφήματα είναι εύκολα αποδεκτά από το καταναλωτικό κοινό και δημιουργούν την ψευδαίσθηση της ανώτερης ποιότητας. Από συνθετικές χρωστικές χρησιμοποιούνται: Quinoline Yellow, Sunset Yellow FCF, Orange Yellow S και Brilliant Blue, αν και πολλές από αυτές έχουν απαγορευτεί σε πολλά κράτη-μέλη της ΕΕ. Σε αναψυκτικά, συχνή εμφάνιση κάνουν οι χρωστικές Penso 4R, Brown HT, Brilliant Blue FCF, Green S, Quinoline Wax και Ινδικοκαρμίνη. Σε αναψυκτικά τύπου κόλα και μπύρες χρησιμοποιείται κυρίως καραμελόχρωμα, η Sunset Yellow σε χυμούς πορτοκαλιού και πορτοκαλάδες, η ταρτραζίνη σε χυμό λεμονιού και λεμονάδες (Demirağ & Uysal , 2006).

Ζαχαρούχα είδη ζαχαροπλαστικής και ζαχαρούχα τυποποιημένα προϊόντα: Σε αυτά τα είδη γλυκών συναντώνται κυρίως οι χρωστικές Amarant, Penso 4R, Allure Red AC, Sunset Yellow FCF, Ταρτραζίνη και Καρμίνη ως καθώς και Brown HT, Black PN, Brilliant Blue, Patent Blue, Ερυθοσίνη και Ινδικοκαρμίνη. Η ποσότητα χρωστικής που προστίθεται εξαρτάται από τον επιθυμητό χρωματικό τόνο. Ο υπερβολικός χρωματισμός μπορεί να προκαλέσει αποστροφή από το καταναλωτικό κοινό (Demirağ & Uysal , 2006).

Προϊόντα αρτοποιίας: Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε μπισκότα, προϊόντα ζύμης, προϊόντα πρώτης ύλης για γλυκό-κέικ και επικαλύψεις τούρτας. Χρωστικές γι' αυτήν την εφαρμογή είναι: Red AC, Sunset Yellow FCF, Brown HT, Ταρτραζίνη, Penso 4R σε προϊόντα τα οποία δεν απαιτούν ψήσιμο και Ταρτραζίνη, Penso 4R, Sunset Yellow FCF σε προϊόντα τα οποία υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (Demirağ & Uysal , 2006).

Κονσερβοποιημένα τρόφιμα και λαχανικά: Απαιτούνται χρωστικές οι οποίες έχουν ανθεκτικότητα στην αποστείρωση, δηλαδή σε υπερυψηλές θερμοκρασίες για κάποιους χρόνους

παραμονής, και σε συνθήκες ακραίων pH. Τέτοιες χρωστικές είναι: Amarant, Penso 4R, Allure Red AC, Sunset Yellow FCF, Red 2G και Ινδικοκαρμίνη για κονσέρβες φρούτων και Ανθοκυανίνες, β-καροτίνη, καρμινικό οξύ και χλωροφύλλη για κονσέρβες λαχανικών (Demirağ & Uysal , 2006).

Γαλακτοκομικά προϊόντα: Η προσθήκη χρωστικών στα γαλακτοκομικά προϊόντα γίνεται συνήθως μετά την παστερίωση γεγονός που δεν θέτει περιορισμό καταλληλότητας μόνο για τις θερμοάντοχες χρωστικές. Το β-καροτένιο έχει τη μεγαλύτερη εφαρμογή στη χρώση των τυριών. Επιπλέον οι χρωστικές Sunset Yellow FCF, Penso 4R, Ινδικοκαρμίνη, Ερυθροσίνη, Ταρτραζίνη, Amarant και Allure Red χρησιμοποιούνται σε παγωτά, χωνάκια παγωτού και γιαούρτια (Demirağ & Uysal , 2006).

Επεξεργασμένα κρέατα και θαλασσινά: Η χρήση χρωστικών Καρμοσίνης, Ερυθροκίνης, Ταρτραζίνης, Allure Red AC και Red 2G, είναι ευρέως διαδεδομένη. Οι προδιαγραφές οι οποίες πρέπει να πληρούνται από αυτές τις χρωστικές είναι η αντοχή στην αποστείρωση με τις διάφορες μεθόδους ψησίματος ή καπνίσματος και η αντοχή σε ακραία pH παρουσία συντηρητικών (νιτρώδη νατρίου) (Demirağ & Uysal , 2006).

3.2.2 Ταξινόμηση χρωστικών:

Η ταξινόμηση των χρωστικών πραγματοποιείται σε 3 κατηγορίες:

1. Χρωστικές των οποίων οι τιμές αποδεχόμενης ημερήσιας πρόσληψης προσδιορίζονται και επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν.
2. Χρωστικές οι οποίες επιτρέπονται για ειδική χρήση, συνήθως αισθητική, μη καταναλωτική.
3. Χρωστικές οι οποίες επιτρέπονται μόνο σε συγκεκριμένα τρόφιμα.

Χρωστικές οι οποίες δεν ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία απαγορεύονται. Στην 3η κατηγορία οι χρωστικές προστίθενται σε τρόφιμα τα οποία ορίζονται σύμφωνα με την εθνική νομοθεσία. Οι χρωστικές είναι δύσκολο να ταξινομηθούν με βάση τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Μπορούν όμως να ταξινομηθούν με βάση την προέλευσή τους σε φυσικές και συνθετικές (Demirağ & Uysal , 2006).

3.2.3 Φυσικές χρωστικές:

Γενικά, το καταναλωτικό κοινό έχει την τάση να προτιμά τις φυσικές χρωστικές έναντι των συνθετικών, με την αιτιολογία ότι είναι ασφαλέστερες. Όμως, πολλοί καταναλωτές συνδέουν το χρώμα και τη φυσική όψη των προϊόντων με την υψηλότερη ποιότητα και ασφάλεια. Εν τέλει εξαπατώνται από την εξωτερική εμφάνιση των προϊόντων και επιλέγουν προϊόντα με συνθετικά συστατικά. Επίσης, η παραγωγή τροφίμων με χρωστικές οι οποίες προέρχονται από φυσικές πηγές (παντζάρι, καρότο, λάχανο), δίνουν την αίσθηση ότι παρέχουν ασφάλεια στο προϊόν και το καθιστούν πιο υγιεινό (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Οι φυσικές χρωστικές συνήθως παρουσιάζουν ελαττώματα. Είναι λιγότερο σταθερές στη θερμότητα, το φως και το pH. Η παραγωγή τους γίνεται με φυσική διεργασία και συνήθως οι ποσότητες που προκύπτουν είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις συνθετικές οι οποίες συντίθενται χημικά. Αυτό τις καθιστά πιο ακριβές έως και 100 φορές περισσότερο. Επίσης, οι συνθετικές χρωστικές εμφανίζουν έως και 5 φορές ισχυρότερο χρωματισμό, γεγονός που φανερώνει ότι προστίθενται σε πολύ μικρότερες ποσότητες (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Οι φυσικές χρωστικές συντίθενται κυρίως από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς ή υπάρχουν έτοιμες πάνω στο κολλαγόνο των ιστών τους. Χρωστικές που παράγονται από επεξεργασία ζωντανών οργανισμών ή φυτών, κατατάσσονται στις φυσικές αν και δεν βρίσκονται ελεύθερες στη φύση. Η

καροτίνη, η κανθαξανθίνη και η ριβοφλαβίνη είναι τέτοια παραδείγματα τα οποία προέρχονται από ζωικές πηγές (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

3.2.3.1 Οργανικές φυσικές χρωστικές:

Anatto: Το Anatto είναι ένα ευρέως διαδεδομένο καροτενοειδές το οποίο χρησιμοποιείται ως χρωστική. Είναι μία ουσία που προέρχεται από τις ρίζες του δέντρου Bixa Orellana L. Έχοντας πορτοκαλοκίτρινο χρώμα, χρησιμοποιείται κυρίως σε επεξεργασμένα ψάρια, προϊόντα γαλακτοβιομηχανίας, προϊόντα αρτοποιίας και διάφορα ροφήματα (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Ανθοκυανίνες: Οι ανθοκυανίνες είναι φυσικές πολυφαινολικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για πολλά χρώματα φρούτων και λαχανικών. Ανάλογα με τη χημική τους δομή μπορεί να είναι μπλε έως κόκκινες. Προέρχονται κυρίως από σταφύλι, σαμπούκο, φραγκοστάφυλο, κόκκινα παντζάρια και μαύρα καρότα. Δεν προέρχονται μόνο από φυτικές πηγές αλλά και από φύκια, μύκητες-ζύμες και υδρόβια ζώα (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Vegetable Carbon (Vegetable Black): Μαύρη χρωστική λαχανικών η οποία απομονώνεται από διάφορες πηγές. Συνήθως προέρχεται από λαχανικά ή καρπούς οι οποίοι έχουν έντονα μαύρο χρώμα όπως μαύρα φασόλια. Το vegetable black είναι το μόνο μαύρο φυσικό χρώμα με το οποίο μπορούν να δημιουργηθούν διάφορες αποχρώσεις. Έχει εφαρμογή σε καραμέλες, παγωτά και ζυμαρικά (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Φυσικό καραμελόχρωμα: Το καραμελόχρωμα βρίσκει εφαρμογή σε περισσότερο από το 80 % των τροφίμων. Υπάρχουν διάφορα είδη καραμελοχρώματος τα οποία κατατάσσονται ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους. Πέρα από το χρώμα, αυτή η χρωστική επηρεάζει και τα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (άρωμα, γεύση, μετάγευση). Παράγεται κυρίως με θέρμανση ιμβερτοποιημένων σακχάρων τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα διατροφής. Απαραίτητη είναι η προσεκτική μελέτη θερμοκρασίας και πίεσης κατά την παραγωγή κάποιου τύπου καραμελοχρώματος (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Καροτένια: Τα καροτένια προέρχονται κυρίως από τα συμβατικά καρότα. Προστίθενται σε τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα όπως τυριά και σε πολλά συμπληρώματα διατροφής. Το β-καροτένιο, η οποία είναι η κύρια χρωστική ουσία που εκπροσωπεί την κατηγορία των καροτένιων, έχει έντονο πορτοκαλί χρώμα (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Χλωροφύλλη: Η χλωροφύλλη είναι η πιο κοινή χημική ουσία στη φύση. Αυτή η πράσινη χρωστική η οποία εμπεριέχεται σε όλα τα φρούτα και λαχανικά, είναι υπεύθυνη για τη φωτοσύνθεση οπωροφόρων φυτών. Χρησιμοποιείται σε δημητριακά και μαρμελάδες. Χρησιμοποιείται επίσης ως συμπληρωματική χρωστική σε συσκευασμένα λαχανικά και φρούτα, αποξηραμένα φυτικά προϊόντα και συμπληρώματα διατροφής (Nielsen & Holst, 2002).

Κουρκουμίνη (turmeric): Η κουρκουμίνη προέρχεται από τον κουρκουμά. Ο κουρκουμάς είναι φυτό το οποίο καλλιεργείται σε τροπικές χώρες. Ευρύτατη εφαρμογή βρίσκει σε γαλακτοκομικά προϊόντα, ροφήματα, δημητριακά, μουστάρδες, αλείμματα βουτύρου, επεξεργασμένα κρέατα, στη ζαχαροπλαστική και σε αρτοποιητικά προϊόντα (Nielsen & Holst, 2002).

Λυκοπένιο και Λουτεΐνη: Το λυκοπένιο είναι η κύρια χρωστική της κόκκινης τομάτας. Ανήκει στην κατηγορία των καροτονοειδών. Έχει χρώμα σκούρο κόκκινο και παρουσιάζει πολύ υψηλό ιξώδες. Η λουτεΐνη είναι επίσης χρωστική η οποία ανήκει στην κατηγορία των καροτονοειδών και προέρχεται από την ουσία των ξανθοφυλλών η οποία έχει κίτρινο χρώμα. Χρησιμοποιούνται και οι δύο χρωστικές σε προϊόντα αρτοποιίας και στη ζαχαροπλαστική (Nielsen & Holst, 2002).

Κόκκινο παντζαριού: Η πηγή προέλευσής τους είναι το παντζάρι με κόκκινο και κίτρινο χρώμα. Έχουν εφαρμογή στην παραγωγή παγωτού, σε προϊόντα γαλακτοβιομηχανίας, σε παραγωγή ζελέ και μαρμελάδας και σε ωμά προϊόντα ζαχαροπλαστικής (Nielsen & Holst, 2002).

Εκχύλισμα πάπρικας: Οι χρωστικές που παράγονται από εκχυλίσματα πάπρικας είναι ένα μείγμα καψανθίνης και καψορουβίνης. Το μείγμα αυτό έχει κόκκινο χρώμα και ανήκει στην κατηγορία των καροτινοειδών. Έχει ευρεία εφαρμογή σε προϊόντα τυποποιημένα, ζαχαρωτά και ενεργειακά ροφήματα (Nielsen & Holst, 2002).

Καρμίνη: Η καρμίνη περιγράφεται λεπτομερώς στο 3.3 Καρμίνη (E120).

3.2.3.2 Ανόργανες φυσικές χρωστικές:

Πιο κάτω αριθμούνται μερικά παραδείγματα ανόργανων χρωστικών τα οποία προέρχονται από φυσική πηγή και αναφέρονται οι κύριες εφαρμογές τους (Demirağ & Uysal , 2006).

1. Οξείδια σιδήρου (επικάλυψη μαλακών καψουλών).
2. Διοξείδιο του τιτανίου (χρήση σε ζαχαροπλαστική, αρτοποιία, επικάλυψη ταμπλετών και καψουλών).
3. Ανθρακικό ασβέστιο (χρήση σε οδοντιατρικά προϊόντα, κατασκευή λευκής μπογιάς).

3.2.4 Συνθετικές χρωστικές:

Οι χρωστικές οι οποίες παράγονται μέσω χημικής σύνθεσης, αποκαλούνται συνθετικές. Οι συνθετικές χρωστικές πλεονεκτούν έναντι των φυσικών. Εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερους τόνους χρωματικής ικανότητας, μπορούν να συντεθούν σε όλες τις αποχρώσεις και χρώματα, έχουν ομοιόμορφη κατανομή χρώματος και φωτεινότητας, υψηλή σταθερότητα σε ακραίες τιμές pH και ευκολία εφαρμογής. Επίσης, εμφανίζουν υψηλή λιποδιαλυτότητα και υδατοδιαλυτότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος (ανάλογα το είδος της χρωστικής) και έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής. Οι συνθετικές χρωστικές μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη διαλυτότητά τους (Demirağ & Uysal , 2006):

1) Υδατοδιαλυτές (≥ 1 g/L σε συνθήκες περιβάλλοντος).
2) Λιποδιαλυτές (≥ 500 mg/L σε συνθήκες περιβάλλοντος).

3.2.4.1 Υδατοδιαλυτές συνθετικές χρωστικές:

Allura Red AC: Αυτή η χρωστική παράγεται από πίσσα λιθάνθρακα. Χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή τροφίμων όπως ανθρακούχα ποτά, ξύδι από κρασί, τυποποιημένα σνακ, σάλτσες, σούπες και κρασιά μήλου. Κάποια κράτη-μέλη της ΕΕ. όπως η Γαλλία, η Δανία, η Αυστρία και το Βέλγιο, την έχουν απαγορεύσει (Demirağ & Uysal , 2006).

Sunset Yellow: Αυτή η χρωστική είναι μία πορτοκαλοκόκκινη σκόνη η οποία στα υδατικά της διαλύματα βάφεται κίτρινη. Χρησιμοποιείται σε αναψυκτικά, ποτά, προϊόντα αρτοποιίας, σκόνες γλυκών, παγωτά και τυποποιημένα σνακ (Demirağ & Uysal , 2006).

Brilliant Blue FCF και Brilliant Black BN: Η πρώτη έχει σκούρο μπλε χρώμα και η δεύτερη μαύρο. Υπάρχουν σε μορφές σκόνης και κόκκων. Συνήθως δεν βρίσκονται πολύ καθαρές στο εμπόριο. Είναι υδατοδιαλυτές ενώ εμφανίζουν και μερική διαλυτότητα στο αλκοόλ. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ροφήματα, σάλτσες και σκουρόχρωμα γλυκά (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Ερυθροσίνη: Όντας μία χρωστική η οποία περιέχει ιώδιο, έχει βαθύ κόκκινο χρώμα και βρίσκεται σε μορφή σκόνης ή κόκκων. Προστίθεται σε ροφήματα, γλυκά, ποτά και σκόνες ζαχαροπλαστικής (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Κίτρινο κινολίνης: Είναι μία κίτρινη χρωστική σε σκόνη η οποία στα υδατικά της διαλύματα χρωματίζεται κιτρινοπράσινη. Χρησιμοποιείται κυρίως σε αναψυκτικά, μαρμελάδες και κονσέρβες γλυκών (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Ταρτραζίνη: Η ταρτραζίνη περιγράφεται λεπτομερώς στο 3.4 Ταρτραζίνη (E102).

Άλλα παραδείγματα χρωστικών ονομαστικά: Αμάραντος, Brown FK, Brown HT, Green S, Ινδικοκαρμίνη, Ινδικοτίνη, Patent Blue V, Litolurubin BK, Red 2G, Ponso 4R και Αζορουπίνη (Demirağ & Uysal , 2006).

3.2.4.2 Λιποδιαλυτές συνθετικές χρωστικές:

Αυτή η κατηγορία χρωστικών παραθέτει χρωστικές οι οποίες σχηματίζουν μορφές αλάτων, όπως οι υδατοδιαλυτές, αλλά σε ελαιώδη στιβάδα. Έχουν πλέον απαγορέψει τη χρήση τους παγκοσμίως λόγω των πρόσφατων ερευνών οι οποίες καταδεικνύουν την τοξικότητά τους. Κάποια παραδείγματα είναι (Demirağ & Uysal , 2006):

1) Yellow AB, Yellow OB (χρωματισμός φλοιών πορτοκαλιού).
2) Penso SX (χρωματισμός βουτύρου μαργαρίνης-απαγορεύτηκε το 1976).

3.2.5 Νομοθεσία περί χρωστικών:

Σε όλα τα κράτη υπάρχει αυστηρή νομοθεσία περί προσθέτων των τροφίμων. Στο επίκεντρο αυτών των νόμων εμφανίζονται οι νόμοι περί χρωστικών και συντηρητικών. Όσον αφορά τις χρωστικές, οι νομοθεσίες διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Σε πανευρωπαϊκό επίπεδο υπεύθυνη για τον καθορισμό αυτών των νόμων είναι η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) και σε επίπεδο Ηνωμένων Πολιτειών, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Οι βιομηχανίες τροφίμων, υποχρεούνται πρώτα να λαμβάνουν έγκριση από το FDA (EFSA στην ΕΕ) αν πρόκειται να χρησιμοποιήσουν νέα χρωστική στις γραμμές παραγωγής τους. Σε ανεπτυγμένες χώρες, για να εγκριθεί μία χρωστική, πραγματοποιείται μία σειρά τοξικολογικών ελέγχων. Τέτοιοι έλεγχοι μπορεί να είναι η ανίχνευση καρκινικών κυττάρων σε πειραματόζωα τα οποία την καταναλώνουν σε υψηλές ποσότητες με κάποια συχνότητα, τον έλεγχο μέσω συχνών εξετάσεων των νευρικών, των αναπαραγωγικών και των αιματολογικών δεικτών σε εθελοντές δοκιμαστές και την ανοσολογική απόκριση του καταναλωτικού πληθυσμού. Επί του παρόντος, στην ΕΕ επιτρέπονται να χρησιμοποιούνται 16 φυσικές χρωστικές και 9 συνθετικές. Οι ίδιες χρωστικές χρησιμοποιούνται και στις ΗΠΑ με τη διαφοροποίηση ότι έχουν πλέον απαγορεύσει τη χρήση χλωροφύλλης και ανθρακικού ασβεστίου (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

Ο FDA έχει υιοθετήσει όρια για τις χρωστικές με βάσει του νόμου περί τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών. Η ΕΕ έχει επίσης υιοθετήσει αυτή την τακτική δίνοντας κωδικό αριθμό μετά το γράμμα Ε, έτσι ώστε να αριθμηθούν οι χρωστικές οι οποίες είναι επιτρεπόμενες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη βιβλιογραφία, η χρωστική να εκφράζεται με 2-3 διαφορετικούς τρόπους (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

3.2.6 Επιπτώσεις χρωστικών στην υγεία:

Τα παιδιά ως καταναλωτές αλλά και το ευρύτερο καταναλωτικό κοινό, ενθουσιάζονται για τρόφιμα και ροφήματα με έντονο χρώμα. Η ωραία εμφάνιση δημιουργεί την ψευδαίσθηση καλύτερης γεύσης και όρεξης για κατανάλωση (Saleem, Umar, & Khan, 2013).

Ωστόσο, έχει προκύψει ότι οι συνθετικές χρωστικές εμφάνισαν δυσμενή επίδραση στην υγεία των παιδιών. Τέτοιες επιδράσεις είναι οι διαταραχές συμπεριφοράς, η υπερκινητικότητα και η έλλειψη προσοχής σε διάφορες δραστηριότητες. Επιπλέον, έξι από τις πιο κοινές συνθετικές

χρωστικές τροφίμων που αναφέρεται ότι έχουν αρνητικές επιδράσεις στην έλλειψη προσοχής και στην υπερκινητικότητα, είναι η ταρτραζίνη (E102), η quinoline yellow (E104), η sunset yellow FCF (E110), η carmoisine/azorubine (E122), η Ponceau 4R (E129) και η Allura Red AC (E129). Η Allura Red AC, έχει αποδειχθεί ότι σε συχνή κατανάλωση και υψηλές δόσεις, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, χρομοσωμική εκτροπή, αναπτυξιακή ανικανότητα, βλάβη στο DNA, νευροτοξικότητα και αναπαραγωγική ανικανότητα (Saleem, Umar, & Khan, 2013).

Τα τελευταία κυρίως χρόνια, έχουν εμφανιστεί πολλές κληρονομικές ασθένειες όπως αλλεργίες, άσθμα, παιδικός καρκίνος και αυτοάνοσα. Αυτή η εμφάνιση έχει συσχετιστεί με τη διατροφή, γενικότερα με την κατανάλωση προσθέτων των τροφίμων και ειδικότερα με τις χρωστικές (Amchova, Kotolova, & Ruda-Kucerova, 2015).

Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις, κάποιες φυσικές χρωστικές αντίθετα, καθίστανται ωφέλιμες για την υγεία. Έχει ανακαλυφθεί πως η β-καροτίνη είναι μία σημαντική χρωστική ουσία για την προστασία του δέρματος και την ανάπλαση των κυττάρων. Το λυκοπένιο της τομάτας έχει αποδειχθεί ότι είναι αντικαρκινικό και καθίσταται ως φυσικό φάρμακο για τις γυναίκες που πάσχουν από καρκίνο του μαστού και του τραχήλου της μήτρας, και για τους άνδρες, καρκίνο του προστάτη. Επίσης, η κουρκουμίνη, είναι από τα ισχυρότερα αντιοξειδωτικά της φύσης. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για τη θεραπεία των πληγών και των εγκαυμάτων. Έχει βρεθεί ότι προλαμβάνει τον καρκίνο, καταλύει τη δραστηριότητα κάποιων πεπτικών ενζύμων, προάγει την αποτοξίνωση του ήπατος και των νεφρών, δρα ως αντιβακτηριδιακός παράγοντας κατά μικροβιακών λοιμώξεων όπως επίσης έχει και αντιρετροϊκές ιδιότητες για ασθενείς του HIV (Martins, Roriz, Morales, & Barros, 2016).

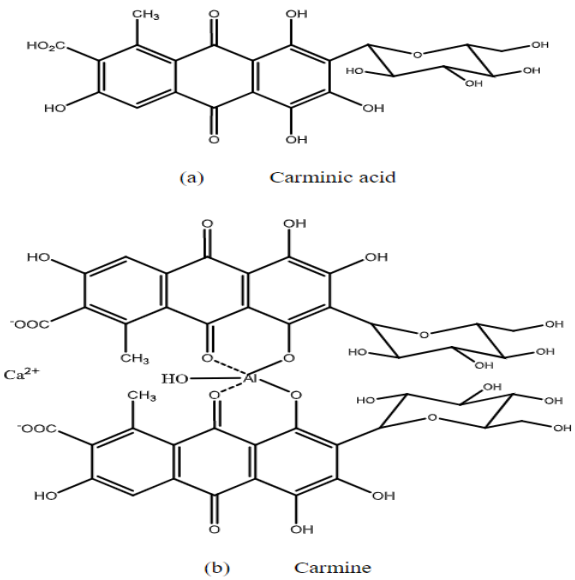
3.3 Καρμίνη (E120)

Το καρμινικό οξύ είναι μία κόκκινη χρωστική ουσία που εκχυλίζεται από διάφορα είδη εντόμων: Kermes vermilio (kermes), Porphyrophora polonica (πολωνικό cochineal), Porphyrophora hamelii (αρμενική cochineal), Dactylopius coccus (αμερικάνικο cochineal ή απλά cochineal) και Kerria lacca. Το καρμινικό οξύ έχει την ικανότητα να σχηματίζει χηλικές ενώσεις με ιόντα των μετάλλων, του ασβεστίου και κυρίως του αργιλίου. Το προϊόν που προκύπτει ονομάζεται καρμίνη. Η ποιότητα της καρμίνης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, το φωτισμό, το ηλιακό φως και γενικά από μία πληθώρα συνθηκών κατά την παραγωγή της. Σε ακραία όξινα ή βασικά pH εμφανίζει έντονες μεταβολές χρώματος λόγω της φόρτισης των φαινολικών της ομάδων. Σε χαμηλό pH, η χημική της δομή ταυτίζεται σχεδόν με του καρμινικού οξέος, γεγονός που προκαλεί πορτοκαλοκόκκινο χρωματισμό. Σε ουδέτερο pH έχει βαθύ κόκκινο χρώμα και σε αλκαλικό pH γίνεται ιώδες (Mortensen, 2006).

Σύμφωνα με τη νομοθεσία της ΕΕ, τα εμπορικά σκευάσματα καρμίνης πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 2 % καρμινικό οξύ σε εκχυλίσματα τα οποία το περιέχουν, και όχι λιγότερο από 50 % χηλικές ενώσεις καρμινικού οξέος (EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources, 2013).

3.3.1 Ταυτοποίηση καρμίνης και καρμινικού οξέος:

Η καρμίνη και το καρμινικό οξύ, σύμφωνα με τον Κανονισμό Επιτροπής της ΕΕ υπ. αριθμόν 231/2012, πρέπει να εμφανίζουν προδιαγραφές εύθρυπτου στερεού ή λεπτόκοκκης σκόνης με βαθύ κόκκινο χρώμα. Η καρμίνη είναι ένυδρη χηλική ένωση του αργιλίου (ή ασβεστίου) και του καρμινικού οξέος σε αναλογία 1:2 (EFSA, 2015).



Εικόνα 2: Χημική δομή (a) καρμινικού οξέος και (b) καρμίνης (EFSA, 2015)

3.3.2 Διαλυτότητα καρμίνης:

Η διαλυτότητα της προπαρασκευασμένης σκόνης καρμίνης ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας ιόντων γύρω από το μόριό της. Η αμμωνιακή καρμίνη παρουσιάζει υδατοδιαλυτότητα σε ένα φάσμα pH το οποίο κυμαίνεται από 3-8,5 ενώ η ασβεστούχα καρμίνη εμφανίζει μειωμένη υδατοδιαλυτότητα σε pH κάτω από 3. Η διαλυτότητα της σκόνης καρμίνης επηρεάζεται ιδιαίτερα από τα έκδοχά της, γιατί δεν διατίθεται σε απόλυτη καθαρότητα. Τα έκδοχα συνήθως είναι πρωτεϊνούχα υλικά τα οποία προέρχονται από τους ιστούς εντόμων και περιέχουν ελεύθερα καρμινικά ανιόντα και λιγοστά κατιόντα μετάλλου (αργιλίου ή ασβεστίου) (Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others, 2018).

3.3.3 Διαδικασία παραγωγής:

3.3.3.1 Καθίζηση:

Η καρμίνη παρασκευάζεται σε διαλύματα του αργιλίου τα οποία προετοιμάζονται με καθίζηση διαλύματος του καρμινικού οξέος σε ένα υπόστρωμα ένυδρου οξειδίου του αργιλίου. Χρησιμοποιώντας τα κατιόντα αργιλίου (ή ασβεστίου) ως ιζηματοποιητές, προκαλείται η καταβύθιση της καρμίνης. Το προϊόν στη συνέχεια διηθείται, ξεπλένεται και ξηραίνεται (Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others, 2018).

3.3.3.2 Προσρόφηση-Εκρόφηση:

Εκχυλίζεται το καρμινικό οξύ από το έντομο σε υδατοαλκοολικό διάλυμα. Προστίθενται στη συνέχεια, κατιόντα μετάλλου στις μέγιστες συνθήκες εκχύλισης. Εν συνεχεία προστίθεται προσροφητικό υλικό μέσα στο διάλυμα και μεταβάλλονται οι συνθήκες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη προσρόφηση. Το προσροφητικό υλικό, στη συνέχεια, τοποθετείται σε συνθήκες εκρόφησης σε ιοντοανταλλακτική ρητίνη, γεγονός που προκαλεί την καταβύθιση του υλικού. Με αυτή τη διαδικασία πραγματοποιείται η παραλαβή της καθαρής χρωστικής, απαλλαγμένη από περαιτέρω πρωτεϊνικό περιεχόμενο του καρμινικού οξέος (Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others, 2018).

3.3.3.3 Υπερκρίσιμη εκχύλιση CO_2:

Η χρήση υπερκρίσιμης εκχύλισης πραγματοποιείται με εξαγωγή υπερκρίσιμου ρευστού σε πιέσεις 15-30 MPa στη θερμοκρασία των 40 °C όπου παραλαμβάνεται το εκχύλισμα πλούσιο σε

καρμίνη. Εμφανίζει μεγάλες αποδόσεις σε μικρούς χρόνους διεργασίας (Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others, 2018).

3.3.3.4 Εκχύλιση υγρού υπό πίεση:

Η εκχύλιση αυτή ακολουθεί την ίδια φιλοσοφία με την υπερκρίσιμη εκχύλιση. Χρησιμοποιούνται πιέσεις έως 10,5 MPa σε θερμοκρασίες 100-200 °C. Χρησιμοποιούνται οι διαλύτες μεθανόλη-νερό, αιθανόλη-νερό και η καθαρή αιθανόλη (Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others, 2018).

3.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού στα τρόφιμα:

Οι μέθοδοι προσδιορισμού καρμίνης στα τρόφιμα στηρίζονται κυρίως στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και στη φασματοφωτομετρία. Οι παραπάνω μέθοδοι μπορούν να επιτύχουν ακριβή αποτελέσματα και να ανιχνεύσουν τις χρωστικές σε ποσότητες κάτω από 1 mg/kg προϊόντος. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις όπως η ανίχνευση της καρμίνης σε παγωτά και αναψυκτικά, πραγματοποιείται με βολταμετρία. Αυτή η μέθοδος προσδιορισμού επηρεάζεται εύκολα από εξωτερικούς παράγοντες (όπως pH) και άλλες οργανικές ουσίες γι' αυτό και η χρήση της δεν είναι τόσο διαδεδομένη. Τέλος, εφαρμόζονται και μέθοδοι οι οποίες είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό πολλών χρωστικών σε τρόφιμα, για παράδειγμα η υγρή χρωματογραφία υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) με φασματομετρία μάζας (MS) και ο ιονισμός ηλεκτροψεκασμού (ESI) (Cooksey, 2019).

3.3.5 Τοξικολογία:

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες βασισμένες σε βραχυπρόθεσμες και υποχρόνιες αντιδράσεις οργανισμών οι οποίοι είχαν υποβληθεί σε πειράματα λήψης καρμίνης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση λήψης αμμωνιακής και ασβεστούχας καρμίνης σε αρουραίους μέσω στοματικής λήψης και η λήψη αμμωνιακής καρμίνης σε κουνέλια, ενδοφλέβια. Δεν αναφέρθηκαν ιδιαίτερες αιματολογικές επιδράσεις σε αρουραίους οι οποίοι κατανάλωναν έως και 10 mg/kg καρμίνης ημερησίως για 13 βδομάδες. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στα κουνέλια (Cooksey, 2019).

Οι μελέτες τοξικότητας του καρμινικού οξέος, σχετικά με την αναπαραγωγική ικανότητα, αναφέρουν αρνητικά αποτελέσματα σε in vivo και in vitro πειράματα. Τα in vivo πειράματα περιλάμβαναν τη χορήγηση καρμινικού οξέος στο μυελό των οστών των ποντικιών, ενώ τα in vitro περιλάμβαναν τις δοκιμές βακτηριακής αναστροφής των μικροπυρήνων των βακτηρίων μετά από προσθήκη διαλύματος του καρμινικού οξέος. Επιστήμονες του FDA, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το καρμινικό οξύ δεν είναι τοξικό. Σημείωσαν επίσης ότι η καρμίνη σχετίζεται άμεσα με το καρμινικό οξύ, οπότε φέρει ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα. Έτσι η θεώρηση της μη τοξικότητας διευρύνεται και για την καρμίνη (Cooksey, 2019).

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μακροχρόνιες μελέτες της καρκινογόνου πρόκλησης από την καρμίνη. Η μακροχρόνια κατανάλωση της καρμίνης από αρουραίους, έδειξε σημαντικά υψηλότερες σε μέγεθος κυψελίδες και έκταση του πόρου του μαστικού αδένα, στους θηλυκούς αρουραίους. Χορηγήθηκαν ποικίλες δόσεις καρμίνης στους αρουραίους. Η ίδια παρατήρηση για υπερπλασία μαστού, δεν παρατηρήθηκε στα θηλυκά ποντίκια μικρότερης μάζας. Ωστόσο, αυτά τα αποτελέσματα δεν εμφάνισαν κάποια αναλογία σε σχέση με το μέγεθος των μαστών και τη δόση λήψης καρμίνης. Επίσης, η υπερπλασία των μαστών στους αρουραίους δεν συνδέθηκε με κάποια εμφάνιση κακοήθους όγκου του μαστού. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι η καρμίνη δεν είναι καρκινογόνα (Cooksey, 2019).

3.3.6 Αναφερόμενες επιπτώσεις υγείας σε ανθρώπους:

Ασθενής υπέστη σοβαρή αναφυλακτική αντίδραση μετά από κατανάλωση καρμίνης υπό μορφή ροφήματος. Αρχικά, εμφάνισε φτέρνισμα, κνησμό και δύσπνοια. Στη συνέχεια υπέστη σοβαρότερα συμπτώματα πυρετού, ρίγους, ναυτίας, εμετού και διάρροιας. Η αλλεργιογόνος δοκιμή αποκάλυψε θετική απόκριση στην καρμίνη (EFSA, 2015).

Επίσης, άλλος ασθενής ανέφερε ότι έπασχε από άσθμα για 5 μήνες. Είχε εργαστεί σε αποθήκη προσθέτων των τροφίμων στην οποία χειριζόταν καρμίνη, για 4 έτη. Ο άνδρας μετά από κατανάλωση γλυκού το οποίο εμπεριείχε καρμίνη, είχε παρουσιάσει επεισόδιο άσθματος. Οι εξετάσεις για τη βρογχική πρόκληση ασθένειας, έδωσαν θετικά αποτελέσματα στην καρμίνη (EFSA, 2015).

Τέλος, σε άλλο περιστατικό παρουσιάστηκε ερεθισμός του λάρυγγα, μία ώρα αφού καταναλώθηκε ρόφημα το οποίο εμπεριείχε καρμίνη. Στη συνέχεια παρουσιάστηκε έντονη κνίδωση, στομαχόπονος και διάρροια. Όταν αναφέρθηκε ότι υπήρξαν παρόμοια συμπτώματα στο παρελθόν μετά από κατανάλωση γάλακτος με κόκκινο χρώμα και κοκτέιλ με καρμίνη, η ασθενής υπεβλήθη σε εξετάσεις αλλεργικές και βρέθηκε θετική στην καρμίνη (EFSA, 2015).

3.3.7 Κόστος αγοράς:

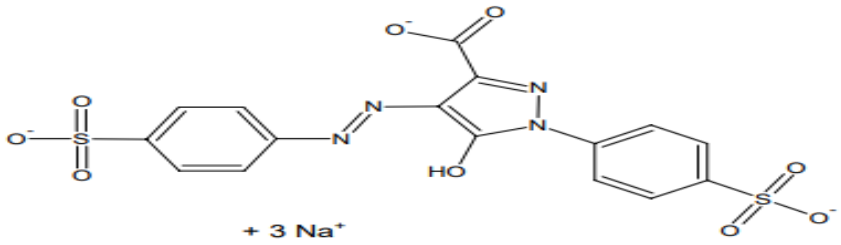
Ως φυσική χρωστική η οποία διατίθεται στο εμπόριο με καθαρότητα γύρω στο 80 %, παρουσιάζει τιμές κόστους γύρω στο 1,2-1,4 χιλ. ευρώ το κιλό (Bartoe, 2022).

3.4 Ταρτραζίνη (E102)

Η ταρτραζίνη είναι μία κίτρινη χρωστική η οποία υπάγεται στο είδος της υδατοδιαλυτής ανιονικής αζωχρωστικής. Είναι από τις πιο ευρύτερα χρησιμοποιούμενες συνθετικές χρωστικές στη βιομηχανία αναψυκτικών και τροφίμων. Η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη ταρτραζίνης έχει καθοριστεί από τη JECFA το 1964 στην τιμή των 7,5 mg χρωστικής/kg/ημέρα, ενώ κάποιες χώρες την έχουν απαγορεύσει εντελώς. Είναι σταθερή σε ακραία pH, και δεν εμφανίζει κάποια χρωματική μεταβολή σε οποιαδήποτε τιμή pH. Επίσης είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ απαιτεί πολύ μεγάλη θερμοκρασία για να αποσυντεθεί. Τα εμπορικά σκευάσματά της διατίθενται σε σκόνη υψηλής καθαρότητας (> 90 %) (EFSA, 2009).

3.4.1 Ταυτοποίηση ταρτραζίνης:

Οι προδιαγραφές της ταρτραζίνης έχουν οριστεί σύμφωνα με την οδηγία της ΕΕ: Οδηγία 2008/128/ΕΚ και από την JECFA. Η ταρτραζίνη αποτελείται από το άλας τρινατρίου πυραζόλης όπως επίσης και από δευτερεύουσες χρωστικές ύλες μαζί με το χλωριούχο νάτριο και το θειικό νάτριο. Η ταρτραζίνη μπορεί να περιγραφεί ως άλας νατρίου, ασβεστίου και καλίου. Τα έκδοχα οφείλονται σε άλατα χλωρίου και θείου, αδιάλυτες ανόργανες ύλες οι οποίες δεν ξεπερνούν το 0,2 %, ενώ οι οργανικές φθάνουν το 0,5 %, και οι βοηθητικές χρωστικές ουσίες γύρω στο 1 % (EFSA, 2009).



Εικόνα 3: Χημική δομή ταρτραζίνης (EFSA, 2009)

3.4.2 Διαλυτότητα ταρτραζίνης:

Η ταρτραζίνη είναι πλήρως υδατοδιαλυτή (20 g/100 mL).

3.4.3 Διαδικασία παραγωγής:

3.4.3.1 Χημική αντίδραση:

Η ταρτραζίνη παρασκευάζεται με χημική οδό, το 4-αμινοβενζοσουλφονικό οξύ αντιδρά με υδροχλωρικό οξύ και νιτρώδες νάτριο. Η προκύπτουσα ένωση τίθεται σε σύζευξη με 4,5-διυδρο-5-οξο-1-πυραζολο-3-καρβοξυλικό οξύ με τον μεθυλεστέρα, τον αιθυλεστέρα ή ένα άλας του καρβοξυλικού οξέος. Το προϊόν καταβυθίζεται στη συνέχεια, ξεπλένεται, διηθείται και αποθηκεύεται ως άλας (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009).

3.4.3.2 Καθίζηση:

Η ταρτραζίνη μπορεί να κατασκευαστεί σε διάλυμα του αργιλίου σε κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης του οξειδίου του αργιλίου το οποίο παρασκευάζεται με θειικό αργίλιο και ανθρακικό νάτριο. Κατά το σχηματισμό, το προϊόν καθιζάνει, διηθείται, ξεπλένεται και αποξηραίνεται (EFSA, 2009).

3.4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού στα τρόφιμα:

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι προσδιορισμού της ταρτραζίνης στα τρόφιμα. Μία αρκετά εφαρμοσμένη και αξιόπιστη μέθοδος είναι η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης με Ανίχνευση Συστοιχίας Διόδων (HPLC-DAD). Επίσης, αναπτύχθηκε μία μέθοδος η οποία απαιτεί εκχύλιση της ταρτραζίνης με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) και τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της με HPLC-DAD και ηλεκτροψεκασμό LC/MC. Τέλος, για τον προσδιορισμό σε υγρά τρόφιμα και ροφήματα, χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος HPLC-DAD με ανίχνευση UV. Όπως όλες οι χρωστικές, μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα και οικονομικά με φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό (Kamal & Fawzia, 2018).

3.4.5 Τοξικολογία:

Μετά από τοξικολογικές μελέτες σε ποντίκια και αρουραίους, έχει καθοριστεί η θανατηφόρα δόση για το 50 % των πειραματόζωων (LD_{50}). Για τα ποντίκια καθορίστηκε 12750 mg/kg σωματικού βάρους και για τους αρουραίους 2000 mg/kg σωματικού βάρους (Kamal & Fawzia, 2018).

Για τη μελέτη βραχυπρόθεσμων επιπτώσεων υγείας από κατανάλωση ταρτραζίνης, δύο αρσενικοί αρουραίοι, έλαβαν μείγμα χρωστικών το οποίο εμπεριείχε ταρτραζίνη σε περίοδο 30 και 60 ημερών σε δόση 800 mg/kg σωματικού βάρους/μέρα. Χορηγήθηκε και ένα τρίτο μίγμα σε άλλο αρσενικό αρουραίο το οποίο δεν περιείχε ταρτραζίνη. Οι αρουραίοι που έλαβαν τα μίγματα με την ταρτραζίνη, εμφάνισαν επιπτώσεις στο σωματικό βάρος, στην αιματολογική εικόνα αίματος, τις λειτουργίες του ήπατος και των νεφρών, τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, τις θυροειδείς ορμόνες και την αυξητική ορμόνη. Επίσης σε ειδικότερες αιματολογικές εξετάσεις, εμφάνισαν αυξήσεις στα ολικά λιπίδια του ορού, τη χοληστερόλη, τα τριγλυκερίδια και τις τρανσαμινάσες συκωτιού. Η ανάλυση αίματός τους παρουσίασε εκλεκτική ουδετεροπενία και λεμφοκυττάρωση. Επίσης, εμφάνισαν εξαιρετικά μειωμένη αιμοσφαιρίνη, συμφορημένα αιμοφόρα αγγεία, περιοχές αιμορραγίας τόσο στο ήπαρ τόσο και στα νεφρά και ιστολογικές επιδράσεις στον ιστό του στομάχου. Προέκυψε όμως, ότι οι προαναφερόμενες μελέτες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντιπροσωπευτικά για την βραχυχρόνια τοξικολογική επίδραση της ταρτραζίνης λόγω του ότι έγινε χρήση μείγματος των χρωστικών (Kamal & Fawzia, 2018).

Σε μελέτες αναπαραγωγικής τοξικότητας, αποδείχθηκε ότι επίπεδα δόσης από 773 μέχρι 1225 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα για αρσενικά και θηλυκά κουτάβια αντίστοιχα, προκάλεσαν

δυσκολίες αναπαραγωγής κατά την περίοδο γαλουχίας. Αντίστοιχος τύπος δοκιμής αναλύει τις μελέτες αναπτυξιακής τοξικότητας σε κουτάβια τα οποία παρουσίασαν καθυστέρηση των συντονιστικών ικανοτήτων, των ικανοτήτων προσανατολισμού και της μυϊκής δύναμης (Kamal & Fawzia, 2018).

In vivo και in vitro πειράματα έλαβαν μέρος για την επαγωγή των μικροπυρήνων και των χρωμοσωμικών εκτροπών. Τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά. Τα αποτελέσματα από μία in vitro μελέτη και μία ex vivo σε κύτταρα θηλαστικών, ήταν επίσης αρνητικά. Όμως, δημιουργήθηκε το συμπέρασμα ότι η ταρτραζίνη προκάλεσε χρωμοσωμικές ανωμαλίες σε μια κυτταρική σειρά ινοβλαστών κινέζικου χάμστερ και σε κύτταρα μυελού των οστών των ποντικών και αρουραίων μετά από μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές δόσεις ταρτραζίνης. Από άλλη μελέτη κατά την οποία χορηγούνταν μεσαίες δόσεις ταρτραζίνης σε ποντίκια (600 mg/kg/ημέρα), έδειξε ότι το κόλον των ποντικών υπέστη βλάβη στο DNA (Kamal & Fawzia, 2018).

Μελέτες καρκινογένειας της ταρτραζίνης απέδειξαν ότι δεν υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης των καλοήθων ή κακοήθων όγκων. Οι έλεγχοι καρκινογένεσης της χρωστικής επιβεβαίωσαν ότι η κατανάλωση ταρτραζίνης δεν προωθεί την ανάπτυξη του καρκινικού όγκου (Kamal & Fawzia, 2018).

3.4.6 Αναφερόμενες επιπτώσεις υγείας σε ανθρώπους:

Η πρόκληση της υπερκινητικότητας μετά από κατανάλωση προϊόντος στο οποίο εμπεριέχονταν μίγμα χρωστικών (συμπεριλαμβανομένης ταρτραζίνης) και το συντηρητικό βενζοϊκό νάτριο, σε παιδιά 3 ετών αλλά όχι σε παιδιά 8-9 ετών, υποδηλώνει ότι σε μικρότερα παιδιά (3 ετών και κάτω), ακόμη και μικρές δόσεις της ταρτραζίνης, μπορούν να επιφέρουν υπερκινητικότητα (Race, 2012).

Πλήθος μελετών σε ανθρώπους, έχουν αναφερθεί πολλαπλά κρούσματα έντονης κνίδωσης και αγγειίτιδας μετά από λήψη της ταρτραζίνης. Αυτή η υπερευαισθησία στην ταρτραζίνη εμφανίζεται με λήψη υψηλής δόσης της ταρτραζίνης σε συνδυασμό με άλλες συνθετικές χρωστικές. Ωστόσο ανακοινώθηκε ότι μία μικρή ομάδα πληθυσμού μπορεί να εμφανίζει δυσανεξία στην ταρτραζίνη και να εμφανίζει τα προαναφερόμενα συμπτώματα ακόμη και με μικρές δόσεις (Race, 2012).

Τέλος, η ταρτραζίνη μετά από εκτενείς μελέτες, έχει αποδείξει ότι επηρεάζει παιδιά μέχρι και 15 ετών. Πραγματοποιήθηκαν ψυχολογικά τεστ συγκέντρωσης σε παιδιά τα οποία είχαν καταναλώσει ροφήματα με διάφορες ποσότητες ταρτραζίνης. Μετά από στατιστική ανάλυση, δόθηκε ξεκάθαρο συμπέρασμα ότι η ταρτραζίνη επηρεάζει τη συγκέντρωση στα παιδιά. Συγχρόνως, αναγράφεται στη συσκευασία κάθε προϊόντος το οποίο εμπεριέχει ταρτραζίνη, η παρουσία της χρωστικής με έντονα γράμματα και ότι πρόκειται να επιφέρει συνέπειες στη συγκέντρωση των παιδιών (Race, 2012).

3.4.7 Κόστος αγοράς:

Ως συνθετική χρωστική η οποία διατίθεται στο εμπόριο με καθαρότητα γύρω στο 90 %, παρουσιάζει τιμές κόστους γύρω στο 800 ευρώ το κιλό (CHEMICAL BOOK, 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ: ΘΕΩΡΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 Θεωρία προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης στηρίζεται στη μεταφορά ιόντων ή μορίων από μία υγρή φάση στην επιφάνεια μίας στερεής φάσης. Η προσρόφηση μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Στη φυσική προσρόφηση οι μολυντές προσκολλώνται στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών με δυνάμεις Van Der Waals (ήπια αντιστρεπτή προσκόλληση). Αντίθετα στη χημική, προκαλείται μία ανακατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονίων η οποία δημιουργεί νέο χημικό δεσμό μεταξύ του προσροφητικού υλικού και προσροφημένου μορίου (ισχυρή μερικώς αντιστρεπτή προσκόλληση). Η αντίδραση της προσρόφησης σταματά μόλις το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, δηλαδή τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού κορεστούν πλήρως και ο ρυθμός προσρόφησης εξισώνεται με το ρυθμό εκρόφησης (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017).

Η προσρόφηση είναι από τις πιο διαδεδομένες πλέον διεργασίες επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση των χημικών μολυντών. Οι πιλοτικές και βιομηχανικές κλίμακες είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες λόγω της εύκολης λειτουργίας, της απλότητας του σχεδιασμού και του χαμηλού κόστους της διεργασίας. Καθίσταται εξαιρετικά αξιόλογη, αφού μπορεί να εξαλείψει στοχευμένους χημικούς μολυντές. Μειονεκτήματα της μεθόδου, είναι ότι πρέπει να επιτυγχάνονται συγκεκριμένες συνθήκες της προσρόφησης (pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση υλικού) (Quesada, και συν., 2019).

Υπάρχουν ποικίλα είδη προσροφητικών υλικών διαθέσιμα στο εμπόριο. Αυτά διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το κόστος, τη διαθεσιμότητά και την εκλεκτικότητά τους ως προς συγκεκριμένους χημικούς μολυντές. Τέτοια παραδείγματα είναι τα φυσικά βιοπροσροφητικά υλικά (χιτοζάνη, σκόνη κελύφους αυγού, τρίχες μαλλιών), οι άργιλοι (ζεόλιθοι, μπεντονίτες, καολινίτες), ανόργανα οξείδια και υδροξείδια (σίδηρος, αλουμίνιο, πυρίτιο, τιτάνιο) και βιομηχανικά εξευγενισμένα υλικά (ενεργός άνθρακας, ενεργοποιημένη αλουμίνα, silica gel, σταυροδεμένα φυσικά υλικά με οξείδια μετάλλων) (Joseph, Jun, Flora, Park, & Yoon, 2019).

4.1.1 Φυσιορόφηση:

Η φυσιορόφηση είναι η διεργασία στην οποία τα μόρια του χημικού μολυντή συνδέονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού με ασθενείς δυνάμεις διασποράς όπως οι δυνάμεις Van Der Waals και δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Η φυσιορόφηση λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και είναι μία διεργασία αντιστρεπτή. Δεν απαιτεί ακραίες συνθήκες και λειτουργεί αποδοτικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται από 5-40 kJ/mol (Lima, et al., 2021).

4.1.2 Χημειορόφηση:

Η χημειορόφηση είναι η διεργασία στην οποία τα μόρια χημικού μολυντή συνδέονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού με ισχυρές δυνάμεις χημικής φύσης οι οποίες επιφέρουν αλλαγή στην ηλεκτρονιακή δομή του μολυντή και του προσροφητικού υλικού (δημιουργία συμπλόκου). Η χημειορόφηση πραγματοποιείται μόνο στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού και τα καθιστά κορεσμένα με ελάχιστη έως καθόλου αντιστρεπτότητα. Η πραγματοποίηση εκρόφησης απαιτεί ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Η προσροφούμενη ουσία που εκροφάται ενδέχεται να έχει χημικές μεταβολές από την αρχική της μορφή. Οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται από 60-800 kJ/mol (Lima, et al., 2021).

4.1.3 Συστήματα Προσρόφησης

Για την εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης, χρησιμοποιούνται συστήματα του διαλείποντος και συνεχούς έργου. Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμεύουν στον εύκολο

προσδιορισμό του κινητικού ρυθμού προσρόφησης, των μέγιστων δυνατών ποσοτήτων προσρόφησης, στη μελέτη ισόθερμων ρόφησης και τις θερμοδυναμικές παραμέτρους μεταξύ προσροφητικών υλικών και προσροφούμενου μολυντή. Οι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας οι οποίοι είναι κλίνες συνεχούς έργου, επιτυγχάνουν επεξεργασίες μεγάλων όγκων υγρού οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε σύντομα χρονικά διαστήματα. Για το σχεδιασμό απαιτούνται οι σχετικές παράμετροι κλιμάκωσης όπως ο χρόνος κορεσμού, η ικανότητα προσρόφησης της κλίνης και η επιτυγχανόμενη μεταφορά μάζας. Απαιτείται η γνώση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης έτσι ώστε να εκτελούνται οι μικρότεροι χρόνοι λειτουργίας και να εξοικονομείται ο χρόνος και το λειτουργικό κόστος. Συνήθως, η επιτυγχανόμενη απομάκρυνση ενός μολυντή σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας είναι μικρότερη από την αντίστοιχη σε σύστημα διαλείποντος έργου (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017).

4.1.3.1 Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου:

Η προσρόφηση σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου λαμβάνουν χώρα σε ένα κλειστό σύστημα διεργασίας στο οποίο όλη η ποσότητα προσροφητικού υλικού έρχεται σε επαφή με το διάλυμα. Η ανάδευση παρέχεται με τους περιστρεφόμενους αναδευτήρες οι οποίοι εξασφαλίζουν την πλήρη ανάμειξη του προσροφητικού υλικού με το διάλυμα, έτσι ώστε να διαβραχούν όλα τα ενεργά κέντρα του υλικού. Οι διεργασίες αυτές συνήθως εμφανίζουν υψηλούς δείκτες απόδοσης όπως επίσης αποτελούν μη καταστρεπτικές μεθόδους για τα προσροφητικά υλικά. Είναι ιδιαίτερα οικονομικές και βιώσιμες εάν χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά και η αναγέννησή τους είναι εφικτή ακόμη και σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και pH (Nguyen, Loganathan, Kandasamy, Naidu, & Vigneswaran, 2018). Αυτό το σύστημα της προσρόφησης, χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανίες οι οποίες επιθυμούν να μειώσουν ή να εξαλείψουν χημικούς κίνδυνους σε νερό το οποίο αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται σταδιακά, αλλά και για τον καθαρισμό λυμάτων (Arafat, Samad, & Others, 2015). Στην παρούσα ΔΕ χρησιμοποιείται αυτό το είδος συστήματος προσρόφησης για την πραγματοποίηση της μελέτης προσρόφησης καινοτόμων και συμβατικών προσροφητικών μέσων.

4.1.3.2 Αντιδραστήρες ημιδιαλείποντος έργου:

Οι αντιδραστήρες ημιδιαλείποντος έργου προσεγγίζουν τους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης όταν πρόκειται για τη διεργασία της προσρόφησης. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται η ίδια ακριβώς διαδικασία κατά την ανάμειξη και την επαφή των προσροφητικών υλικών με το διάλυμα του μολυντή. Όμως, η απομάκρυνση του όγκου του διαλύματος πραγματοποιείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα ενώ αποτρέπεται η οποιαδήποτε απομάκρυνση του προσροφητικού υλικού. Τέλος, το διάλυμα αναπληρώνεται όταν ξεπεράσει κάποια όρια στάθμης και πραγματοποιείται η ίδια διεργασία προσρόφησης με το ίδιο προσροφητικό υλικό (Paredes, González, Torres, & Carriazo, 2021).

4.1.3.3 Αντιδραστήρες συνεχούς έργου:

4.1.3.3.1 Σταθεροποιημένη κλίνη:

Ο σχεδιασμός σταθεροποιημένης κλίνης απαιτεί όλους τους παράγοντες σχεδιασμού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης αλλά και πολλές άλλες μεταβλητές σχεδιασμού. Σε αυτή τη διεργασία, το προσροφητικό υλικό είναι πακτωμένο σε μία στήλη στην οποία ρέει το διάλυμα κατά μήκος της στήλης. Οι γενικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης είναι η γεωμετρία της στήλης και ο χρόνος παραμονής του διαλύματος. Επιθυμητή είναι η επαφή όλων των ενεργών κέντρων με το επερχόμενο διάλυμα. Λόγω μη ιδανικής ροής όμως δεν επιτυγχάνεται η ισορροπία η οποία επιτυγχάνεται σε διεργασίες διαλείποντος έργου στις οποίες όλα τα ενεργά κέντρα του υλικού καθίστανται κορεσμένα. Στην παρούσα φάση, μελετώνται τα διακριτά όρια στρώσεων του προσροφητικού υλικού τα οποία καθίστανται κορεσμένα και η απόδοση

της προσρόφησης καθορίζεται από τη ζώνη μεταφοράς της μάζας και τη ζώνη της προσρόφησης. Όταν πρόκειται για την προσρόφηση συγκεκριμένου μολυντή, η στήλη χωρίζεται σε τρεις ζώνες. Η πρώτη ζώνη αποτελεί τη νεκρή ζώνη πριν την έναρξη προσρόφησης. Σε αυτή τη ζώνη, το προσροφητικό υλικό είναι κορεσμένο από την αρχή λειτουργίας της στήλης λόγω του ότι αποτελεί τα πρώτα ενεργά κέντρα που έρχονται σε επαφή με όλο τον όγκο διαλύματος. Η ζώνη αυτή μεγαλώνει συνεχώς με την πάροδο του χρόνου. Στη δεύτερη ζώνη πραγματοποιείται η κατάληψη των κενών θέσεων των ενεργών κέντρων από τα μόρια του μολυντή. Μένει πρακτικά αμετάβλητη συναρτήσει του χρόνου. Η τρίτη ζώνη αποτελεί τον όγκο του κατανεμημένου προσροφητικού υλικού στο οποίο όλες οι θέσεις των ενεργών κέντρων είναι κενές και διαθέσιμες. Αυτή η ζώνη μειώνεται συναρτήσει του χρόνου. Η ταχύτητα μεταβολής της πρώτης ζώνης και της τρίτης, εξαρτώνται από την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Σε ένα ισχυρό προσροφητικό υλικό, υπερισχύει η τρίτη ζώνη για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Όταν πλέον εξαντληθεί η τρίτη ζώνη, η δεύτερη ζώνη αρχίζει να εκμηδενίζεται και να επικρατεί η πρώτη ζώνη σε όλο το μήκος της κλίνης. Τότε είναι αναγκαίο το προσροφητικό υλικό να αντικατασταθεί εκ νέου (Worch, 2012).

4.1.3.3.2 Ρευστοστερεά κλίνη:

Η ρευστοστερεά κλίνη λειτουργεί με τον ίδιο μηχανισμό όπως η σταθεροποιημένη κλίνη. Η διαφορά της υπόκειται στο γεγονός ότι το προσροφητικό υλικό δεν είναι πακτωμένο σε συγκεκριμένες θέσεις της κλίνης αλλά αιωρείται σε όλο της τον όγκο. Η αιώρηση των σωματιδίων πραγματοποιείται με χρήση της εξωτερικής κινητικής ενέργειας μέσω παροχής αέριας ή υγρής φάσης. Σκοπός της αιώρησης είναι να έρχονται όλα τα ενεργά κέντρα του υλικού σε επαφή με το διάλυμα έτσι ώστε να υπάρχει μία ομοιόμορφη κατανομή της κάλυψης των θέσεων των ενεργών κέντρων με ταυτόχρονο τον πλήρη καθαρισμό του διαλύματος. Προτιμάται ιδιαίτερα για λεπτόκοκκα υλικά έτσι ώστε να αυξάνεται η επιφάνεια προσρόφησης και να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση (Bello, Abdul Raman, & Purushothaman, 2017).

4.1.3.3.3 Κινούμενη κλίνη:

Η προσρόφηση σε κινούμενη κλίνη έχει κάποιες ιδιότητες σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης. Το προσροφητικό υλικό κινείται κατ' αντιρροή προς το διάλυμα. Έτσι, επιτυγχάνεται άμεση επαφή του προσροφητικού υλικού με το μολυντή οδηγώντας σε αποτελεσματική κάλυψη των ενεργών κέντρων. Η κινούμενη κλίνη δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας αντιρροής του προσροφητικού υλικού έτσι ώστε σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η προσρόφηση ποικίλων μολυντών, να ρυθμίζεται η προσρόφηση μολυντή σε συγκεκριμένα σημεία της στήλης. Τα συστήματα κινούμενης κλίνης εφαρμόζονται κυρίως σε περιπτώσεις στις οποίες υπάρχει πληθώρα μολυντών, υψηλή διαθεσιμότητα του προσροφητικού υλικού και η δυνατότητα αναγέννησής του (Patel, 2019).

4.1.3.4 Παράγοντες βελτιστοποίησης συστημάτων:

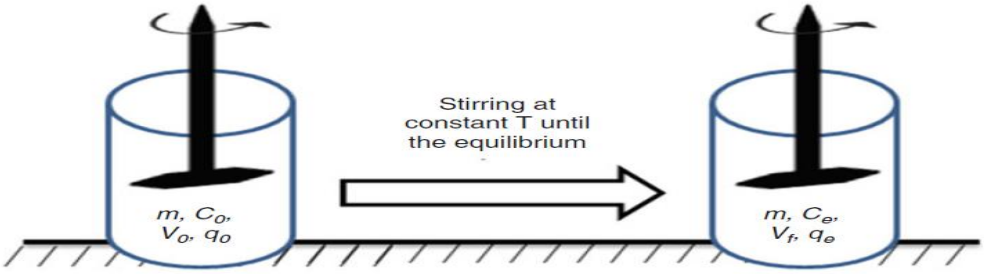
Η απόδοση της προσρόφησης είναι μία μη γραμμική συνάρτηση η οποία εμπεριέχει πολλούς παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες είτε μπορεί να είναι εξωτερικοί όπως θερμοκρασία, pH και πίεση, είτε να είναι εξαρτημένες μεταβλητές των χαρακτηριστικών του μολυντή, είτε να έχουν άμεση εξάρτηση με τα προσροφητικά υλικά. Η πειραματική βελτιστοποίηση των συνθηκών μπορεί να επιτευχθεί μέσω των πειραματικών σχεδιασμών και της στατιστικής ανάλυσης. Οι κλίνες συνεχούς λειτουργίας έχουν επιπρόσθετους παράγοντες μεταβλητότητας οι οποίοι σχετίζονται τόσο με τη γεωμετρία της κλίνης (κατανομή προσροφητικού υλικού, ρυθμός ροής ρευστού, συγκέντρωση προσροφητικού, μάζα προσροφητικού) όσο και με τους εξωτερικούς παράγοντες (θερμοκρασία, pH, πίεση, αερισμός) (Gabelman, 2017; Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017). Στόχος των σχεδιασμών προσρόφησης είναι να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση μεταφοράς μάζας και το λειτουργικό κόστος (Sze & McKay, 2012).

4.1.4 Προσρόφηση σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης:

Σε αυτό το σύστημα, όλα τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού έρχονται σε άμεση επαφή με το διάλυμα του μολυντή. Η προσρόφηση σε συστήματα διαλείποντος έργου πραγματοποιείται σε 4 στάδια (Aktar, 2021):

1. Μεταφορά μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.
2. Μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από την επιφάνεια στους πόρους του προσροφητικού υλικού.
3. Μεταφορά μάζας από τους πόρους στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού.
4. Διάχυση προς την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Aktar, 2021).

Η πιο κάτω εικόνα (Εικόνα 4) απεικονίζει μία σχηματική παράσταση συμβατικής προσρόφησης σε σύστημα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης.



Εικόνα 4: Σχηματική παράσταση συμβατικής διεργασίας προσρόφησης σε σύστημα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης (σε σταθερή θερμοκρασία και ρυθμό ανάδευσης μέχρι την ισορροπία) (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017)

Το ολικό ισοζύγιο μάζας της παραπάνω περιγραφόμενης διεργασίας σε ισοθερμοκρασιακές και ισοβαρείς συνθήκες υπό σταθερή ανάδευση μέχρι το χρόνο ισορροπίας περιγράφεται κάτωθι ως:

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em \text{ (Εξίσωση 1)}$$

Όπου C_0 (mg/L) η αρχική συγκέντρωση μολυντή στο διάλυμα, V_0 (L) ο αρχικός όγκος διαλύματος, q_0 (mg/g) η αρχική προσροφούμενη ποσότητα μολυντή (mg) ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (g), m (g) η μάζα προσροφητικού υλικού, C_e (mg/L) η συγκέντρωση μολυντή στο διάλυμα στην ισορροπία (μετά από άπειρο χρόνο εκτέλεσης διεργασίας), V_f (L) ο τελικός όγκος διαλύματος (στην ισορροπία) και q_e (mg/g) η προσροφούμενη ποσότητα μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στην ισορροπία. Αν το προσροφητικό υλικό είναι καινούργιο και διαθέτει όλα τα ενεργά κέντρα διαθέσιμα ($q_0 = 0$), τότε η $C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em$ (Εξίσωση 1 διαμορφώνεται ως εξής:

$$q_e = \frac{C_0V_0 - C_eV_f}{m} \text{ (Εξίσωση 2)}$$

Στην πλειοψηφία των πειραματικών (βιομηχανικών) προσροφήσεων ισορροπίας, η ποσότητα προσρόφησης του κυρίως όγκου του διαλύματος θεωρείται αμελητέα και θεωρώντας ότι ο όγκος ο οποίος καταλαμβάνει ο μολυντής στο διάλυμα θεωρείται επίσης αμελητέος, τότε σημαίνει πως ο όγκος διαλύματος παραμένει πρακτικά αμετάβλητος ($V_0 = V_f = V$ = σταθ.). Τότε η$q_e = \frac{C_0V_0 - C_eV_f}{m}$ (Εξίσωση 2 τροποποιείται ως εξής:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \text{ (Εξίσωση 3)}$$

Η πιο πάνω διεργασία χρησιμεύει στην ανάλυση της προσροφητικής ικανότητας ενός υλικού σε εργαστηριακή κλίμακα, όπως επίσης και τη μελέτη κάποιων παραγόντων προσρόφησης όπως θερμοκρασία, pH, μάζα προσροφητικού, αρχική συγκέντρωση χρωστικής, ταχύτητα ανάδευσης και δοκιμή πολλαπλών μολυντών. Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία, φτάνοντας σε υψηλά επίπεδα απόδοσης, σε βιομηχανική κλίμακα, αν δεν απαιτούνται υπέρογκα ποσά του όγκου διαλύματος του μολυντή (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017).

4.1.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση προσρόφησης:

Σε συστήματα προσρόφησης στερεού-υγρού, είναι απαραίτητη η εκτίμηση θερμοδυναμικών παραμέτρων. Το βασικό μοντέλο το οποίο μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για τη θερμοδυναμική αντίδραση της διεργασίας είναι το μοντέλο Van't Hoff. Ωστόσο από το μοντέλο Arrhenius μπορούν να εκτιμηθούν πρόσθετοι παράγοντες οι οποίοι να προσδώσουν τον τύπο της προσρόφησης. Από το πρώτο μοντέλο, μπορεί να εκτιμηθεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0), η πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας (ΔH^0) και η πρότυπη μεταβολή εντροπίας (ΔS^0). Από το δεύτερο μοντέλο αντίστοιχα, μπορεί να εκτιμηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), ο ρυθμός κινητικής κατά Arrhenius (k) και ο προεκθετικός παράγοντας (A) (Kekes & Others, 2020).

Από αυτούς τους παράγοντες, μπορούν να προκύψουν ποικίλα συμπεράσματα για το μηχανισμό και τη φύση της προσρόφησης. Από τη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs μπορεί να ανακαλυφθεί αν η αντίδραση είναι αυθόρμητη και κατά πόσον ευνοείται, από την πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη και τέλος, από τη μεταβολή εντροπίας μπορεί να ανακαλυφθεί η αταξία του συνολικού συστήματος μεταξύ της διεπιφάνειας στερεού-υγρού. Ακόμη, είναι δυνατή η λήψη πληροφοριών, όπως προαναφέρθηκε, σχετικά με τη φύση της προσρόφησης (φυσιορόφηση-χημειορόφηση) μέσω της ενέργειας ενεργοποίησης αλλά και της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κινητική μελέτη (Dawodu & Akpomie, 2016).

Μία προσρόφηση στερεού-υγρού μπορεί να περιγραφεί από την πιο κάτω σχέση:

$$\Delta G = \mu_{s-l} - \mu_l \text{ (Εξίσωση 4)}$$

Όπου μ_{s-l} το χημικό δυναμικό διεπαφής στερεού υγρού και μ_l το χημικό δυναμικό υγρής φάσης. Στην ισορροπία αυτά τα δύο δυναμικά είναι ίσα γεγονός που υποδηλώνει ότι η μεταβολή ενέργειας Gibbs είναι μηδενική και περιγράφεται πιο κάτω:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_e = 0 \text{ (Εξίσωση 5)}$$

Όπου R η παγκόσμια σταθερά αερίων, T η θερμοκρασία του διαλύτη σε όλο τον όγκο του συστήματος και K_e η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας. Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017):

$$K_e = \frac{\textit{Δραστικότητα μη κενών θέσεων}}{(\textit{Δραστηκότητα κενών θέσεων})(\textit{δραστηριότητα προσροφητικού στο διάλυμα})} = \frac{q_e}{C_e}$$

(Εξίσωση 6)

4.1.6 Ισόθερμες προσρόφησης:

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται κυρίως για την επεξήγηση της συμπεριφοράς των προσροφητικών υλικών σε διάφορες θερμοκρασίες. Για την κατασκευή μίας ισόθερμης προσρόφησης, πραγματοποιείται μία σειρά πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία στην οποία μεταβάλλεται ένας εξωτερικός παράγοντας (μάζα προσροφητικού υλικού ή pH ή αρχική

συγκέντρωση χρωστικής). Συνήθως χρησιμοποιείται η αρχική συγκέντρωση χρωστικής ως παράγοντας μεταβλητότητας για προσροφητικά υλικά τα οποία εμφανίζουν χαμηλή προσροφητική ικανότητα ως προς το μελετώμενο μολυντή και η μάζα προσροφητικού υλικού αντίστοιχα σε περιπτώσεις στις οποίες τα προσροφητικά υλικά εμφανίζουν υψηλή προσροφητική ικανότητα. Για την ευρεία μελέτη και κατανόηση αυτών των ισόθερμων, έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα θεωρητικών και εμπειρικών μοντέλων. Κάθε μοντέλο ανταποκρίνεται ικανοποιητικά σε κάποιο μηχανισμό ή σε κάποιο συνδυασμό μηχανισμών. Τα μοντέλα τα οποία αποτελούν τη βάση και πολλών ημιεμπειρικών μοντέλων, είναι το μοντέλο Langmuir και Freundlich (Kekes, Kolliopoulos, & Tzia, 2021).

4.1.6.1 Μοντέλο Langmuir:

Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει τη μονοστρωματική κάλυψη ενεργών κέντρων της επιφάνειας του προσροφητικού από τα μόρια της χρωστικής. Οι θέσεις των ενεργών κέντρων θεωρούνται ισοδύναμες ενεργειακά και εμφανίζουν την ίδια δυναμική κορεσμού. Όταν επέλθει η ισορροπία και καλυφθούν πλήρως οι θέσεις, τότε φτάνουν στην κατάσταση κορεσμού στην οποία τα ενεργά κέντρα καθίστανται πλήρως ανενεργά. Η μονοστρωματική κάλυψη του μοντέλου Langmuir περιγράφεται με τη παρακάτω μαθηματική σχέση:

$$q_e = \frac{q_m K_e C_e}{1+K_e C_e} \text{ (Εξίσωση 7)}$$

Με γραμμικοποίηση διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_e C_e}\right) + \frac{1}{q_m} \text{ (Εξίσωση 8)}$$

Όπου q_m (mg/g) η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού, K_e (L/mg) η σταθερά Langmuir η οποία εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του προσροφητικού με την προσροφούμενη ουσία (Azlan & others, 2009).

Από το μοντέλο Langmuir μπορεί επίσης να προσδιοριστεί ο αδιάστατος παράγοντας R_L ($0 \leq R_L \leq 1$) ο οποίος εκφράζει το μέγεθος αντιστρεπτότητας της αντίδρασης. Όσο πλησιάζει τη μονάδα τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντιστρεπτότητα προσρόφησης της χρωστικής, δηλαδή προσεγγίζει το μηχανισμό της φυσιορόφησης (Kumar & others, 2016). Δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_e C_0)} \text{ (Εξίσωση 9)}$$

4.1.6.2 Μοντέλο Freundlich:

Περιγράφει την πολυστρωματική προσρόφηση, δηλαδή την κάλυψη ενεργών κέντρων από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού προς το γεωμετρικό του κέντρο (αν θεωρηθεί ως κόκκος σφαιρικού σχήματος). Ένα φαινόμενο το οποίο περιγράφει το μοντέλο αυτό, είναι η έντονη αύξηση προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με την αύξηση του μολυντή στο διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι τα κορεσμένα ενεργά κέντρα δεν καθίστανται πλήρως ανενεργά αλλά διεγείρονται για την περαιτέρω προσρόφηση με αλλαγή των συνθηκών. Τα ενεργά κέντρα δεν εμφανίζουν ισοδύναμη ενεργειακή στάθμη αλλά όσο πλησιάζουν το γεωμετρικό κέντρο, τόσο μειώνεται η ενέργεια αυτή (Cheung, 2009). Περιγράφεται από την κάτωθι εξίσωση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{ (Εξίσωση 10)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (Εξίσωση 11)}$$

Όπου K_F [(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$] η εμπειρική σταθερά Freundlich η οποία σχετίζεται με τη δυνατότητα της προσρόφησης μίας περιοχής κατανομής των διαφόρων ενεργειακών θέσεων των ενεργών κέντρων και εν κατακλείδι με τη μέγιστη ικανότητα της προσρόφησης στις παρούσες πειραματικές συνθήκες, και n η σταθερά η οποία φανερώνει τη δυνατότητα της πολυστρωματικής κάλυψης. Η σταθερά n λαμβάνει τιμές από 1 μέχρι 10. Όσο μικρότερη είναι η σταθερά, τόσο μεγαλύτερη είναι η πραγματοποίηση πολυστρωματικής κάλυψης. Σε περιπτώσεις που τείνει προς το 10, τότε υποδηλώνεται πως η προσρόφηση πραγματοποιείται μονοστρωματικά και περιγράφεται από το μοντέλο Langmuir. Αν η σταθερά K_F αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας τότε η προσρόφηση φανερώνει ενδόθερμο χαρακτήρα, ενώ αν παρατηρείται το αντίθετο, τότε υποδηλώνεται ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη (Lakshmi, 2014; Pietrelli & others, 2015).

4.1.6.3 Μοντέλο Temkin:

Μελετά ιδιαίτερα τις αλληλεπιδράσεις των μορίων του μολυντή με τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Προϋποθέτει ότι η ενεργειακή στάθμη των ενεργών κέντρων μειώνεται ανάλογα με την κατάληψη των κενών θέσεων. Αυτό οφείλεται στη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μολυντή-προσροφητικού υλικού, οι οποίες λαμβάνουν μέρος από την επιφάνεια μέχρι το γεωμετρικό κέντρο αυτού. Θεωρεί όμως, ότι οι ενέργειες δέσμευσης των μορίων είναι ισοδύναμες και έχουν όλες την ίδια αντιστρεπτότητα. Περιγράφεται από την πιο κάτω μαθηματική εξίσωση:

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(K_T C_e) \text{ (Εξίσωση 12)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln K_T + \frac{RT}{b}\ln C_e \text{ (Εξίσωση 13)}$$

Όπου K_T (L/g) η σταθερά Temkin η οποία εκφράζει τη ποσότητα δέσμευσης μορίων χρωστικής στην ισορροπία, b (kJ/mol) η σταθερά προκύπτουσας θερμότητας προσρόφησης η οποία φανερώνει την ενέργεια ενεργοποίησης και εν κατακλείδι το μηχανισμό της (φυσιορόφηση-χημειορόφηση). Μεγάλες τιμές b (60-800 kJ/mol) φανερώνουν χημειορόφηση, ενώ μικρές τιμές (5-40 kJ/mol) φανερώνουν φυσιορόφηση (Subramanyam & Ashutosh, 2012).

4.1.6.4 Μοντέλο Dubinin-Radushkevich:

Αυτή η ισόθερμη περιγράφει προσροφήσεις οι οποίες δεν ακολουθούν κανονικές κατανομές. Προσομοιάζει μοντέλο μικροπορώδους προσρόφησης στο οποίο ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση μορίων χρωστικής στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Αναφέρεται σε πολυστρωματική προσρόφηση η οποία βασίζεται στη θεωρία πλήρωσης του κενού όγκου του υλικού. Χρησιμοποιείται ευρέως στην προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεό. Με αυτό το μοντέλο περιγράφεται επίσης η μέθοδος επεξεργασίας για την αντιμετώπιση των χημικών κινδύνων νερού, η ιοντοανταλλαγή. Η μαθηματική εξίσωση δίνεται πιο κάτω:

$$q_e = q_m e^{(-b\varepsilon^2)} \text{ (Εξίσωση 14)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$\ln q_e = \ln q_m - b\varepsilon^2 \text{ (Εξίσωση 15)}$$

Και:

$$\varepsilon = RT\ln(1 + \frac{1}{C_e}) \text{ (Εξίσωση 16)}$$

Όπου b (mol^2/kJ^2) η σταθερά D-R η οποία χαρακτηρίζει τη εκλυόμενη θερμότητα της προσρόφησης. Από αυτή υπολογίζεται η ελεύθερη ενέργεια E (kJ/mol) μεταφοράς μορίων χρωστικής από τον κύριο

όγκο στου διαλύματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η μαθηματική σχέση δίνεται ως εξής:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2b}} \text{ (Εξίσωση 17)}$$

Για μικρές τιμές ελεύθερης ενέργειας (< 8 kJ/mol), η προσρόφηση απαρτίζεται από φυσιορόφηση και μεσαίες ή μεγάλες τιμές ελεύθερης ενέργειας (10-20 kJ/mol) από χημειορόφηση (Hu & Zang, 2019).

4.1.6.5 Μοντέλο Redlich-Peterson:

Το μοντέλο αυτό είναι εμπειρικό και συνδυάζει μηχανισμούς από τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός προσρόφησης πραγματοποιείται και μονοστρωματικά σε όλη την επιφάνεια του προσροφητικού αλλά και πολυστρωματικά προς όλα τα ενεργά κέντρα του γεωμετρικού του κέντρου. Δηλαδή συνδυάζει την πολυστρωματική προσρόφηση του μοντέλου Freundlich και την απενεργοποίηση των κορεσμένων ενεργών κέντρων της επιφάνειας του μοντέλου Langmuir. Είναι μη γραμμική εξίσωση τριών παραμέτρων και δίνεται από την εξής μαθηματική σχέση:

$$q_e = \frac{KC_e}{(1+AC_e^{\beta})} \text{ (Εξίσωση 18)}$$

Όπου K (L/g) η σταθερά Redlich-Peterson η οποία σχετίζεται με την ποσότητα του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα, A (L/mg) η αντίστοιχη σταθερά η οποία σχετίζεται με την ποσότητα μολυντή στο διάλυμα και β το μέτρο καθορισμού της πολυστρωματικότητας της προσρόφησης. Αν το β είναι ίσο με 1 τότε η πολυστρωματικότητα της προσρόφησης είναι μηδενική και το μοντέλο αυτό ταυτίζεται με το μοντέλο Langmuir (μονοστρωματική επιφανειακή προσρόφηση). Αν το β είναι ίσο με μηδέν τότε το μοντέλο ταυτίζεται με το νόμο ισόθερμης προσρόφησης Henry το οποίο απαρτίζεται από γραμμική προσρόφηση, δηλαδή η προσροφούμενη ποσότητα μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση μολυντή στην ισορροπία (Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila, 2017; Allen & Others, 2004).

4.1.6.6 Μοντέλο Toth:

Το μοντέλο Toth είναι μία εμπειρική προσέγγιση του μοντέλου Langmuir, το οποίο στοχεύει στο να μειώσει το σφάλμα ανάμεσα στη θεωρητική και πειραματική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Περιγράφει μία μονοστρωματική ετερογενής προσρόφηση του μολυντή σε ποικίλες συγκεντρώσεις προσροφητικού. Υιοθετεί την ακανόνιστη κατανομή της ενεργειακής στάθμης, ανάμεσα στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητικού. Τα περισσότερα ενεργά κέντρα, θεωρείται ότι εμφανίζουν χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από τη μέση τιμή την οποία θεωρεί το μοντέλο Langmuir. Δίνεται από την πιο κάτω μη γραμμική εξίσωση τριών παραμέτρων:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(K+C_e)^{\frac{1}{n}}} \text{ (Εξίσωση 19)}$$

Όπου K (mg/g) η σταθερά Toth η οποία αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μολυντή στο διάλυμα και n (mg/g) η σταθερά ετερογένειας συστήματος η οποία φανερώνει ότι το σύστημα είναι ετερογενές και η προσρόφηση πραγματοποιείται πολυστρωματικά αν δεν ισούται με μονάδα. Επίσης, αύξηση θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς K λόγω της ανεξάρτητης σχέσης θερμοκρασίας με τη σταθερά n (Al-Ghouti, Mohammad, & Dana Da'ana, 2020).

4.1.6.7 Μοντέλο Hill:

Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από το Hill για να περιγράψει την πρόσδεση μορίων μολυντή στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού σε ομοιογενή συστήματα. Υποθέτει τη συνεργιστική προσέγγιση της ικανότητας πρόσδεσης του προσροφητικού υλικού σε ένα συγκεκριμένο ενεργό

κέντρο της μακρομοριακής προσροφητικής επιφάνειας με τα διαφορετικά ενεργά κέντρα τα οποία ανήκουν στο ίδιο προσροφητικό υλικό αλλά σε διαφορετικές θέσεις. Το μοντέλο περιγράφεται μαθηματικά ως εξής:

$$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K + C_e^n} \text{ (Εξίσωση 20)}$$

Όπου K (mg/g) η σταθερά Hill η οποία εκφράζει την ικανότητα πρόσδεσης του προσροφητικού υλικού με τα μόρια του μολυντή και n (mg/g) η σταθερά ετερογένειας η οποία σε τιμές μεγαλύτερες του 1 εκφράζει απόκλιση από την ομοιογενή προσρόφηση (Farouq & Yousef, 2015).

4.1.6.8 Νέο μοντέλο (Shahbeig, Bagheri, & others, 2013):

Το μοντέλο αυτό αποτελεί ένα συνδυασμό μοντέλων ισόθερμης προσρόφησης Langmuir και Jovanovic με σκοπό την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων σε περιπτώσεις της φυσιορόφησης και της προσρόφησης ανιονικών χρωστικών. Το μοντέλο που προκύπτει περιγράφεται μαθηματικά ως εξής:

$$q_e = \frac{rC_e}{1 + C_e}\left[1 - e^{(-pC_e^z)}\right] \text{ (Εξίσωση 21)}$$

Όπου r (mg/g) η προσροφητική ικανότητα του υλικού, p $(L/mg)^z$ το μέτρο ετερογένειας και z το μέτρο πολυστρωματικότητας της προσρόφησης (Shahbeig, Bagheri, & others, 2013). Το μοντέλο αυτό είναι επίσης εμπειρικό, μη γραμμικό και περιγράφεται με τρεις παραμέτρους.

4.1.7 Κινητικές προσρόφησης:

Η ανάλυση κινητικών προσρόφησης πραγματοποιείται για την εύρεση του ρυθμού της απομάκρυνσης μολυντή σε διάλυμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Μέσω της κινητικής μελέτης μπορούν να διεξαχθούν ποικίλα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό, τη συμπεριφορά και τη μετατόπιση ισορροπίας της προσρόφησης έχοντας την ευκαιρία να μελετηθούν όλοι οι εξωτερικοί παράγοντες όπως η αρχική ποσότητα μολυντή, η μάζα προσροφητικού υλικού, η θερμοκρασία, το pH, ο ρυθμός ανάδευσης και η επίδραση άλλων μολυντών (ή αλάτων ή προσμίξεων). Γενική παρατήρηση είναι ότι η απομάκρυνση μολυντή συναρτήσει του χρόνου, ακολουθεί λογαριθμική πορεία. Δηλαδή σε αρχικούς χρόνους η απομάκρυνση είναι μεγάλη και μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την πάροδο του χρόνου. Όταν φθάσει στην ισορροπία η απομάκρυνση μηδενίζεται και παραμένει σταθερή. Μελετώνται ποικίλα μοντέλα κινητικής προσρόφησης με ιδιαίτερη έμφαση στα μοντέλα ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης και Elovich (López-Luna, Jaime, & Others, 2019; Yassine & Wafaa, 2019).

4.1.7.1 Ψευδοπρώτης Τάξης κινητική:

Η ψευδοπρώτης τάξης κινητική προσρόφησης στηρίζεται στο φαινόμενο της διάχυσης του μολυντή στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού. Όταν το σύστημα φτάσει σε ισορροπία, τότε επέρχεται και η δυναμική ισορροπία του συστήματος. Θεωρεί ότι όλες οι κατειλημμένες θέσεις των ενεργών κέντρων έχουν σχηματίσει ενεργοποιημένο σύμπλοκο μεταξύ του προσροφητικού και των μορίων του μολυντή. Η μαθηματική εξίσωση που την περιγράφει εμφανίζεται κάτωθι:

$$q_t = q_m(1 - e^{k_1 t}) \text{ (Εξίσωση 22)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$\ln(q_m - q_t) = \ln q_m - k_1 t \text{ (Εξίσωση 23)}$$

Όπου q_t (mg/g) η προσροφούμενη ποσότητα μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε χρόνο t (min), k1 (1/min) η σταθερά του ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης κινητικής (Brice & others, 2021).

4.1.7.2 Ψευδοδεύτερης Τάξης κινητική:

Η ψευδοδεύτερης τάξης κινητική εμφανίζει περίπου την ίδια φιλοσοφία με τη ψευδοπρώτης τάξης κινητική. Το αργό στάδιο αποτελείται η μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή η δημιουργία των νέων χημικών δεσμών για τις χημειοροφήσεις και η ανάπτυξη των ομοιοπολικών δεσμών ή των σθεναρών αλληλεπιδράσεων Van Der Waals για φυσιοροφήσεις, μεταξύ των προσροφημένων μορίων μολυντή και των ενεργών κέντρων του προσροφητικού υλικού. Η μαθηματική σχέση που την περιγράφει είναι η εξής:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_m^2}\right) + \left(\frac{t}{q_m}\right)} \text{ (Εξίσωση 24)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_m^2}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) t \text{ (Εξίσωση 25)}$$

Όπου k_2 (g/min/mg) η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (Şenol, Gürsoy, Şimşek, Özer, & Karakuş, 2020).

4.1.7.3 Κινητική Elovich:

Εκφράζει τη μείωση προσρόφησης ενός ετερογενούς συστήματος πάνω στην επιφάνεια λόγω της κάλυψης των ενεργών κέντρων. Θεωρεί συνεργιστική την προσρόφηση μεταξύ όλων των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του προσροφητικού. Περιγράφει γενικότερα, τη χημειορόφηση των μορίων μολυντή πάνω στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού τα οποία δεν έχουν την ίδια ενεργειακή στάθμη. Περιγράφεται με την εξής μαθηματική σχέση:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \text{ (Εξίσωση 26)}$$

Όπου α (mg/g/min) η σταθερά ρυθμού προσρόφησης στα αρχικά στάδια της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας, β (g/mg) παράμετρος του καθορισμού του βαθμού κάλυψης των ενεργών κέντρων και της ενεργειακής στάθμης (Guilherme, Vieira, & Pinto, 2012).

4.1.7.4 Ενδοσωματιδιακή διάχυση:

Ο μηχανισμός ο οποίος στηρίζεται σε αυτό το μοντέλο, υποδεικνύει τη διάχυση μορίων μολυντή στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού, σε πολλά στάδια. Ωστόσο η διάχυση στους πόρους ή η διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού να αποτελούν το ελέγχον στάδιο αυτής της κινητικής. Η εξίσωση περιγράφεται ως εξής:

$$q_t = k_d\sqrt{t} + I \text{ (Εξίσωση 27)}$$

Όπου k_d (mg/g/min^{0,5}) η σταθερά ρυθμού ενδοσωματιδιακής διάχυσης και I (mg/g) η σταθερά πάχους του οριακού στρώματος (Saeed, Naeem, Mahmood, Ahmad, & Others, 2021).

4.1.7.5 Κινητική Avrami:

Αυτή η κινητική εκφράζει το μοντέλο της θερμικής αποσύνθεσης και χρησιμοποιείται ευρέως για προσροφήσεις των αεριών από στερεή επιφάνεια αλλά και των μολυντών σε υγρή μορφή οι οποίοι απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για να εμφανίσουν καλύτερο προφίλ προσρόφησης. Περιγράφεται από την πιο κάτω μαθηματική σχέση:

$$q_t = q_m(1 - e^{(-k_{avr}t)^n}) \text{ (Εξίσωση 28)}$$

Με γραμμικοποίηση:

$$\ln(\ln(\frac{q_e}{q_e-q_t})) = n \ln k_{avr} + n \ln t$$ (Εξίσωση 29)

Όπου k_{avr} η κινητική σταθερά ρυθμού και n η τάξη της αντίδρασης της προσρόφησης (Gonçalves, Janaína, & Others, 2015).

4.1.7.6 Κινητική Bangham:

Η εξίσωση αυτού του κινητικού μοντέλου βασίζεται στην υπόθεση της διάχυσης μορίων μολυντή στους πόρους ως το ελέγχον στάδιο. Παρατίθεται πιο κάτω ως εξής:

$$\log\left(\frac{C_0}{C_0-q_t m}\right) = \log(\frac{k_0 m}{2{,}303\, V}) + a \log t$$ (Εξίσωση 30)

Όπου α (<1) και k_0 σταθερές Bangham οι οποίες προσδιορίζονται γραφικά (Yassine & Wafaa, 2019).

4.1.8 Αναγέννηση προσροφητικών υλικών:

Αν ένα προσροφητικό υλικό είναι ικανό να αναγεννηθεί τότε αποτελεί κατά πάσα πιθανότητα βιώσιμη επιλογή για μία βιομηχανία η οποία έχει να διαχειριστεί μεγάλους όγκους διαλυμάτων-αποβλήτων. Σημαντικός παράγοντας είναι και ο μηχανισμός προσρόφησης ο οποίος καθιστά το μέτρο αντιστρεπτότητας της διεργασίας. Συνήθως, αν πραγματοποιείται φυσιορόφηση, δεν απαιτούνται ακραίες συνθήκες για την εκρόφηση του μολυντή και αυτό μεταφράζεται σε εξοικονόμηση του λειτουργικού κόστους, κάτι που δεν παρατηρείται στην περίπτωση χημειορόφησης. Επίσης, σημαντικό για την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού είναι η ορθή ρύθμιση του pH, της θερμοκρασίας και του χρόνου λειτουργίας της διεργασίας της εκρόφησης (Gautam, Ravindra Kumar, & Others, 2014).

4.2 Μελετώμενα προσροφητικά υλικά

Τα προσροφητικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε συστήματα συνεχούς και διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης είναι κοκκώδη στερεά (ή σφαιρίδια) που έχουν πορώδη επιφάνεια στην οποία ευρίσκονται τα ενεργά κέντρα. Υπάρχουν ποικίλες κατηγορίες προσροφητικών υλικών. Παραδείγματα τέτοιων κατηγοριών είναι τα φυσικά υλικά (τρίχες ζώων, κλαδιά δέντρων, άνθρακας, φύλλα δέντρων, διοξείδιο του δημητρίου), τα επεξεργασμένα φυσικά υλικά (ενεργός άνθρακας, φυσικό υλικό σταυροδεμένο με οξείδιο μετάλλου όπως χιτοζάνη), τα συνθετικά υλικά (υβρίδια, ζεόλιθοι, οξείδια μετάλλων, αλκάλια) και βιοπροσροφητικά υλικά (χιτοζάνη, οστά ζώων) (Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2019). Στην παρούσα ΔΕ χρησιμοποιήθηκαν προσροφητικά υλικά σχεδόν από όλες τις κατηγορίες. Πιο συγκεκριμένα, ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (επεξεργασμένο φυσικό υλικό) και χιτοζάνη σταυροδεμένη με διοξείδιο του δημητρίου (φυσικό υλικό το διοξείδιο του δημητρίου, βιοπροσροφητικό υλικό η χιτοζάνη και επεξεργασμένο φυσικό υλικό η χιτοζάνη σταυροδεμένη με το διοξείδιο του δημητρίου).

4.2.1 Ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας:

Η καρύδα είναι ένα φυτό με πολλαπλά οφέλη στην Ινδονησία. Αξιοποιείται σχεδόν ολόκληρη για τις διάφορες επεξεργασίες. Από τα αρχαία χρόνια οι καρύδες ωφελούσαν τις ημερήσιες ανάγκες διατροφής, γεωργίας και εμπορευμάτων, αφήνοντας ως απόβλητο το κέλυφός της (Eskak & Edi, 2015).

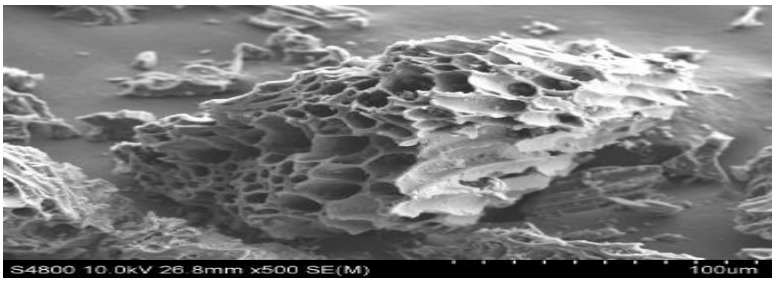
Τα τελευταία χρόνια, ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει πληθώρα εφαρμογών σε βιομηχανίες και σε καθημερινά προϊόντα. Η χημική μόλυνση του νερού όμως, αποτέλεσε γεγονός για την ευρεία χρήση του ενεργού άνθρακα σε βιομηχανίες, συγκεκριμένα, σε μονάδες καθαρισμού του νερού. Υλικά τα οποία μπορούν να αποτελέσουν τις πρώτες ύλες για τον ενεργό άνθρακα είναι οποιοδήποτε περιέχει άνθρακα, δηλαδή το ξύλο, οι φλοιοί δημητριακών και ρυζιών, τα κόκκαλα ζώων, το

κάρβουνο, η καρύδα, οι φλούδες φρούτων και πολλά άλλα. Η καρύδα αποτελείται από τις καλύτερες πηγές ενεργού άνθρακα λόγω του αυξημένου της πορώδους, την υψηλή υδατοδιαλυτότητά της, τη χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και την υψηλή της αντιδραστικότητα (Pambayun, Yulianto, Rachimoellah, & Putri, 2013).

Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα εξαρτάται κυρίως από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Ο ενεργοποιητής μπορεί να επεκτείνει την επιφάνεια του άνθρακα ανοίγοντας τους κλειστούς πόρους. Γεγονός που οδηγεί σε αυξημένο πορώδες και εν κατακλείδι σε αυξημένη προσροφητική ικανότητα. Ο άνθρακας από κέλυφος καρύδας αποτελείται από άμορφα σωματίδια, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μία σύνθετη διάταξη των ακανόνιστων σχημάτων διασυνδεδεμένων με πόρους ή μία περιοχή επιφάνειας η οποία αποτελείται από τους πόρους (Deng, Meigen, & Others, 2022).

Η ενεργοποίηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να είναι είτε χημική είτε φυσική. Η φυσική μέθοδος αποτελείται από πυρόλυση σε θερμοκρασίες 700-900 °C, ενώ χημικά γίνεται με προσθήκη ενώσεων-ενεργοποιητών όπως είναι τα ισχυρά ανόργανα οξέα. Καλή εφαρμογή έχει σε προσροφήσεις των μορίων τα οποία δεν είναι υπέρογκα σε μοριακό επίπεδο, λόγω του μικροπορώδους του σε μεγάλη επιφάνεια. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να φορτιστεί είτε θετικά είτε αρνητικά σε υδατικό διάλυμα. Ο αρνητικά φορτισμένος ενεργός άνθρακας είναι υδρόφιλος και μπορεί να αντιδράσει με ισχυρές βάσεις. Αντίστοιχα ο θετικά φορτισμένος είναι υδρόφοβος και αντιδρά με ισχυρά οξέα (Ahmad & Azam, 2019).

Ο ενεργός άνθρακας συνήθως χρησιμοποιείται στην ιατρική, για τη θεραπεία υπερβολικής λήψης μίας φαρμακευτικής ουσίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής για την προσρόφηση των τοξινών στο σώμα με αποτέλεσμα να βοηθά στην αποτοξίνωση των νεφρών. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση των λιπαρών ουσιών και των υπεροξειδίων μέσα στο στομάχι, προάγοντας την υγιή χώνευση. Τέλος, χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική για την προσρόφηση των οδοντικών μολυντών ώστε να επιτευχθεί λεύκανση, και σε καλλυντικά για τον καθαρισμό δέρματος (Huizen, 2021).



Εικόνα 5: Πορώδης παρουσίαση ενεργού άνθρακα στο SEM (Rajbhandari, Rinita, & Others, 1970)

4.2.2 Χιτοζάνη:

Η χιτοζάνη είναι ένα αποακετυλιωμένο βιοπολυμερές το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανίες τροφίμων λόγω του ότι είναι οικολογική. Προέρχεται από το κολλαγόνο των ιστών των θαλασσινών και των υδρόβιων οργανισμών. Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες καθορίζονται από το βαθμό ακετυλίωσης της χιτίνης, το μοριακό της βάρος και την κρυσταλλικότητά της (Vakili & Mohammadtaghi, 2018).

Η ακετυλίωση της χιτίνης πραγματοποιείται με χρήση καυστικού νατρίου (50 % v/v) στους 100 °C . Η διαδικασία αυτή προκαλεί τις ακετυλομάδες της χιτίνης να μετατρέπονται σε ελεύθερες αμίνες. Βέβαια, ο βαθμός ακετυλίωσης εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του καυστικού νατρίου και τη θερμοκρασία. Μελέτες έχουν δείξει ότι υψηλότερος βαθμός ακετυλίωσης οδηγεί σε

υψηλότερη προσροφητική ικανότητα της χιτοζάνης. Αυτό δικαιολογείται λόγω της πρωτονίωσης των αμινομάδων. Πλήρως αποακετυλιωμένη χιτοζάνη όμως μπορεί να υποβαθμιστεί λόγω αποπολυμερισμού (de Queiroz Antonino, Rayane, & Others, 2017).

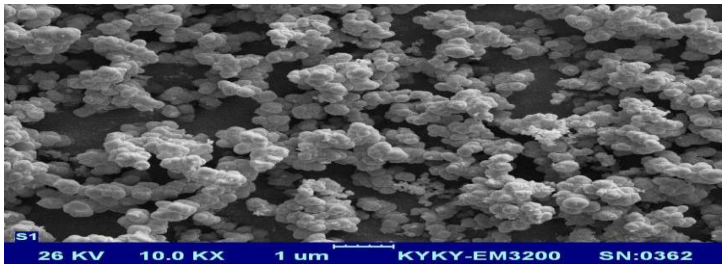
Η χιτίνη είναι το κύριο συστατικό των θαλασσινών. Πρόκειται για ένα βιοαποικοδομίσιμο οικολογικό πολυσακχαρίτη ο οποίος απομονώνεται με ειδική επεξεργασία. Υπάρχει σε μεγάλη διαθεσιμότητα στις βιομηχανίες τροφίμων οι οποίες επεξεργάζονται θαλασσινά βρώσιμα προϊόντα. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μεγάλη διαθεσιμότητα και τη χιτοζάνη, γι' αυτό και είναι πολύ πιο οικονομική στην αγορά σε σχέση με τα αντίστοιχα βιοπροσροφητικά προϊόντα (dos Anjos & Others, 2002).

Η χιτοζάνη έχει μελετηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια και έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι είναι άριστο προσροφητικό υλικό όταν πρόκειται για ιόντα μετάλλων και ανιοντικών χρωστικών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχει υψηλό ποσοστό αμινομάδων και υδροξειδίων τα οποία δημιουργούν αλληλεπιδράσεις με τα φορτισμένα μόρια του μολυντή. Η φυσική τροποποίησή της (αποακετυλίωση σε μικρό βαθμό) προκαλεί τη δυνατότητα επέκτασης της πολυμερικής της αλυσίδας μειώνοντας ταυτόχρονα την κρυσταλλικότητά της. Η χημική τροποποίησή της, αντίστοιχα, προκαλεί χημική σταθερότητα και μηχανική αντοχή η οποία αποσκοπεί στη διατήρηση του πορώδους της και εν τέλει της προσροφητικής της ικανότητας (Saini, Kumar, Choudhary, Nitesh, & Budhwar, 2017).

Η κατασκευή κόκκων χιτοζάνης πραγματοποιείται με ποικίλες μεθόδους. Πέρα από τη χημική και φυσική μέθοδο, αναπτύχθηκε και βιοτεχνολογική μέθοδος η οποία πραγματοποιεί αποακετυλίωση της χιτίνης ενζυμικά με σκοπό να ελαχιστοποιήσει τις επιπτώσεις της χημικής οδού και την υποβάθμιση από τη φυσική μέθοδο. Μπορεί να επιτευχθεί ακριβέστερος έλεγχος σχετικά με τη μελέτη των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος. Το αρνητικό της διεργασίας αυτής είναι ότι παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία σε εξωτερικούς παράγοντες και είναι δύσκολη η κλιμάκωσή της σε βιομηχανική κλίμακα (Hamer, και συν., 2015).

Για να καταστεί αποτελεσματικότερη για προσρόφηση, η χιτοζάνη πρέπει να υποστεί μία χημική κατεργασία. Η πιο διαδεδομένη είναι η σταυροσύνδεσή της με άλλα προσροφητικά υλικά. Αυτή η διεργασία την καθιστά πιο ανθεκτική σε ακραίες θερμοκρασίες και τιμές pH, στις οποίες η απλή χιτοζάνη θα καταστρεφόταν ή θα διαλυόταν. Σημαντικός παράγοντας επίσης, για την αποτελεσματικότητα του υλικού ως προσροφητικό, είναι η επιλογή του συνδέτη. Οι συνδέτες είναι οι ενώσεις οι οποίες δημιουργούν τους σταυροδεσμούς και οι πιο κοινές είναι η γλουταραλδεΰδη, η επιχλωρυδρίνη και το τριφωσφορικό νάτριο. Επίσης, τα καταβυθισμένα σωματίδια απαιτούν ξήρανση από το διάλυμα του συνδέτη. Η μέθοδος ξήρανσης είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διαμόρφωση του πορώδους και εν τέλει της τελικής προσροφητικής ικανότητας (Saheed, Da, & Suah, 2021; Vakili & Mohammadtaghi, 2018).

Η χιτοζάνη έχει εφαρμογές και στην καθημερινή χρήση από τους ανθρώπους. Καθίσταται ως συμπλήρωμα διατροφής για προσρόφηση λιπαρών οξέων και τριγλυκεριδίων με σκοπό τη μείωση της LDL χοληστερόλης, των τριγλυκεριδίων και της πίεσης του αίματος. Επίσης αποτελεί άριστο πηκτικό αίματος και χρησιμοποιείται ως συστατικό σε πηκτικά φάρμακα ή σε επιδέσμους οι οποίοι εφαρμόζονται πάνω σε ανοικτές πληγές (Deuchi, Kanauchi, Shizukuishi, & Kobayashi, 1995).



Εικόνα 6: Πορώδης παρουσίαση κόκκων χιτοζάνης στο SEM (Rostami, Elham, & Others, 2013)

4.2.3 Διοξείδιο του δημητρίου:

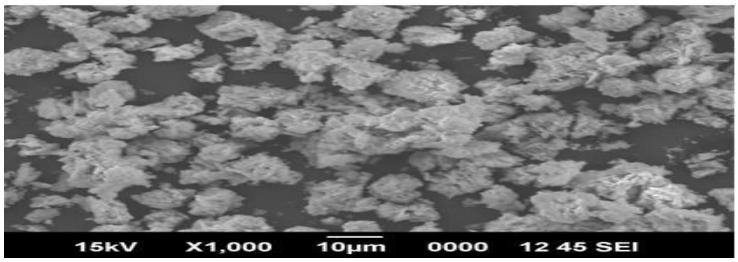
Το διοξείδιο του δημητρίου είναι ένα οξείδιο μετάλλου το οποίο κατατάσσεται στις σπάνιες γαίες. Βρίσκεται σε αφθονία στα πετρώματα και βράχους θαλασσών. Το δημήτριο συναντάται σε τρισθενή και τετρασθενή μορφή. Τα διοξείδια και τρισθενούς και τετρασθενούς δημητρίου εμφανίζουν κενές θέσεις. Οι κενές θέσεις, ιδιαίτερα σε περίπτωση του τετρασθενούς δημητρίου, το καθιστούν ιδιαίτερα αντιδραστικό και αυτό οδηγεί σε ευρεία χρήση από τις βιομηχανίες ως καταλύτη, ως προσροφητικό υλικό και ως αντιδραστήριο για αντιδράσεις προσδιορισμού (Ju, Šmíd, Johánek, & Others, 2021).

Το διοξείδιο του δημητρίου εμφανίζει μειωμένη διαλυτότητα σε όξινο περιβάλλον. Το πορώδες του και τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά έχουν αποδείξει ότι είναι κατάλληλο για την απομάκρυνση τεχνητών χρωστικών από το νερό. Επίσης, έχει φωτοκαταλυτική δράση και αλληλεπιδρά με βιολογικά μόρια όπως το ATP και το DNA και πολλές εφαρμογές στη νανοϊατρική (Asati, Santra, Kaittanis, Nath, & Perez, 2009).

Μπορεί να συντεθεί με ποικίλες μεθόδους. Κάποια παραδείγματα είναι η ομοιογενής υδρόλυση παρουσία επιφανειοδραστικών, η υποστηριζόμενη ανάδευση μικροκυμάτων, η υδροθερμική σύνθεση και η συμβατική καθίζηση. Όλες οι μέθοδοι έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία για τη σύνθεση νανοδομημένων διοξειδίων του δημητρίου (Renuka, Praveen, & Aniz, 2013; Mercadelli, Ghetti, Sanson, Bonelli, & Albonetti, 2013; Cabral, και συν., 2014).

Είναι γνωστό, πως η θερμοκρασία κατά την πυρόλυση του οξειδίου του δημητρίου παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητά του ανάλογα με το σκοπό χρήσης του. Επηρεάζεται άμεσα η παρουσία ενεργών κέντρων στην επιφάνειά του, η κρυσταλλικότητά του και άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Suresh, Ponnuswamy, & Mariappan, 2013).

Ο συνδυασμός του με άλλες ενώσεις, έχει τη δυνατότητα σύνθεσης των καινοτόμων προσροφητικών υλικών. Η σύνθεση αυτή λειτουργεί συνεργιστικά καθιστώντας το ακόμη αποτελεσματικότερο.



Εικόνα 7: Πορώδης παρουσίαση σκόνης διοξειδίου του δημητρίου στο SEM (Kumar, Selvarajan, & Balasubramanian, 2010)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σκοπός

Η χρήση και κατανάλωση νερού συναντιέται παντού στη φύση, για τις δραστηριότητες όλων των ζωντανών οργανισμών. Το νερό προσβάλλεται εύκολα από μολυντές ενώ αποτελεί και το συστατικό ανάπτυξης υδρόφιλων μικροοργανισμών οι οποίοι αποτελούν κίνδυνο για την υγεία. Η κάθε διεργασία καθαρισμού του νερού πρέπει να επιλέγεται και να εφαρμόζεται με ακρίβεια. Η προσρόφηση είναι μία μέθοδος η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον, δεν υποβαθμίζει ποιοτικά το νερό και παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με άλλες μεθόδους εξάλειψης χημικών κινδύνων όπως, η υψηλή αποτελεσματικότητα σε περίπτωση που επιλεγεί το κατάλληλο προσροφητικό υλικό, το χαμηλό κόστος σε διεργασίες συνεχούς ή διαλείποντος έργου και η ικανότητα αναγέννησης του προσροφητικού υλικού.

Στην παρούσα ΔΕ ερευνάται ως βασικότερος σκοπός, η απομάκρυνση χρωστικών ουσιών οι οποίες είναι πλήρως διαλυτές στο νερό (Καρμίνη (E120), Ταρτραζίνη (E102)). Η διεργασία της προσρόφησης των προαναφερθεισών χρωστικών πραγματοποιείται με ένα καινοτόμο προσροφητικό υλικό το οποίο αποτελείται από χιτοζάνη δια-συνδεδεμένη με διοξείδιο του δημητρίου μέσω σταυροδεσμών και ένα συμβατικό, το οποίο αποτελείται από ενεργό άνθρακα κελύφους καρύδας. Κύριοι εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία είναι η τιμή αρχικού pH, η μάζα (ποσότητα) προσροφητικού υλικού, η αρχική συγκέντρωση μολυντή και η θερμοκρασία. Επίσης, η κινητική της διεργασίας με ένα μεταβαλλόμενο παράγοντα για κάθε πείραμα, η θερμοδυναμική ανάλυση, οι ισόθερμες ρόφησης για διαφορετικές θερμοκρασίες με μεταβαλλόμενο παράγοντα την αρχική συγκέντρωση χρωστικής (μέγιστος παράγοντας μεταβλητότητας) και η αναγέννηση του ίδιου υλικού (σε 4 διαφορετικές πορείες σύνθεσης) σε σύστημα μίας ή δύο χρωστικών μολυντών, αποτελούν τον ειδικότερο σκοπό της ΔΕ.

Κατασκευάστηκαν δύο προσροφητικά (κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου) το ένα με συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη, και το άλλο με συνδέτη επιχλωρυδρίνη. Καθένα από τα δύο υλικά με διαφορετικό συνδέτη, ξηράνθηκε είτε με κατάψυξη υπό κενό (freeze drying) με 5 ημέρες χρόνο παραμονής ή με συμβατική ξήρανση σε 60 °C με 24 h χρόνο παραμονής, αντίστοιχα.

Με σκοπό τη διερεύνηση των κινητικών και των ισόθερμων, τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν σε διάφορα μοντέλα. Επιπρόσθετα, η προσαρμογή σε εμπειρικά μοντέλα (τριών παραμέτρων) τα οποία συνδυάζουν δύο ή περισσότερα βασικά μοντέλα (2 παραμέτρων), δίνει τη δυνατότητα διερεύνησης του συνδυασμού φαινομένων.

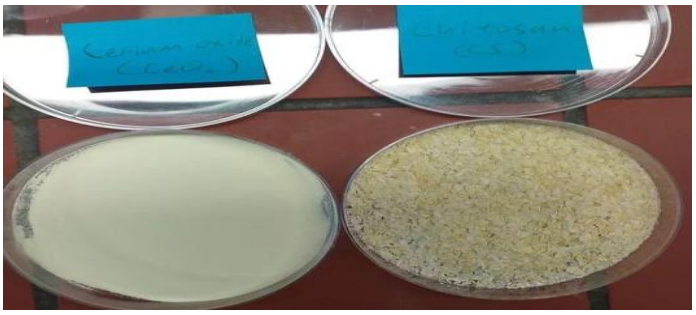
Ο γενικότερος σκοπός της ΔΕ επικεντρώνεται στην εύρεση καινοτόμων προσροφητικών υλικών, φθηνότερων των συμβατικών, και στις συνθήκες που πρέπει να εστιάσει μία βιομηχανία που πρόκειται να εφαρμόσει τη διεργασία της προσρόφησης. Τα πειράματα της παρούσας ΔΕ διεξήχθησαν στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

5.2 Υλικά-Αντιδραστήρια-Πρώτες ύλες

5.2.1 Υλικά για παρασκευή προσροφητικών μέσων:

1. Υδατικό διάλυμα γλουταραλδεΰδης 50 % w/v καθαρότητας (Fisher Chemical, New Hampshire, USA).
2. Διάλυμα επιχλωρυδρίνης 99 % w/v καθαρότητας (Acros Organics, New Jersey, USA).

3. Κόκκοι χιτοζάνης με 75 % βαθμό ακετυλίωσης, 99 % καθαρότητα και 1:1 (w/v) διαλυτότητα σε καθαρό οξικό οξύ (Sigma Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO).
4. Σκόνη διοξειδίου του δημητρίου με 99 % καθαρότητα (Acros Organics, New Jersey, USA).



Εικόνα 8: Σκόνη διοξειδίου του δημητρίου (αριστερά) και κόκκοι χιτοζάνης (δεξιά) μέσα σε τρυβλία

5. Οξικό οξύ αναλυτικής καθαρότητας (Sigma Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO).
6. Καυστικό νάτριο 0,5 mol/L (N/2) (Carlo Erba reagents, Deutschland, ENVAIR).

5.2.2 Χρωστικές-Μολυντές:

1. Καρμίνη (E120) κόκκινη σκόνη > 90 % καθαρότητας (Interlab Distribuidora De Produtos Cientificos LTDA, Vila Campestre, Sao Paolo).
2. Ταρτραζίνη (E102) κίτρινη σκόνη > 85 % καθαρότητας (Sigma Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO).

Εικόνα 9: Καρμίνη (αριστερά) και Ταρτραζίνη (δεξιά) σε τρυβλία

5.2.3 Διαλύματα ρύθμισης pH:

1. Καυστικό νάτριο 0,5 mol/L (N/2) (Carlo Erba reagents, Deutschland, ENVAIR).
2. Υδροχλωρικό οξύ 37 % v/v καθαρότητας (Fisher Chemical, New Hampshire, USA).

5.2.4 Τελικά προσροφητικά υλικά:

1. Χιτοζάνη/Διοξείδιο του δημητρίου σε κόκκους με σταυροδεσμούς γλουταραλδεΰδης (ή επιχλωρυδρίνης) αποξηραμένη με λυοφιλίωση (ή συμβατική ξήρανση) (εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ).
2. Ενεργός άνθρακας σε σκόνη, από κέλυφος καρύδας, με νόμιμη χρήση ως συμπλήρωμα διατροφής ((Prozis & milhão, 2022), Maia, Portugal).

Εικόνα 10: Τελικά προσροφητικά υλικά μέσα σε τρυβλία- κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη αποξηραμένη με λυοφιλίωση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη αποξηραμένη με συμβατική ξήρανση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη αποξηραμένη με λυοφιλίωση, κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη αποξηραμένη με συμβατική ξήρανση, σκόνη ενεργού άνθρακα (με σειρά αναφοράς από αριστερά προς δεξιά)

5.3 Συσκευές για τη διεξαγωγή πειραματικής διαδικασίας

I. Φασματοφωτόμετρο (HITACHI U-2900, High Technologies Corporation, 2009).

Εικόνα 11: Φασματοφωτόμετρο HITACHI U-2900, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

II. Ανακινούμενο λουτρό (KOTTERMANN).

Εικόνα 12: Ανακινούμενο λουτρό KOTTERMANN, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

III. Μηχανικός αναδευτήρας μεγάλης ταχύτητας ανάδευσης.
IV. Μαγνητικός αναδευτήρας διαλύματος ήπιας ανάδευσης με ρύθμιση θερμοκρασίας.

Εικόνα 13: Μαγνητικός αναδευτήρας ήπιας ανάδευσης με ρύθμιση θερμοκρασίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

V. Φούρνος ξήρανσης.
VI. Φούρνος ξήρανσης υπό κατάψυξη.
VII. Καταψύκτης.

VIII. Ηλεκτρικός μύλος άλεσης.
IX. Ψηφιακός ζυγός με ακρίβεια 5 δεκαδικών της τάξης των γραμμαρίων.
X. Ψηφιακό πεχάμετρο (WTW 82362 Weilheim pH 3310, 1,5 V).
XI. Ψηφιακό θερμόμετρο.
XII. Συσκευή διήθησης υπό κενό με τα απαραίτητα εξαρτήματα.
XIII. Βασικός εργαστηριακός εξοπλισμός.

5.4 Παρασκευή προσροφητικών υλικών

5.4.1 Παρασκευή κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας γλουταραλδεΰδη:

Για την παρασκευή κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, 4 g χιτοζάνης διαλύονται σε 400 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 1 % v/v σε οξικό οξύ χρησιμοποιώντας έντονη μηχανική ανάδευση για 2 h. Έπειτα, το διάλυμα αναδεύεται για 24 h, σε ήπια ανάδευση, και στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 4 g διοξειδίου του δημητρίου. Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται σε έντονη μηχανική ανάδευση για 2 h ούτως ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές μίγμα. Στο μίγμα προστίθενται στάγδην 40 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 2,5 % v/v σε γλουταραλδεΰδη με τη χρήση σύριγγας, γεγονός που οδηγεί στην καταβύθιση του προσροφητικού υλικού (Kekes & Tzia, 2020).

Το διάλυμα αφήνεται σε ήπια ανάδευση για 24 h, ούτως ώστε να εξασφαλιστεί η δημιουργία των σταυροειδών δεσμών (δια-δεσμών). Ακολούθως, πραγματοποιείται η έκπλυση του καταβυθισμένου προσροφητικού υλικού για τρεις φορές χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας γλουταραλδεΰδης και διηθείται υπό κενό. Τέλος, πραγματοποιείται η ξήρανση του προσροφητικού υλικού με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης με 5 ημέρες χρόνο παραμονής, και η άλεσή του για να επιτευχθεί ένα σταθερό μέγεθος σε όλους τους κόκκους (Kekes & Tzia, 2020). Στην περίπτωση παρασκευής κόκκων χιτοζάνης με συμβατική ξήρανση, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με μόνη διαφοροποίηση ότι η ξήρανση να γίνεται σε φούρνο ατμοσφαιρικής πίεσης, θερμοκρασίας 50-60 °C, με χρόνο παραμονής τις 24 h (Vakili & Mohammadtaghi, 2018).

Εικόνα 14: Προσθήκη στάγδην του συνδέτη στο διάλυμα χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, 24 h ανάδευση, πλύση, διήθηση και ξήρανση σε σχηματική αναπαράσταση (Kekes & Tzia, 2020)

5.4.2 Παρασκευή κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας επιχλωρυδρίνη:

Ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία, όπως στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η γλουταραλδεΰδη ως συνδέτης, μέχρι το στάδιο προσθήκης διοξειδίου του δημητρίου. Απαραίτητη, όμως, είναι η αποκατάσταση του ουδέτερου pH, έτσι ώστε να μπορεί η επιχλωρυδρίνη να δημιουργήσει σταυροδεσμούς. Για την εξάλειψη του όξινου χαρακτήρα του διαλύματος προστίθενται 5 mL διαλύματος καυστικού νατρίου 0,5 mol/L. Εν συνεχεία, στο μίγμα προστίθενται στάγδην 40 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 16 % v/v σε επιχλωρυδρίνη με τη χρήση

σύριγγας, γεγονός που οδηγεί στην καταβύθιση του προσροφητικού υλικού (Kekes & Tzia, 2020; Zhu & Tianyi, 2017).

Η καταβύθιση, η έκπλυση και η παραλαβή του υλικού σε ομοιόμορφους κόκκους, γίνεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως στην περίπτωση της παραλαβής κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη.

Εικόνα 15: Διάλυμα χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου υπό ήπια ανάδευση μετά από στάγδην προσθήκη συνδέτη

5.5 Πειραματική Διαδικασία-Μέθοδοι προσδιορισμού

5.5.1 Προσρόφηση μολυντή σε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης:

Για την ορθή διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιείται μία σειρά από πειραματικές διαδικασίες οι οποίες απαιτούν λεπτομερή χειρισμό. Αρχικά ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα χρωστικής στο ψηφιακό ζυγό και μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως. Με τη βοήθεια σιφωνίου, μεταφέρεται ο κατάλληλος όγκος απιονισμένου νερού στο δοχείο και το μίγμα υποβάλλεται σε ήπια ανάδευση. Εν συνεχεία, ρυθμίζονται όλοι οι μελετώμενοι παράγοντες όπως θερμοκρασία και pH. Όταν η τιμή ένδειξης θερμομέτρου ή πεχαμέτρου είναι η επιθυμητή, τότε ζυγίζεται η μάζα του προσροφητικού υλικού και διαχέεται όλη μέσα στο διάλυμα. Αναλόγως με το σχεδιασμό, είτε πρόκειται για πείραμα μελέτης ισορροπίας, είτε για πείραμα κινητικής, λαμβάνεται δείγμα σε καθορισμένο χρόνο με τη χρήση σύριγγας και εγχέεται μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα, αφού έχει προηγηθεί η τοποθέτηση φίλτρου το οποίο επιτρέπει την έξοδο μόνο σε σωματίδια μικρότερης διαμέτρου από 22 μm (Durapore PVDF membrane, Millipore) για απομάκρυνση των υπολειμμάτων του προσροφητικού υλικού και τυχόν ακαθαρσιών.

Στις πειραματικές μετρήσεις στις οποίες μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και η δημιουργία ισόθερμων ρόφησης, η ήπια ανάδευση πραγματοποιείται σε ανακινούμενο λουτρό το οποίο έχει τη δυνατότητα ρύθμισης ακριβούς θερμοκρασίας χωρίς διακυμάνσεις. Για κάθε σειρά μετρήσεων, η ταχύτητα ανάδευσης παραμένει σταθερή.

Για κάθε έγχυση χρησιμοποιείται διαφορετικό φίλτρο. Η επαναχρησιμοποίηση του φίλτρου μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στο τελικό εγχεόμενο διάλυμα. Επίσης, επιτυγχάνεται η λήψη του ίδιου όγκου διαλύματος μέσω της σύριγγας, έτσι ώστε να διαπερνά ο ίδιος όγκος από το φίλτρο, σε όλες τις μετρήσεις.

Στην περίπτωση μελέτης της κινητικής προσρόφησης, λαμβάνεται δείγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ως δείγμα σε μηδενικό χρόνο, ορίζεται το διάλυμα χρωστικής στο οποίο δεν έχει προστεθεί κανένας άλλος παράγοντας. Ο χρόνος στα υπόλοιπα δείγματα υποδηλώνει τη διάρκεια παραμονής του προσροφητικού υλικού αφού, πρώτα έχει προηγηθεί η ρύθμιση της θερμοκρασίας και του pH. Θεωρείται ότι η μείωση όγκου διαλύματος κάθε φορά που λαμβάνεται δείγμα είναι ανάλογη της λήψης του προσροφητικού υλικού γεγονός που δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές.

5.5.2 *Δημιουργία γραμμής βαθμονόμησης:*

Τη δημιουργία γραμμών βαθμονόμησης, πραγματοποιεί μία σειρά από στάδια αραιώσεων. Στο πρώτο στάδιο αραίωσης ζυγίζεται μία προκαθορισμένη ποσότητα χρωστικής και αραιώνεται σε συγκεκριμένο όγκο απιονισμένου νερού. Το διάλυμα που δημιουργείται, χρησιμοποιείται για διάφορες αραιώσεις με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να επιτευχθούν μικρότερες συγκεντρώσεις μολυντή, με τη χρήση αυτόματης πιπέτας. Στο δεύτερο στάδιο αραίωσης, όλα τα δείγματα αραιώνονται εκ νέου στον ίδιο βαθμό, έτσι ώστε να μετατοπιστούν όλα τα σημεία της γραμμής βαθμονόμησης προς το μηδέν, γεγονός που επιτρέπει τη συμμετοχή περισσότερων σημείων στη γραμμή βαθμονόμησης.

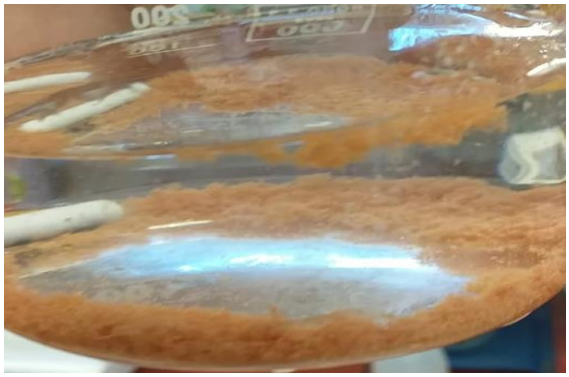
5.5.3 Αναγέννηση προσροφητικού υλικού με επαναληψιμότητα:

Η αναγέννηση προσροφητικού υλικού αποτελεί προσρόφηση μολυντή σε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης με επαναληψιμότητα. Ζυγίζεται η καθορισμένη ποσότητα χρωστικής και διαλύεται σε επίσης καθορισμένο όγκο νερού. Το δοχείο τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα με ήπια προς υψηλή ανάδευση (σταθερή). Με βάση το σχεδιασμό των πειραμάτων, ρυθμίζονται όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, μάζα προσροφητικού). Μετά από τον καθορισμένο χρόνο, λαμβάνεται δείγμα (ίδιου όγκου σε όλες τις μετρήσεις) και εγχέεται με φίλτρο σε δοκιμαστικό σωλήνα. Πριν να ληφθεί δείγμα, το διάλυμα αφήνεται για τουλάχιστον 15 min σε ηρεμία, έτσι ώστε να κατακαθίσει όλο το προσροφητικό υλικό με αποτέλεσμα να μην υπάρξουν απώλειες στην αναγέννηση. Το δείγμα λαμβάνεται από την κορυφή του διαλύματος.

Το προσροφητικό υλικό διαχωρίζεται από το διάλυμα με διήθηση υπό κενό. Αφού διαχωρισθεί, ξεπλένεται 2 φορές με απιονισμένο νερό και το διηθητικό χαρτί τοποθετείται σε μεταλλικό τρυβλίο. Το μεταλλικό τρυβλίο τοποθετείται σε φούρνο 50 °C για 24 h. Το ξηραμένο πλέον προσροφητικό υλικό επανατοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και αραιώνεται περίπου σε 400 mL απιονισμένου νερού. Το ετερογενές πλέον διάλυμα τίθεται σε έντονη ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα και ρυθμίζεται στους 50 °C. Μόλις φθάσει την επιθυμητή θερμοκρασία, προστίθενται σ' αυτό, περίπου 60 mL καυστικού νατρίου 0,5 mol/L. Παρατηρείται έντονος χρωματισμός του νερού. Το διάλυμα αφήνεται σε έντονη ανάδευση για 2 h.

Εικόνα 16: Χρωματισμός νερού από την εκρόφηση προσροφητικών υλικών συστημάτων μίας ή δύο χρωστικών

Το προσροφητικό υλικό επαναδιηθείται. Αφού διαχωρισθεί από το υπόλοιπο διάλυμα, ξεπλένεται και επαναλαμβάνεται η ξήρανσή του στις προαναφερθείσες συνθήκες. Μόλις παραληφθεί ξηραμένο, τοποθετείται εκ νέου σε ποτήρι ζέσεως και αραιώνεται στον προκαθορισμένο όγκο νερού (ομοίως με το αρχικό διάλυμα).



Εικόνα 17: Επανατοποθέτηση προσροφητικού υλικού (χιτοζάνη/δημήτριο με συνδέτη γλουταραλδεΰδη) στο ποτήρι ζέσεως και αραίωση με τον καθορισμένο όγκο των 200 mL

Ακολούθως, τοποθετείται στο διάλυμα η προκαθορισμένη μάζα χρωστικής και τίθεται σε ανάδευση όπως στην αρχική περίπτωση. Καθορίζονται και οι ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, pH). Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο λαμβάνεται η 2^{η} πλέον μέτρηση. Η παραπάνω διαδικασία εκρόφησης-προσρόφησης επαναλαμβάνεται ανάλογα με τον αριθμό επαναλήψεων που καθορίζεται από το σχεδιασμό πειραμάτων.

5.5.4 Μέθοδος προσδιορισμού μολυντή σε υδατικό διάλυμα:

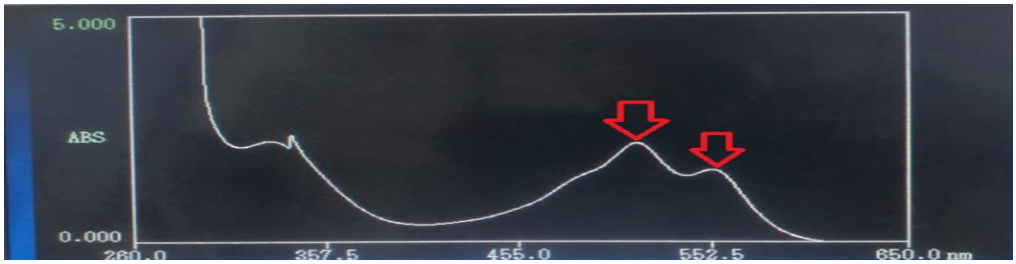
Ο κάθε μολυντής έχει την κατάλληλη μέθοδο προσδιορισμού του είτε σε στερεή μορφή, είτε σε μορφή διαλύματος, είτε σε διφασικό μείγμα στερεού-υγρού. Στην παρούσα ΔΕ χρησιμοποιείται η μέθοδος φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού λόγω του ότι όλοι οι μολυντές που μελετώνται ανήκουν στην κατηγορία χρωστικών και εμφανίζουν χρωματική αλλαγή σε υδατικά διαλύματα. Όλες οι μετρήσεις λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρο HITACHI U-2900. Για την ορθή λήψη των μετρήσεων, αρχικά κατασκευάζεται ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης χρωστικής το οποίο τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο, αφού έχει μηδενισθεί με απιονισμένο νερό απαλλαγμένο από οποιαδήποτε φυσική ή χημική μόλυνση. Τότε το διάλυμα σαρώνεται σε μεγάλο εύρος μηκών κύματος. Από το διάγραμμα σάρωσης επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος. Κριτήριο για την επιλογή του μήκους κύματος, είναι το σημείο σχηματισμού μίας λογικής κορυφής απορρόφησης, η οποία βρίσκεται εντός του ορατού φάσματος.

Αφού επιλεγεί το μήκος κύματος εργασίας, επιλέγεται και η κατάλληλη αραίωση η οποία γίνεται στο 2^{ο} στάδιο των σημείων της γραμμής βαθμονόμησης. Η ίδια αραίωση εφαρμόζεται σε όλα πλέον τα διαλύματα που προκύπτουν για προσδιορισμό. Επιλέγεται αρχικά το μήκος κύματος στο φωτόμετρο, μηδενίζεται με καθαρό απιονισμένο νερό και τότε τοποθετείται το διάλυμα σε κυψελίδα και φωτομετρείται λαμβάνοντας την απορρόφησή του.

5.6 Σχεδιασμός πειραμάτων

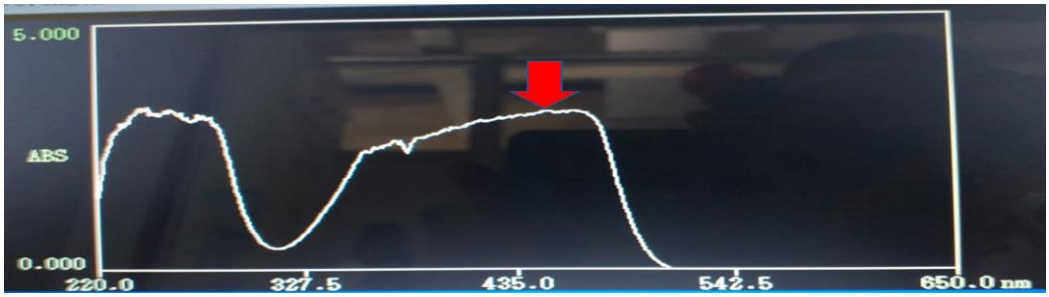
Για το σωστό σχεδιασμό πειραμάτων, επιβάλλεται να μελετηθούν οι παράμετροι κάθε σειράς πειραματικών μετρήσεων, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Είναι ανεπιθύμητη η επιλογή ακραίων παραμέτρων οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν τα ίδια ή παραπλήσια αποτελέσματα (πλήρη ή αμελητέο καθαρισμό νερού) τα οποία κυμαίνονται στα όρια σφάλματος. Γι’ αυτόν ακριβώς το λόγο πραγματοποιούνται προκαταρτικά (τυφλά) πειράματα σε κάθε σειρά μέτρησης. Μέσω αυτών, πραγματοποιούνται οι πρώτες πειραματικές μετρήσεις οι οποίες αποτελούν το δομικό λίθο του σχεδιασμού των υπολοίπων.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται πρώτα ο σχεδιασμός της αραίωσης των μετρήσεων προτού φωτομετρηθούν. Αφού πρώτα επιλεγεί το μήκος κύματος στο οποίο θα πραγματοποιηθούν όλες οι μετρήσεις, στη συνέχεια λαμβάνεται υπόψιν το μέγεθος της απορρόφησης που παρουσιάζεται. Στην παρούσα ΔΕ, το δείγμα το οποίο υποβάλλεται σε σάρωση, εμπεριέχει τη μέγιστη ποσότητα χρωστικής η οποία λαμβάνει χώρα στις μετρήσεις (και για τις δύο χρωστικές). Στην περίπτωση του διαλύματος της καρμίνης το οποίο έχει συγκέντρωση 200 mg/L, παρουσιάζεται απορρόφηση 2,1914 μονάδες σε μήκος κύματος 515,5 nm.



Εικόνα 18: Σάρωση διαλύματος καρμίνης (200 ppm) στο φασματοφωτόμετρο με την αντίστοιχη επισήμανση κορυφών

Το αντίστοιχο διάλυμα της ταρτραζίνης παρουσιάζει απορρόφηση 3,1682 μονάδες σε μήκος κύματος 463,5 nm.



Εικόνα 19: Σάρωση διαλύματος ταρτραζίνης (200 ppm) στο φασματοφωτόμετρο με την αντίστοιχη επισήμανση κορυφών

Το γεγονός ότι η απορρόφηση διαλύματος ταρτραζίνης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απορρόφηση διαλύματος καρμίνης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τελική αραίωση (στάδιο 2 καμπύλης αναφοράς) θα είναι μεγαλύτερη. Όλα τα διαλύματα καρμίνης έχουν τελική αραίωση 2:4, τα διαλύματα ταρτραζίνης 2:5 και στην περίπτωση διαλυμάτων με δύο χρωστικές, λαμβάνονται 2 δείγματα την ίδια χρονική στιγμή, ένα το οποίο έχει αραίωση 2:4 και μετρείται σε μήκος κύματος 515,5 nm και ένα το οποίο έχει αραίωση 2:5 και μετρείται σε μήκος κύματος 463,5 nm.

Δεν επιλέχθηκαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 200 ppm λόγω του ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις, υπάρχει απόκλιση γραμμικότητας της γραμμής βαθμονόμησης και εν κατακλείδι μεγαλύτερα σφάλματα λόγω 'απρόβλεπτης συμπεριφοράς'.

Η πρώτη σειρά μετρήσεων μελετά την επίδραση του pH. Οι τιμές του pH επιλέχθηκαν με βάση τη μέγιστη αποδοτικότητα των προσροφητικών υλικών. Όλα τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν, έχουν την τάση να παρουσιάζουν προσροφητική συμπεριφορά σε ισχυρά όξινες συνθήκες, ενώ από την άλλη, εκροφητική συμπεριφορά σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Σε ουδέτερο pH παρουσιάζουν ασθενείς προσροφητικές συμπεριφορές, ενώ ελαφριά διακύμανση παρουσιάζεται σε ελαφρώς όξινο/βασικό περιβάλλον. Η συγκέντρωση χρωστικής που χρησιμοποιείται είναι η μέγιστη (200 ppm) και η μάζα προσροφητικού η ελάχιστη (50 mg) λόγω του ότι σε ισχυρά όξινα pH η

προσρόφηση είναι πανίσχυρη, γεγονός που θα οδηγούσε σε πλήρη καθαρισμό του νερού με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η μελέτη του pH κάτω από κάποια όξινη τιμή.

Από την παραπάνω μελέτη επιλέγεται ένα pH, το οποίο παρουσιάζει έντονη προσροφητικότητα, αλλά δεν είναι ακραίο. Μελετάται ο παράγοντας της μάζας του προσροφητικού. Επιλέγονται μάζες μεγαλύτερες από τη μάζα του αντίστοιχου πειράματος το οποίο πραγματοποιήθηκε στη μελέτη επίδρασης του pH. Η μέγιστη μάζα προσροφητικού και για τις δύο σειρές πειραμάτων (για διαφορετικές χρωστικές) ήταν τα 600 mg. Αυτή η σειρά πειραμάτων φανερώνει ποσοτικά πώς επηρεάζει το προσροφητικό υλικό τη μείωση της συγκέντρωσης του μολυντή. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση καρμίνης, η ποσότητα προσροφητικού υλικού επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό τον καθαρισμό του νερού σε σχέση με την ταρτραζίνη ως μολυντή.

Γι’ αυτό, στη μελέτη της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής που ακολουθεί επιλέγεται συγκεκριμένη μάζα προσροφητικού ανάλογα με την περίπτωση. Στην περίπτωση που η καρμίνη αποτελεί τον μολυντή επιλέγεται μεγαλύτερη μάζα προσροφητικού (300 mg) έναντι της ταρτραζίνης (100 mg). Τότε πραγματοποιείται στο ίδιο pH με την προαναφερθείσα μάζα προσροφητικού αντίστοιχα, μία σειρά πειραμάτων με συγκεντρώσεις χρωστικών μικρότερες από 200 mg/L.

Η σειρά πειραμάτων μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία ξεκινά σ’ αυτό το στάδιο χρησιμοποιώντας όλες τις παραπάνω σταθερές συνθήκες. Δεν επιλέγονται θερμοκρασίες μικρότερες του περιβάλλοντος αλλά ούτε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 65 °C. Για τις μελετώμενες θερμοκρασίες κατασκευάζονται ισόθερμες ρόφησης. Ο παράγοντας που επιλέγεται για τη δημιουργία ισόθερμων είναι η αρχική συγκέντρωση χρωστικής ως ο κρισιμότερος παράγοντας μεταβλητότητας. Οι αρχικές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται σε κάθε σειρά πειραμάτων για κάθε θερμοκρασία, είναι όμοιες με τη σειρά πειραμάτων η οποία είχε μελετηθεί προηγουμένως.

Ο σχεδιασμός πειραμάτων κινητικής χρήζει ιδιαίτερης προσοχής. Επιλέγονται παράμετροι οι οποίοι επιτρέπουν μία καθαρή διεξαγωγή καμπύλης προσροφητικής ικανότητας συναρτήσει του χρόνου. Τα χρονικά διαστήματα λήψης δείγματος είναι συχνότερα σε μικρότερους χρόνους (γραμμικό κομμάτι) και αραιώνουν καθώς το σύστημα τείνει στην ισορροπία (σταθερό καμπύλο τμήμα). Δεν επιλέγονται συνθήκες οι οποίες προξενούν ταχύτατες κινητικές και εν κατακλείδι μη ικανοποιητική μελέτη προσροφητικής ικανότητας-χρόνου. Μέγιστη διάρκεια όλων των πειραμάτων κινητικής είναι οι 3 h.

Για τη μελέτη των πειραμάτων αναγέννησης προσροφητικού υλικού, επιλέγονται συνθήκες κοντά στις βέλτιστες. Εκτελούνται 5 επαναλήψεις προσρόφησης. Οι συνθήκες εκρόφησης είναι έντονες (υψηλό pH και θερμοκρασία).

Στους πίνακες (Πίνακας 6, Πίνακας 7) που ακολουθούν παρουσιάζονται όλες οι σχεδιαζόμενες σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της προσρόφησης μολυντή σε υδατικό διάλυμα.

Πίνακας 6: Σειρά πειραμάτων προσρόφησης της καρμίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και ενεργού άνθρακα

Μεταβαλλόμενη Παράμετρος	***Τιμή Παραμέτρου***	***Σταθερές Παράμετροι***	
pH	2 3 3,5	C_0: 200 mg/L	t_e: 24 h

	4 5 6 7	m_{ads}: 0,05 g T: 25 °C	V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads} (g)	0,05 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6	C_0: 200 mg/L pH: 4 T: 25 °C	t_e: 24 ώρες V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
C_0 (mg/L)	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,3 g pH: 4 T: 25 °C	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T (°C)	25 40 50 65	C_0: 50 mg/L m_{ads}: 0,3 g pH: 4	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
Ισόθερμες ρόφησης	C_0 (mg/L)		
T: 25 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,3 g pH: 4	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 40 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,3 g pH: 4	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 50 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,3 g pH: 4	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 65 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,3 g pH: 4	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
Κινητικές	t (min)		
C_0: 50 mg/L	0	m_{ads}: 0,3 g	t_e: 3 h

	20 40 60 80 100 130 180	pH: 4 T: 50 ℃	V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
C_0: 100 mg/L	0 20 40 60 80 100 130 180	m_{ads}: 0,3 g pH: 4 T: 50 ℃	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads}: 0,4 g	0 20 40 60 80 100 130 180	C_0: 100 mg/L pH: 4 T: 50 ℃	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads}: 0,6 g	0 20 40 60 80 100 130 180	C_0: 100 mg/L pH: 4 T: 50 ℃	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 65 ℃	0 5 10 15 20 30 40 180	C_0: 100 mg/L pH: 4 m_{ads}: 0,3 g	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
pH: 6	0 20 40 60 80	C_0: 100 mg/L Θερμοκρασία: 50 ℃	t_e: 3 h V: 200 mL

	100 130 180	m_{ads}: 0,3 g	U (rpm): Σταθερή
Αναγέννηση προσροφητικού	Επαναλήψεις	Προσρόφηση	Εκρόφηση
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη (ξήρανση υπό κατάψυξη)	1 2 3 4 5	C_0: 100 mg/L T: 50 °C m_{ads}: 0,3 g pH: 4 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,3 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη (συμβατική ξήρανση)	1 2 3 4 5	C_0: 100 mg/L T: 50 °C m_{ads}: 0,3 g pH: 4 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,3 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη (ξήρανση υπό κατάψυξη)	1 2 3 4 5	C_0: 100 mg/L T: 50 °C m_{ads}: 0,3 g pH: 4 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,3 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη (συμβατική ξήρανση)	1 2 3 4 5	C_0: 100 mg/L T: 50 °C m_{ads}: 0,3 g pH: 4 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,3 g t_e: 2 h

Πίνακας 7: Σειρά πειραμάτων προσρόφησης της ταρτραζίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Μεταβαλλόμενη Παράμετρος	***Τιμή Παραμέτρου***	***Σταθερές Παράμετροι***	
pH	2 3 3,5 4 5 6 7 8	C_0: 200 mg/L m_{ads}: 0,05 g T: 25 °C	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads} (g)	0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6	C_0: 200 mg/L pH: 3 T: 25 °C	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
C_0 (mg/L)	25 50	m_{ads}: 0,1 g	t_e: 24 h

	100 150 200	pH: 3 T: 25 °C	V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T (°C)	25 32 40 50	C_0: 200 mg/L m_{ads}: 0,1 g pH: 3	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
Ισόθερμες ρόφησης	C_0 (mg/L)		
T: 25 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,1 g pH: 3	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 32 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,1 g pH: 3	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 40 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,1 g pH: 3	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 50 °C	25 50 100 150 200	m_{ads}: 0,1 g pH: 3	t_e: 24 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
Κινητικές	Χρόνος δειγματοληψίας (min)		
C_0: 50 mg/L	0 10 20 40 60 90 120 180	m_{ads}: 0,1 g pH: 3 T: 20 °C	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
C_0: 150 mg/L	0 10 20 40 60 90 120 180	m_{ads}: 0,1 g pH: 3 T: 20 °C	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads}: 0,2 g	0 10 20	Αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L	t_e: 3 h

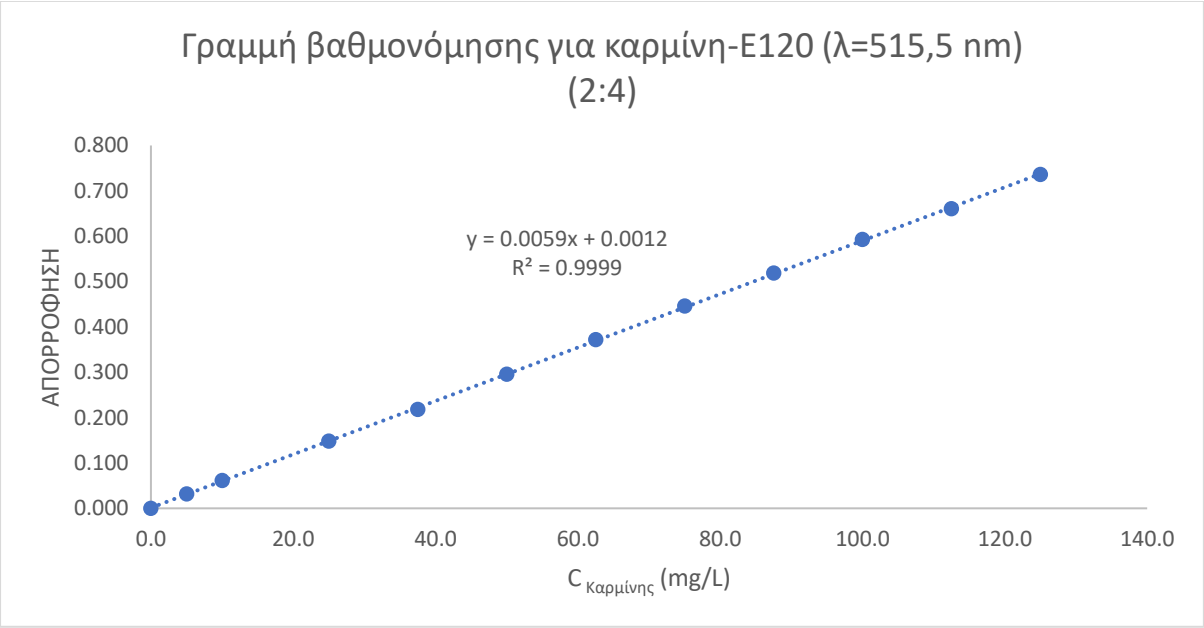
	40 60 90 120 180	pH: 3 T: 20 °C	V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
m_{ads}: 0,3 g	0 10 20 40 60 90 120 180	Αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L pH: 3 T: 20 °C	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
T: 40 °C	0 10 20 40 60 90 120 180	Αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L pH: 3 m_{ads}: 0,1 g	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
pH: 5	0 10 20 40 60 90 120 180	Αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L T: 20 °C m_{ads}: 0,1 g	t_e: 3 h V: 200 mL U (rpm): Σταθερή
Αναγέννηση προσροφητικού	Επαναλήψεις	Προσρόφηση	Εκρόφηση
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη (ξήρανση υπό κατάψυξη)	1 2 3 4 5	C_0: (50+50) mg/L T: 20 °C m_{ads}: 0,1 g pH: 3 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,1 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη γλουταραλδεΰδη (συμβατική ξήρανση)	1 2 3 4 5	C_0: (50+50) mg/L T: 20 °C m_{ads}: 0,1 g pH: 3 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,1 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη (ξήρανση υπό κατάψυξη)	1 2 3 4 5	C_0: (50+50) mg/L T: 20 °C m_{ads}: 0,1 g pH: 3 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,1 g t_e: 2 h
Χιτοζάνη/Διοξείδιο Δημητρίου με συνδέτη επιχλωρυδρίνη (συμβατική ξήρανση)	1 2 3 4 5	C_0: (50+50) mg/L T: 20 °C m_{ads}: 0,1 g pH: 3 V: 200 mL	T: 50 °C pH: 12 V: 460 mL m_{ads}: 0,1 g t_e: 2 h

Σημείωση 1: Όπου C_0 (mg/L) η αρχική συγκέντρωση χρωστικής, m_{ads} (g) η μάζα προσροφητικού υλικού, U (rpm): η ταχύτητα ανάδευσης, V (mL): ο όγκος διαλύματος, t_e (h) η χρονική διάρκεια διεργασίας, t (min) ο χρόνος δειγματοληψίας, T (°C) η θερμοκρασία διαλύματος.

5.7 Ανάλυση μετρήσεων-Στατιστική επεξεργασία

5.7.1 Γραμμή βαθμονόμησης καρμίνης:

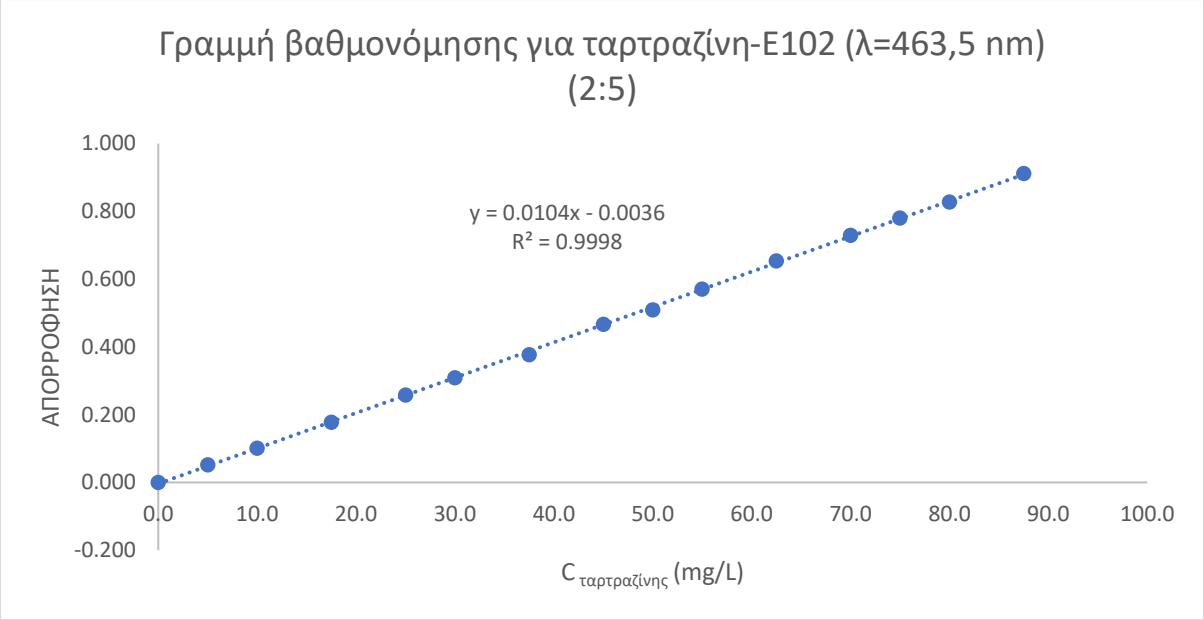
Κατασκευάζεται η γραμμή βαθμονόμησης δημιουργώντας διαλύματα καρμίνης διαφόρων συγκεντρώσεων όπως προαναφέρθηκε. Συγκεκριμένα, κατασκευάζονται διαλύματα καρμίνης με τιμές συγκεντρώσεων μεταξύ 0 και 200 mg/L. Ακολούθως αναμιγνύονται 2 mL διαλύματος με 2 mL απιονισμένου νερού για να επιτευχθεί η αραίωση η οποία αναφέρεται στο σχεδιασμό πειραμάτων. Στη γραμμή βαθμονόμησης τοποθετούνται μόνο τα σημεία που έχουν απορρόφηση μικρότερη από 0,800 μονάδες για ελαχιστοποίηση σφάλματος λόγω μη γραμμικής συμπεριφοράς. Παρουσιάζεται το διάγραμμα (Διάγραμμα 1) γραμμής βαθμονόμησης πιο κάτω.



Διάγραμμα 1: Γραμμή βαθμονόμησης της καρμίνης για απορροφήσεις μικρότερες από 0,800 μονάδες

5.7.2 Γραμμή βαθμονόμησης ταρτραζίνης:

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο κατασκευάζεται η γραμμή βαθμονόμησης της ταρτραζίνης. Αναμιγνύονται 2 mL διαλύματος με 3 mL νερού για το λόγο του ό,τι παρουσιάζονται μεγαλύτερες απορροφήσεις συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαλύματα της καρμίνης (μη αραιωμένα). Στη γραμμή βαθμονόμησης τοποθετούνται σημεία τα οποία έχουν απορρόφηση μικρότερη από 1,000 μονάδες για τον ίδιο ακριβώς λόγο που αναφέρεται παραπάνω. Παρουσιάζεται κάτωθι το αντίστοιχο διάγραμμα (Διάγραμμα 2) γραμμής βαθμονόμησης.



Διάγραμμα 2: Γραμμή βαθμονόμησης της ταρτραζίνης για απορροφήσεις μικρότερες από 1,000 μονάδες

5.7.3 Ποσότητα προσρόφησης μολυντή ανά ποσότητα προσροφητικού υλικού (mg μολυντή/g προσροφητικού υλικού):

Η ποσότητα προσροφούμενου μολυντή σε μία συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού συμβολίζεται με το γράμμα q. Για μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή (q_t), υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m_{ads}} \times V \text{ (Εξίσωση 31)}$$

Όπου q_t (mg/g) η ποσότητα προσροφούμενου μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε χρόνο t, C_o και C_t (mg/L) η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση μετά την πάροδο μίας t χρονικής διάρκειας, m_{ads} (g) η μάζα προσροφητικού υλικού και V (L) ο συνολικός όγκος διαλύματος.

Για πειράματα στα οποία ο χρόνος τείνει στο άπειρο (≥ 24 h), η ποσότητα προσροφούμενου μολυντή είναι η μέγιστη. Τότε μπορεί να εκφραστεί ως προσροφούμενη ποσότητα μολυντή ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού στην ισορροπία (q_e).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m_{ads}} \times V \text{ (Εξίσωση 32)}$$

Όπου C_e (mg/L) η συγκέντρωση ισορροπίας (ελάχιστη συγκέντρωση μολυντή στο διάλυμα) (Kekes & Tzia, 2020).

5.7.4 Ποσοστό απομάκρυνσης μολυντή:

Το ποσοστό απομάκρυνσης μολυντή σε ένα υδατικό διάλυμα (% Y) εκφράζεται ως το ποσοστό της διαφοράς αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης μολυντή προς την αρχική συγκέντρωση. Υπολογίζεται σύμφωνα με την κάτωθι εξίσωση.

$$Y\ (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \text{ (Εξίσωση 33)}$$

Για συγκεντρώσεις σε χρόνους μικρότερους από τους χρόνους ισορροπίας, η τελική συγκέντρωση του μολυντή συμβολίζεται με C_t και υπολογίζεται το ποσοστό απομάκρυνσης μολυντή σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (Kekes & Tzia, 2020).

5.7.5 Γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα:

Όλα τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν είτε στις ισόθερμες ρόφησης, είτε στις κινητικές ρόφησης, είτε στη θερμοδυναμική ανάλυση έχουν ήδη αναφερθεί και αναλυθεί στο θεωρητικό μέρος της παρούσας ΔΕ.

5.7.6 Στατιστική επεξεργασία:

Όλα τα πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα (q και % Y) μετρήθηκαν σε δύο επαναλήψεις με σκοπό την ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων (στην περίπτωση χρήσης διαφορετικών προσροφητικών υλικών), την ανάλυση διακύμανσης ενός παράγοντα (στην περίπτωση χρήσης ίδιου προσροφητικού υλικού) και την ανάλυση διακύμανσης τριών παραγόντων (στην περίπτωση χρήσης διαφορετικών προσροφητικών υλικών σε σύστημα δύο χρωστικών). Ακολούθως, πραγματοποιείται δοκιμή πολλαπλών ευρών (Duncan's Test) με σκοπό την κατηγοριοποίηση των εξαρτημένων μεταβλητών ($p<0,05$). Η στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε στο εγκατεστημένο πρόγραμμα Statistica 7 (StatSoft, TIBCO Software 2004, USA).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Διεξάγονται όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων του σχεδιασμού τα οποία παρουσιάζονται στους πίνακες του προηγούμενου κεφαλαίου. Για κάθε πειραματική σειρά συζητούνται τα αποτελέσματα, με σκοπό την ορθή διεξαγωγή των συμπερασμάτων και τη βελτιστοποίηση της διεργασίας προσρόφησης.

6.1 Προσρόφηση καρμίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με γλουταραλδεΰδη ως συνδέτη και σκόνης ενεργού άνθρακα από κέλυφος καρύδας

6.1.1 Καρμίνη ως μολυντής σε υδατικό διάλυμα και όρια χρήσης σε τρόφιμα:

Η καρμίνη είναι μία υδατοδιαλυτή χρωστική η οποία έχει βαθύ κόκκινο χρώμα. Έχει χημικό τύπο $C_{22}H_{20}O_{13}$ με μοριακό βάρος 492,4 g/mol και υδατοδιαλυτότητα 1,3 mg/mL στους 25 °C. Παρουσιάζει σημείο ζέσεως στους 136 °C, δηλαδή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες αποσυντίθεται πλήρως. Επίσης, είναι υδατοδιαλυτή σε αλκοολικό διάλυμα χαμηλού pH και πρακτικά αδιάλυτη σε πετρελαϊκό αιθέρα, χλωροφόρμιο, βενζόλιο και στους πλείστους οργανικούς διαλύτες. Σε υδατικά διαλύματα με pH κάτω από 4,8 τείνει προς το πορτοκαλοκόκκινο χρώμα ενώ σε βασικότερα pH (μεγαλύτερα από 6,2) τείνει στο βιολετί χρώμα. Σε ενδιάμεσες τιμές παραμένει στο φυσικό της χρώμα, ενώ το φυσικό της pH κυμαίνεται από 5,2-5,7 (Bethesda (MD) & National Center for Biotechology information, 2004). Πειραματικά βρέθηκε ότι έχει μέγιστη απορρόφηση στα 515,5 nm.

Η καρμίνη (E120) έχει ευρεία εφαρμογή σε τρόφιμα, φαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικά. Όσον αφορά τη χρήση της σε βρώσιμα προϊόντα είτε αυτά είναι ροφήματα είτε στερεά τρόφιμα, μεσαία επιτρεπόμενη δόση για παιδιά, κυμαίνεται από 0,1 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα στα βρέφη μέχρι 3,9 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα στα νήπια. Υψηλές έως τοξικές δόσεις κυμαίνονται από 0,3 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα στα βρέφη μέχρι 6,7 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα στα νήπια. Για σκοπούς χρήσης νόμιμου βιομηχανικά παρασκευασμένου προϊόντος με καταναλωτικό πληθυσμό όλες τις ηλικιακές ομάδες, η χρήση καρμίνης ως πρόσθετο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 mg/g προϊόντος (EFSA, 2015). Το κανονικό σενάριο μέγιστης κατανάλωσης, το σενάριο κατανάλωσης από επώνυμα προϊόντα και το αντίστοιχο από μη επώνυμα προϊόντα, παρουσιάζονται για όλους τους ηλικιακούς πληθυσμούς στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 8: Παρουσίαση των τριών σεναρίων που αφορούν την κατανάλωση καρμίνης ως πρόσθετο τροφίμων και ποτών για κάθε ηλικιακό πληθυσμό (EFSA, 2015)

	Infants (4–11 months)	Toddlers (12–35 months)	Children (3–9 years)	Adolescents (10–17 years)	Adults (18–64 years)	The elderly (≥ 65 years)
Regulatory maximum level scenario						
Mean	0.1–0.7	0.7–3.9	0.8–3.1	0.2–2.0	0.3–1.1	0.2–0.7
High level (95th percentile)	0.3–2.5	2.7–6.7	1.9–6.2	0.7–4.2	0.7–2.5	0.5–1.4
Brand-loyal scenario						
Mean	0.1–0.5	0.5–2.1	0.3–1.5	0.1–0.9	0.1–0.5	0.1–0.3
High level (95th percentile)	0.3–1.7	1.3–4.7	0.9–4.0	0.3–1.9	0.4–1.3	0.2–0.7
Non-brand-loyal scenario						
Mean	0.02–0.1	0.1–0.6	0.1–0.4	0.03–0.3	0.04–0.2	0.03–0.2
High level (95th percentile)	0.1–0.5	0.4–1.1	0.2–1.0	0.1–0.5	0.1–0.4	0.1–0.3

Επίσης παρουσιάζονται οι αντιπροσωπευτικές τιμές καρμίνης (Πίνακας 9) στα κύρια είδη τροφίμων. Οι τιμές αυτές προκύπτουν μετά από πληθυσμιακή εξέταση πολλών χωρών-κρατών της ΕΕ.

Πίνακας 9: Κύριες κατηγορίες τροφίμων στις οποίες έχουν καθοριστεί αντιπροσωπευτικές τιμές καρμίνης ως πρόσθετο (EFSA, 2015)

FCS category number	Foods	Infants	Toddlers	Children	Adolescents	Adults	The elderly
		Range of % contribution to the total exposure (number of surveys) [a]					
01.4	Flavoured fermented milk products	5.5–49.1 (6)	6.0–72.6 (10)	6.0–34.5 (16)	5.3–22.2 (11)	5.3–19.5 (14)	6.8–19.8 (11)
03	Edible ices	–	6.0–6.5 (2)	5.1–11.0 (11)	5.3–10.6 (6)	5.0–7.6 (3)	6.6–7.0 (2)
04.2	Processed fruit and vegetables	68.2 (1)	7.3 (1)	–	–	6.7 (1)	5.2–13.9 (5)
05.2	Other confectionery including breath freshening microsweets	–	7.2 (1)	5.6–30.5 (6)	5.1–39.5 (7)	5.4–16.6 (4)	7.1–7.2 (2)
07.2	Fine bakery wares	5.4–61.5 (4)	5.6–49.6 (9)	12.2–50.1 (16)	12.4–51.6 (15)	7.7–31.5 (17)	12.0–39.5 (14)
08.3	Processed meat	5.1–14.2 (2)	5.2–15.7 (3)	6.1–11.3 (8)	5.9–11.1 (9)	5.4–19.3 (10)	5.0–19.3 (6)
09.2	Processed fish and fishery products	8.0 (1)	7.5 (1)	–	–	5.4 (1)	6.7 (1)
12.2.2	Herbs, spices, seasonings	10.3 (1)	6.6–9.1 (2)	5.1 (1)	10.7 (1)	16.7 (1)	5.7–20.6 (2)
12.5	Soups and broths	60.4 (1)	6.4 (1)	5.5–15.0 (3)	14.1 (1)	6.7–18.9 (4)	5.2–17.5 (7)
12.6	Sauces	10.0–23.5 (3)	5.7–21.9 (6)	5.6–17.2 (10)	5.0–21.4 (11)	5.8–27.8 (14)	6.7–24.9 (12)
14.1.4	Flavoured drinks	7.4–41.0 (3)	6.8–41.6 (7)	9.1–40.8 (18)	10.5–46.2 (17)	7.7–49.4 (17)	5.7–39.0 (11)
14.2	Alcoholic beverages	–	–	–	–	5.0–16.6 (4)	5.7–6.0 (4)
15.1	Potato-, cereal-, flour- or starch-based snacks	5.1–6.4 (2)	5.5–6.7 (2)	5.3–7.6 (3)	5.2–14.5 (5)	12.1 (1)	5.9 (1)
16	Desserts excluding products covered in category 01, 03 and 04	9.8–17.0 (2)	5.7–15.0 (5)	5.2–11.3 (7)	5.0–8.4 (2)	5.4–6.3 (2)	6.4–11.3 (4)

6.1.2 Προσρόφηση καρμίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:

Η μελέτη προσρόφησης καρμίνης πραγματοποιείται με μία σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου στα οποία μεταβάλλονται διάφοροι παράγοντες. Μελετάται ο τρόπος κατά τον οποίο το pH, η ποσότητα προσροφητικού υλικού, η αρχική συγκέντρωση χρωστικής και η θερμοκρασία επιδρούν (σε ισορροπία) στην προσροφητικότητα του υλικού, στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου. Επίσης πραγματοποιείται θερμοδυναμική ανάλυση, μελέτη ισόθερμων ρόφησης και κινητική ανάλυση μελετώντας την επίδραση των προαναφερόμενων παραγόντων. Τέλος, πραγματοποιείται μελέτη αναγέννησης του προσροφητικού υλικού κατασκευασμένο με 4 διαφορετικές οδούς. Παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα παρακάτω.

6.1.2.1 Πειραματικές σειρές μελέτης ισορροπίας:

6.1.2.1.1 Επίδραση pH:

Ο πίνακας (Πίνακας 10) που παρουσιάζεται πιο κάτω φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα προσρόφησής της ανά μονάδα μάζας προσροφητικού ξεκινώντας από χαμηλά pH και καταλήγοντας σε ουδέτερο pH.

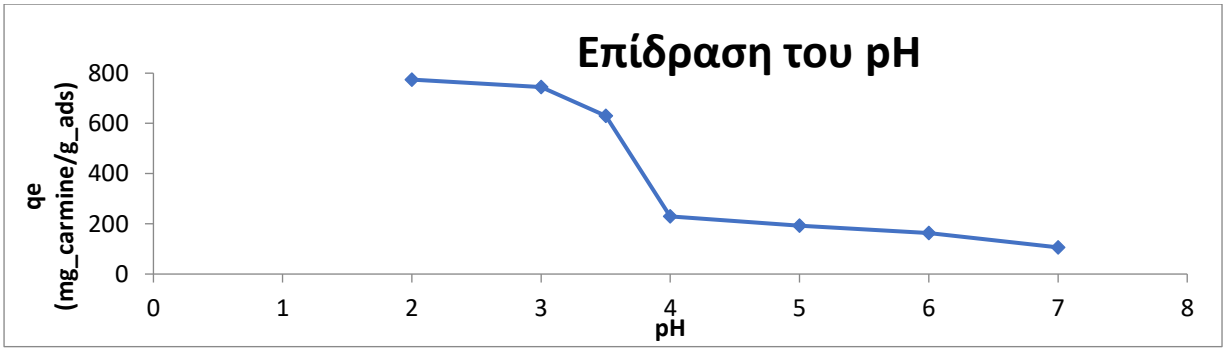
Πίνακας 10: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
pH	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
2	96,80[1]	774,37[1]
3	93,07[1]	744,54[1]
3,5	78,75[2]	629,97[2]
4	28,75[3]	229,97[3]
5	24,13[4]	193,07[4]
6	20,48[4, 5]	163,86[4, 5]
7	13,28[5]	106,24[5]

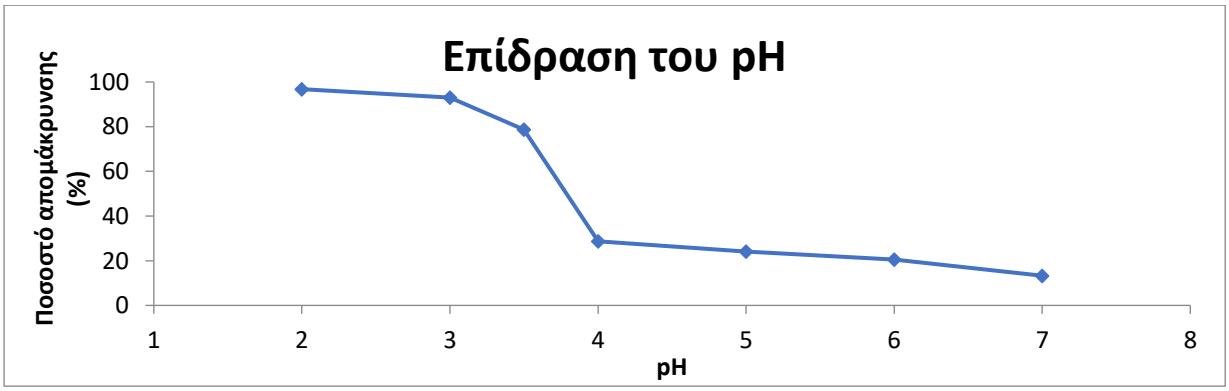
Σημείωση 2: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών του pH με $p<0,05$

Σημείωση 3: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4) που κατασκευάστηκαν με βάση τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις.



Διάγραμμα 3: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 4: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Τα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4) φανερώνουν πως όσο μειώνεται το pH, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση της καρμίνης από το υδατικό της διάλυμα όπως επίσης και η ποσότητα προσρόφησής της ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Από τις τιμές pH που μελετώνται, παρουσιάζεται ως βέλτιστη η τιμή pH: 2 η οποία έχει την υψηλότερη απόδοση, αλλά και ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (% Y= 96,80, q_e= 774,37 mg/g). Παρατηρείται μία απότομη μείωση των προαναφερόμενων μεγεθών, όταν το pH ξεπεράσει το 3,5. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα της καρμίνης να χρωματίζεται πορτοκαλοκόκκινη σε όξινα pH (κάτω από 4,8 (Bethesda (MD) & National Center for Biotechology information, 2004)), γεγονός που προξενεί ιοντική έλξη μεταξύ των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου που φορτίζονται θετικά και της καρμίνης που φορτίζεται αρνητικά (η χρωματική αλλαγή υποδηλώνει την αρνητική φόρτιση της καρμίνης). Σε υψηλότερες τιμές pH παρουσιάζεται δραματική μείωση των μετρούμενων μεγεθών, γεγονός που στηρίζεται στον ανταγωνισμό μεταξύ μη φορτισμένων υδροξυλίων της καρμίνης (βιολετί χρωματισμός (Bethesda (MD) & National Center for Biotechology information, 2004)) και των μη φορτισμένων αμινομάδων της χιτοζάνης (Zhu & Tianyi, 2017). Εμφανίζονται σημαντικές διαφορές ($p<0,05$) σε όλες τις μετρήσεις (q_e, % Y) πλην στα αρχικά pH (2,3).

6.1.2.1.2 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11) παρουσιάζονται συνολικά η % απόδοση απομάκρυνσης της καρμίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μεταβάλλοντας τη μάζα των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

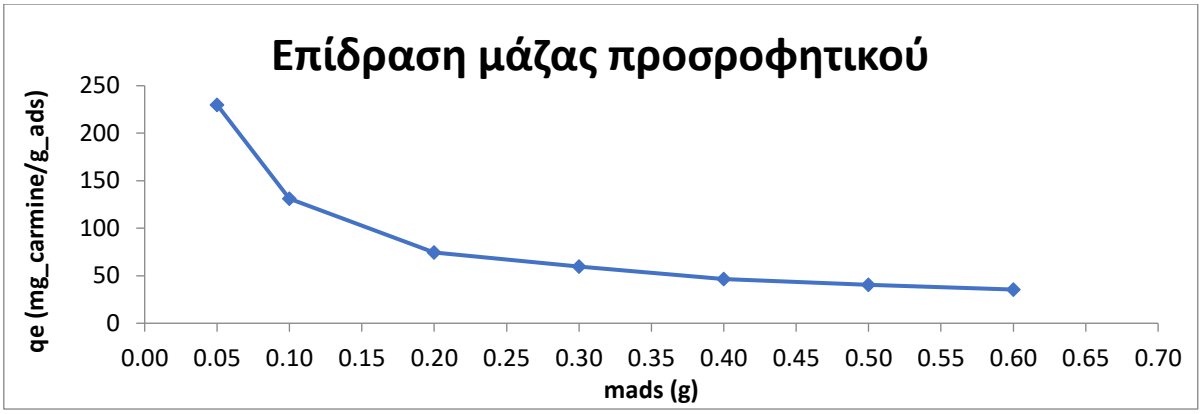
Πίνακας 11: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
0,05	28,75[1]	229,97[1]
0,10	32,73[2]	130,92[2]
0,20	37,26[3]	74,53[2, 3]
0,30	44,72[4]	59,63[2, 3]
0,40	46,63[4, 5]	46,63[2, 3]
0,50	50,36[5]	40,28[3]
0,60	53,19[6]	35,46[3]

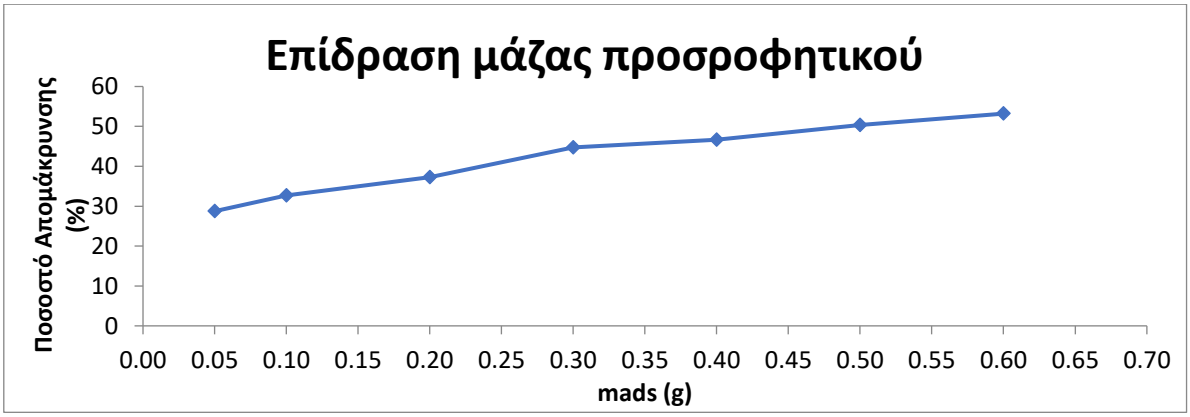
Σημείωση 4: Οι αριθμοί 1-6 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών μάζας προσροφητικού υλικού με $p<0,05$

Σημείωση 5: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 5, Διάγραμμα 6) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού.



Διάγραμμα 5: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 6: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Όπως παρουσιάζεται Διάγραμμα 5, περισσότερη ποσότητα καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού επιτυγχάνεται σε χαμηλές ποσότητες προσροφητικού. Παρατηρείται μία εκθετική μείωση αυτού του μεγέθους η οποία οφείλεται στη μη αναλογική αύξηση προσροφητικού υλικού και την ταυτόχρονη μείωση χρωστικής στο διάλυμα. Αντιθέτως, από το ακολουθούμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 6), συμπεραίνεται πως το ποσοστό απομάκρυνσης χρωστικής συναρτήσει της μάζας προσροφητικού αυξάνεται γραμμικά. Η κάλυψη όλων των ενεργών κέντρων σε διάλυμα μικρής μάζας προσροφητικού είναι πιο αργή σχετικά με διάλυμα υψηλής μάζας (Vakili & Mohammadtaghi, 2018). Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης επιτυγχάνεται για μάζα προσροφητικού ίση με 0,60 g (% Y=53,19). Τα ποσοστά απομάκρυνσης εμφανίζουν όλα σημαντικές διαφορές. Η προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού ως εξαρτημένη μεταβλητή, εμφανίζει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις μικρότερες και μεγαλύτερες ποσότητες προσροφητικού.

6.1.2.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής:

Έχοντας πλέον μελετήσει την επίδραση του pH και της ποσότητας προσροφητικού υλικού, μελετάται ο κύριος παράγοντας μεταβλητότητας του σχεδιασμού πειραμάτων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12) παρουσιάζονται η % απόδοση απομάκρυνσης της καρμίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στην κατάσταση ισορροπίας (24 ώρες) σε μεταβαλλόμενες αρχικές συγκεντρώσεις καρμίνης.

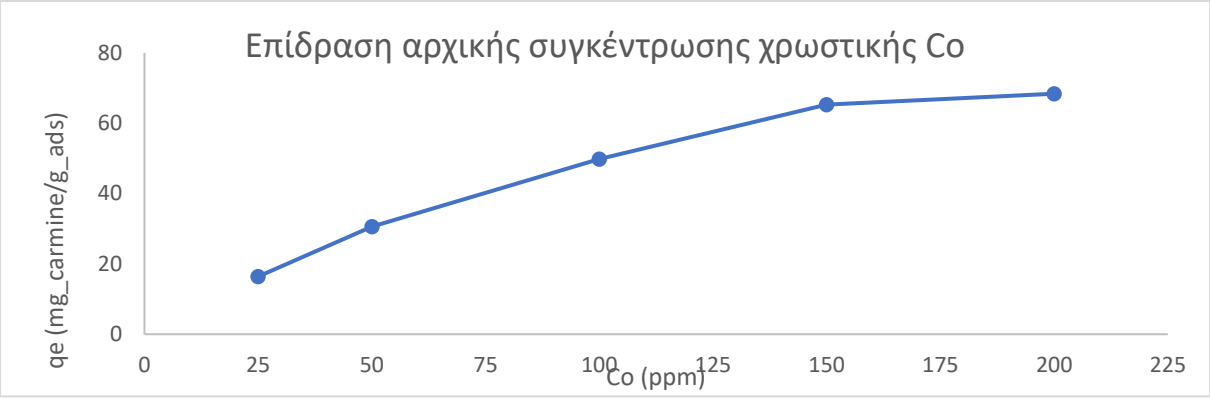
Πίνακας 12: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,44[1]	16,41[1]
50,00	91,76[1]	30,59[1, 2]
100,00	74,78[2]	49,85[1, 2]
150,00	65,33[2]	65,33[2]
200,00	51,29[2]	68,38[2]

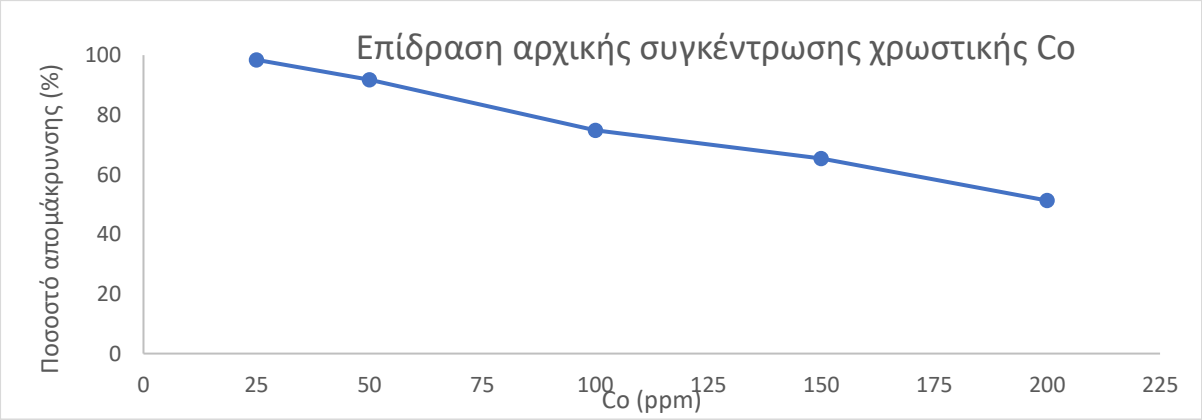
Σημείωση 6: Οι αριθμοί 1-2 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης με $p<0,05$

Σημείωση 7: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κάτωθι παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 7, Διάγραμμα 8) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης.



Διάγραμμα 7: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)



Διάγραμμα 8: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Όπως προκύπτει από τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις, επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης σε χαμηλές συγκεντρώσεις χρωστικής, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού είναι πολύ μεγαλύτερη. Πιο συγκεκριμένα, τα δύο αυτά μεγέθη παρουσιάζουν μία αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά (Swarnalakshmi & K.S., 2018). Παρατηρείται επίσης ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της χρωστικής μειώνεται σχεδόν στο μισό (% Y=51,29) στη μέγιστη συγκέντρωση χρωστικής σχετικά με την ελάχιστη (% Y=98,44) λόγω κορεσμού των ενεργών κέντρων. Σημαντικές διαφορές εμφανίζονται στις αρχικές και τελικές τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών. Οι παρούσες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερμων ρόφησης στους 25 °C.

6.1.2.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:

Ο τελευταίος παράγοντας μεταβλητότητας που μελετάται είναι η θερμοκρασία. Ο πιο κάτω πίνακας (Πίνακας 13) φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και την προσροφούμενη ποσότητα καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορες θερμοκρασίες.

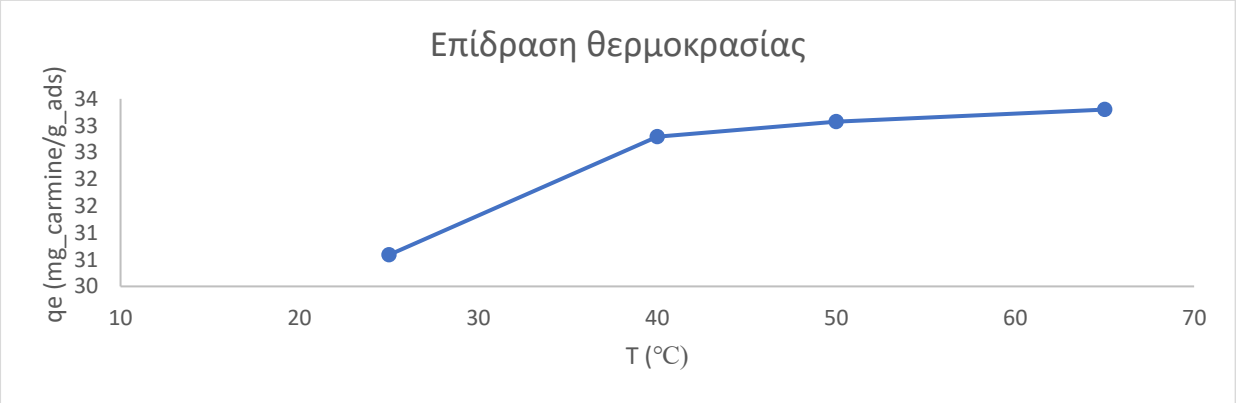
Πίνακας 13: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
T (°C)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25	91,76[1]	30,59[1]
40	98,37[1, 2]	32,79[1, 2]
50	99,22[1, 2]	33,07[1, 2]
65	99,90[2]	33,30[2]

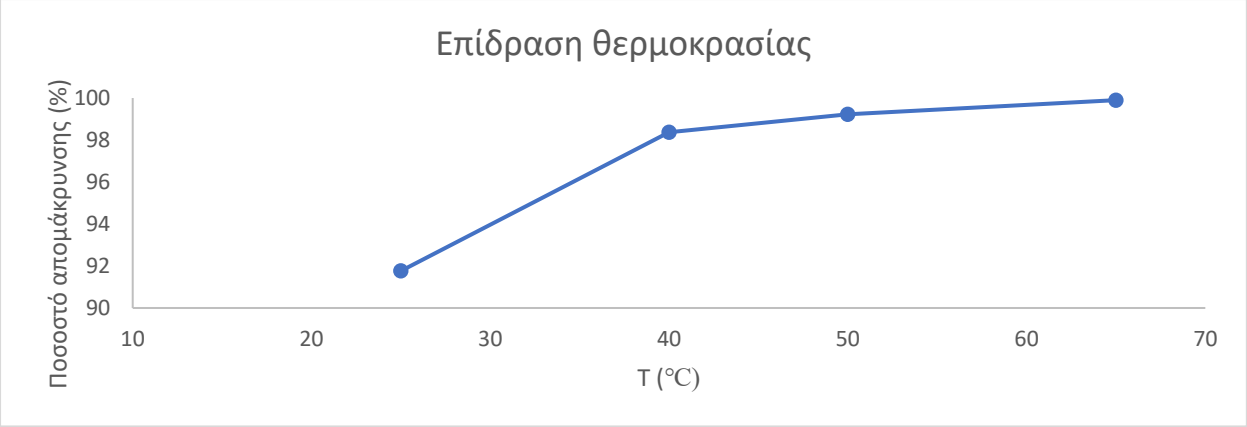
Σημείωση 8: Οι αριθμοί 1-2 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών θερμοκρασίας με $p<0,05$

Σημείωση 9: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 9, Διάγραμμα 10) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 9: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)



Διάγραμμα 10: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Από την παραπάνω σειρά μετρήσεων, προκύπτει πως η θερμοκρασία είναι ανάλογη της απόδοσης της προσρόφησης. Στους 65 °C, παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση της χρωστικής (% Y=99,90) όπως και στους 50 °C (% Y=99,22). Η απόδοση αυξάνεται με μειούμενο ρυθμό καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Για κάθε χρωστική με το αντίστοιχο προσροφητικό, υπάρχει μία βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία η απόδοση δεν μπορεί να αυξηθεί άλλο και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ξεκινά μία καθοδική πορεία (Kekes & Others, 2020; Torğut & Gulben, 2020). Αυτό υποδηλώνει πως η προσρόφηση της καρμίνης στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου πραγματοποιείται μονοστρωματικά, αφού η αύξηση θερμοκρασίας αυξάνει την κινητικότητα των μεγάλων ιόντων της καρμίνης, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται μία μερική διόγκωση των μορίων χιτοζάνης η οποία επιτρέπει ευκολότερα σ' αυτά τα μόρια να διεισδύσουν στα ενεργά κέντρα (Annadurai & Gurusamy, 2008). Οι παραπάνω μετρήσεις χρησιμοποιούνται για τη θερμοδυναμική ανάλυση και αποτελούν σημεία για τις ισόθερμες ρόφησης. Σημαντικές διαφορές εμφανίζονται ανάμεσα στην αρχική και τελική θερμοκρασία (και για τα δύο μεγέθη). Οι ισόθερμες ρόφησης μελετώνται στις παρούσες θερμοκρασίες.

6.1.2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση:

Για τη θερμοδυναμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοκρασίες και τα δεδομένα του 6.1.2.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:. Κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Van't Hoff και Arrhenius. Από το διάγραμμα (Διάγραμμα 11) Van't Hoff μπορούν να προσδιοριστούν οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η ενθαλπία και η εντροπία της αντίδρασης της προσρόφησης. Παρατίθεται πιο κάτω η εξίσωση Van't Hoff.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \text{ (Εξίσωση 34)}$$

$$\text{Όπου } K_D = \frac{q_e}{C_e} \left(\frac{L}{g}\right)$$

Για ισόθερμη διεργασία ισχύει: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (Εξίσωση 35)

Οπότε προκύπτει: $\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ (Εξίσωση 36) (Tanyildizi & Şaban, 2011)

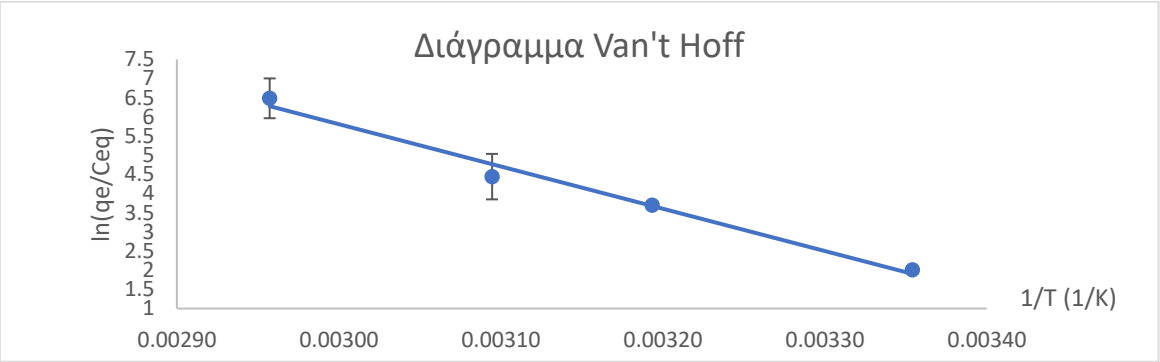
Όπου ΔG^0 η μεταβολή της ενέργειας του Gibbs (kJ/mol), ΔH^0 η μεταβολή της ενθαλπίας (kJ/mol), ΔS^0 η μεταβολή της εντροπίας (kJ/(mol K)), T σε K και R =8,314*10^{-3} kJ/(mol K)).

Από το διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 12) προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Η εξίσωση Arrhenius δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

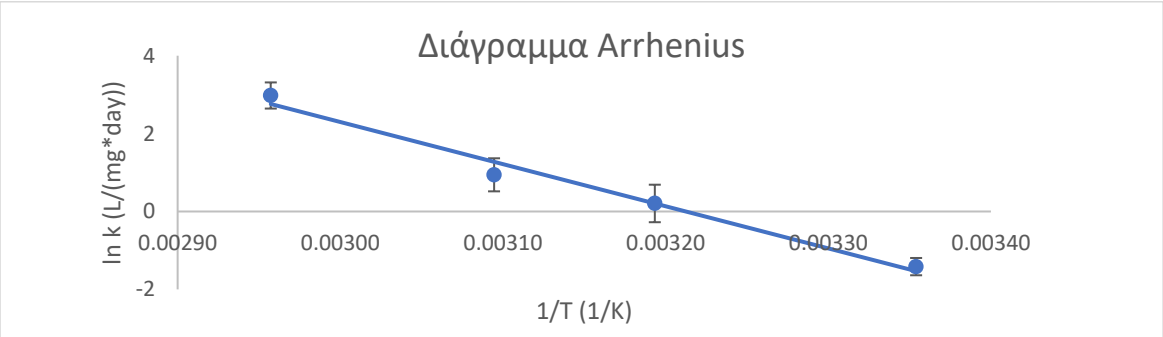
$$k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$ (Εξίσωση 37) (Kekes & Others, 2020)

Όπου k η σταθερά κινητικής της αντίδρασης ($\frac{L}{mg \times \text{day}}$), E_α η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol) και A ο προεκθετικός παράγοντας ($\frac{L}{mg \times \text{day}}$).

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 11, Διάγραμμα 12) Van't Hoff και Arrhenius.



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα Van't Hoff για την προσρόφηση της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 12: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Ακολούθως, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 14), όλες οι θερμοδυναμικές παράμετροι, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας της διεργασίας της προσρόφησης που προέκυψαν από την προσαρμογή των παραπάνω σημείων στις γραμμικοποιημένες εξισώσεις Van't Hoff και Arrhenius. Από την κλίση του διαγράμματος Van't Hoff υπολογίζεται το ΔH^0 (σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες) και από την αποτέμνουσα προσδιορίζεται το ΔS^0. Αντίστοιχα, από την κλίση του διαγράμματος Arrhenius προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης και από την αποτέμνουσα ο προεκθετικός παράγοντας (Kekes & Others, 2020; Anastopoulos & Kyzas, 2014).

Πίνακας 14: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van't Hoff) και σταθερά κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου								
Θερμοκρασία (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol*K)	R^2	k (L/mg*d)	E_a (kJ/mol)	A (L/mg*d)	R^2
298,15	-1,72				0,24			
313,15	-3,40	-91,69	0,32	0,985	1,23	89,94	1,24E+15	0,983
323,15	-4,01				2,57			

338,15	-5,26				19,67			

Από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους προκύπτουν συμπεράσματα για το μηχανισμό της αντίδρασης. Το αρνητικό πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι εφικτή και αυθόρμητη. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται η εφικτότητα της αντίδρασης, γεγονός που φανερώνει ότι κυρίως στάδιο της προσρόφησης αποτελεί ο βαθμός χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των λειτουργικών ομάδων προσροφητικής επιφάνειας και του υπόλοιπου προσροφητικού υλικού (χημειορόφηση). Η αρνητική μεταβολή ενθαλπίας υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη. Ακολούθως, η θετική μεταβολή εντροπίας σε συνδυασμό με την αρνητική τιμή της μεταβολής ενθαλπίας φανερώνουν μία λιγότερο ακανόνιστη διεπαφή στερεού-υγρού διαλύματος κατά την προσρόφηση της καρμίνης (Kekes & Tzia, 2020; Annadurai & Gurusamy, 2008).

Η τιμή ενέργειας ενεργοποίησης (89,94 kJ/mol) είναι μεγαλύτερη από ενδεικτικές τιμές φυσιορόφησης (5-40 kJ/mol), αλλά μικρότερη από τιμές χημειορόφησης (100-800 kJ/mol). Αυτό φανερώνει πως πραγματοποιείται ένας συνδυασμός φυσιορόφησης και χημειορόφησης. Σε συνδυασμό και με τις θερμοδυναμικές παραμέτρους, συμπεραίνεται πως το ελέγχον στάδιο είναι η χημειορόφηση (Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh, 1999; Cantu & Yvette, 2014). Η σταθερά ρυθμού Arrhenius αυξάνεται δραματικά σε θερμοκρασία πάνω από 50 °C, όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα.

6.1.2.3 Ισόθερμες ρόφησης καρμίνης:

Παρουσιάζονται συνολικά στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 15), οι μετρήσεις (q_e, % Y) για τις ισόθερμες ρόφησης. Πραγματοποιούνται 4 σειρές μετρήσεων με τις θερμοκρασίες που απεικονίζει ο Πίνακας 13 και με πανομοιότυπες συνθήκες όπως στη σειρά πειραμάτων επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής τις οποίες απεικονίζει ο Πίνακας 12.

Πίνακας 15: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 40, 50, 65 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
25 °C		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,44[1]	16,41[1]
50,00	91,76[1]	30,59[1, 2]
100,00	74,78[2]	49,85[1, 2]
150,00	65,33[2]	65,33[2]
200,00	51,29[2]	68,38[2]
40 °C		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,12[1]	16,52[1]
50,00	98,37[1]	32,79[1]
100,00	96,98[1]	64,66[1, 2]
150,00	93,86[1]	93,86[1, 2]
200,00	91,54[1]	122,06[2]
50 °C		

Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,80[1]	16,63[1]
50,00	98,71[1]	32,90[1, 2]
100,00	98,51[1]	65,67[1, 2, 3]
150,00	98,78[1]	98,78[2, 3]
200,00	98,11[1]	130,81[3]
65 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,80[1]	16,63[1]
50,00	99,90[1]	33,30[1, 2]
100,00	99,78[1]	66,52[2, 3]
150,00	99,68[1]	99,68[3, 4]
200,00	99,38[1]	132,51[4]

Σημείωση 10: Οι αριθμοί 1-4 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης με $p<0,05$

Σημείωση 11: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.1.2.3.1 Γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 15) προσαρμόστηκαν σε διάφορα μοντέλα ισόθερμων ρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, προσαρμόστηκαν στα μοντέλα Langmuir, Freundlich, Temkin και Dubinin-Radushkevich, τα οποία αναλύθηκαν στο θεωρητικό μέρος της παρούσας ΔΕ. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 16) παρουσιάζονται οι σταθερές των προαναφερόμενων μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης καρμίνης στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

Πίνακας 16: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

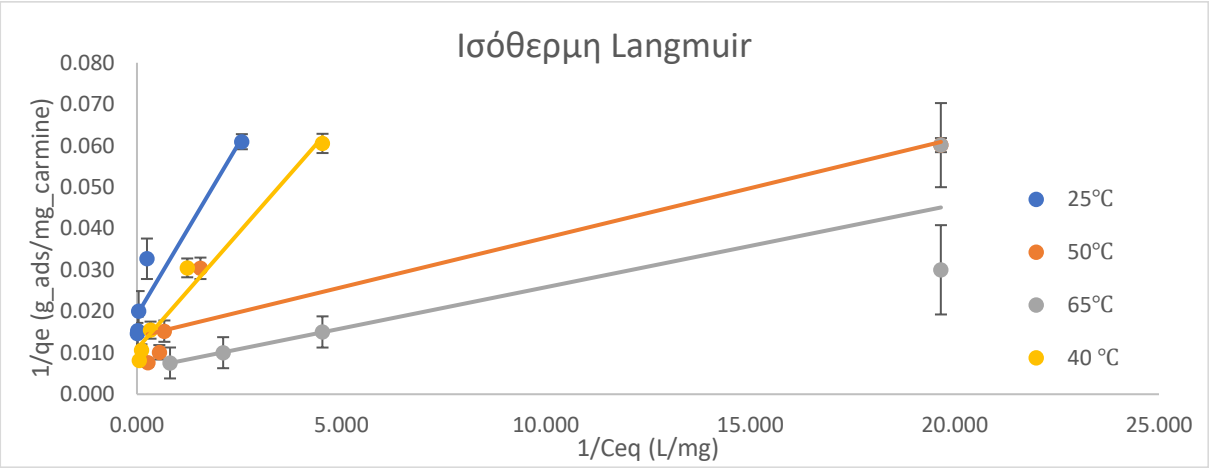
Σταθερές γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,913)	
q_m (mg/g)	52,0833
K_e (L/mg)	1,1566
R_L	0,0006
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,995)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	21,1349
n	3,7313
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,961)	
K_T (L/g)	9,5008
b (kJ/mol)	0,2525
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,740)	
q_m (mg/g)	51,7280

b (mol^2/kJ^2)	0,1170
40 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,974)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	90,9091 0,9735 0,0007
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,993)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$ n	35,0187 2,1829
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,965)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	6,4616 0,1086
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,804)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	80,5115 0,0857
50 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,874)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	112,4638 5,7500 0,0001
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,912)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$ n	60,0759 2,0803
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,752)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	21,1418 0,1104
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,690)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	78,5080 0,0244
65 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,760)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	169,4915 2,9500 0,0002
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,893)	

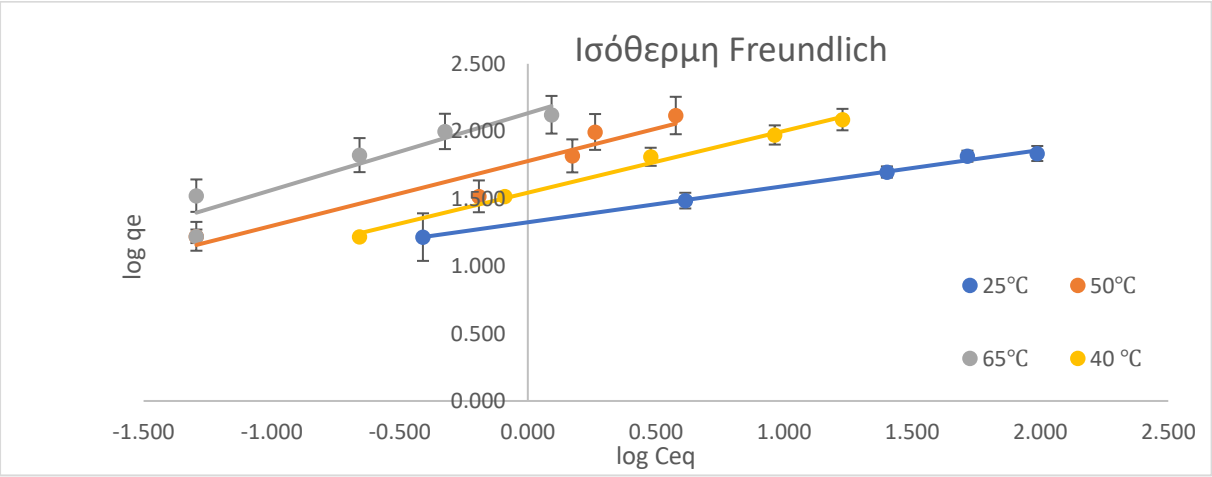
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	135,9878 1,6756
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,979)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	39,6118 0,0838
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,908)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	128,8437 0,0237

Σημείωση 12: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα ισόθερμων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 13, Διάγραμμα 14) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (Temkin, D-R) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 13: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 14: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Σε όλες τις θερμοκρασίες (πλην των 65 °C), καλύτερη προσαρμογή στα σημεία εμφανίζει το μοντέλο Freundlich. Αυτό φανερώνει πως στις μελετώμενες θερμοκρασίες, η προσρόφηση της καρμίνης πραγματοποιείται σε ετερογενή επιφάνεια η οποία ορίζει, εκτός από την επιφανειακή ετερογένεια του προσροφητικού υλικού, την εκθετική κατανομή ενεργών κέντρων με τα ενεργειακά τους επίπεδα. Ως αποτέλεσμα, δημιουργείται βαθμίδωση της χρωστικής ανά στιβάδα επιφάνειας του προσροφητικού υλικού με ισχυρή συγγένεια μεταξύ τους. Οι υψηλές τιμές της σταθεράς K_F, υποδηλώνουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, κάτι που παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο συντελεστής n, όταν είναι μικρότερος από μονάδα και αυτόματα ο συντελεστής 1/n μεγαλύτερος, υποδηλώνει πως το είδος της προσρόφησης είναι χημειορόφηση. Σε όλες τις θερμοκρασίες ο συντελεστής n, είναι μεγαλύτερος από μονάδα, πράγμα που επιβεβαιώνει ότι το είδος της προσρόφησης είναι συνδυασμός χημειορόφησης και φυσιορόφησης. Στους 65 °C, καλύτερη προσαρμογή εμφανίζει το μοντέλο Temkin. Η ισόθερμη Temkin ερμηνεύει τις έμμεσες αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-μολυντή. Η πρότυπη θερμότητα προσρόφησης όλων των μορίων σε κάθε στρώμα μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που ερμηνεύει την αύξηση επιφάνειας των θέσεων κάλυψης των ενεργών κέντρων, προκαλώντας αυθόρμητα μεγαλύτερη χημειορόφηση ιόντων. Ο συντελεστής b, ο οποίος εκφράζει την πρότυπη θερμότητα προσρόφησης, είναι πολύ μικρότερος στους 65 °C (0,0838 kJ/mol), γεγονός που επιβεβαιώνει το παραπάνω αποτέλεσμα (Ayawei & Nimibofa, 2017; Kim & Seoung-Hyun, 2014; Kekes & Tzia, Adsorption of Indigo Carmine on Functional Chitosan and β-Cyclodextrin/Chitosan:Equilibrium, kinetics and mechanism studies, 2020; Araújo & Cleide, 2018).

6.1.2.3.2 Μη γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Πραγματοποιείται η ανάλυση μη γραμμικών μοντέλων με την αντίστοιχη προσαρμογή των παραπάνω σημείων του πίνακα (Πίνακας 15). Για την επίλυση των μη γραμμικών εξισώσεων χρησιμοποιείται το υπολογιστικό εργαλείο solver (GRG Nonlinear/Evolutionary solving method, Excel). Η επίλυση μη γραμμικών εξισώσεων, εφαρμόζεται στα βασικά μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης (Langmuir, Freundlich) για βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων όπως επίσης και για τη σύγκριση των αντίστοιχων εμπειρικών μοντέλων (R-P, Toth, Hill, New model) τα οποία συνδυάζουν τα βασικά μοντέλα. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 17) παρατίθενται οι σταθερές όλων των μοντέλων με τον αντίστοιχο συντελεστή προσαρμογής.

Πίνακας 17: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 °C	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,933)	
q_m (mg/g)	71,7701
K_e (L/mg)	0,1599
R_L	0,0042
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,984)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	21,4226
n	3,7801
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,985)	
A (L/mg)	11,3817

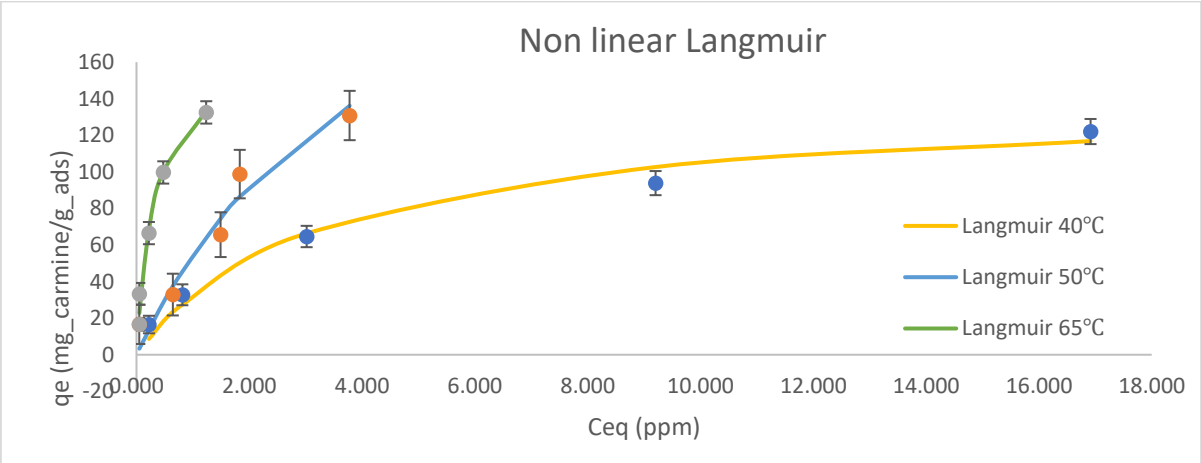
β	0,7527
K (L/g)	262,6635
Μοντέλο Toth (R^2= 0,987)	
q_m (mg/g)	647,6750
n (mg/g)	0,1131
K (mg/g)	688,1007
Μοντέλο Hill (R^2= 0,988)	
q_m (mg/g)	166,7688
n (mg/g)	0,3631
K (mg/g)	7,1830
Μοντέλο New (R^2= 0,959)	
r (mg/g)	2266,2273
p $(L/mg)^z$	0,0137
z	0,1837
40 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,978)	
q_m (mg/g)	81,8366
K_e (L/mg)	0,2990
R_L	0,0022
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,994)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$	37,3236
n	0,4217
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,998)	
A (L/mg)	3,2297
β	0,6668
K (L/g)	159,4533
Μοντέλο Toth (R^2= 0,997)	
q_m (mg/g)	678,7066
n (mg/g)	0,2370
K (mg/g)	1,0428
Μοντέλο Hill (R^2= 0,997)	
q_m (mg/g)	311,1563
n (mg/g)	0,5483
K (mg/g)	7,4272
Μοντέλο New (R^2= 0,987)	

r (mg/g)	927,3789
p $(L/mg)^z$	0,0781
z	0,2191
50 °C	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,957)	
q_m (mg/g)	166,6122
K_e (L/mg)	0,2247
R_L	0,0030
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,952)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$	55,3532
n	0,6853
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,952)	
A (L/mg)	2882,3313
β	0,3148
K (L/g)	159601,2300
Μοντέλο Toth (R^2= 0,969)	
q_m (mg/g)	132,8821
n (mg/g)	0,3787
K (mg/g)	27,1129
Μοντέλο Hill (R^2= 0,960)	
q_m (mg/g)	180,9980
n (mg/g)	1,5072
K (mg/g)	2,5340
Μοντέλο New (R^2= 0,908)	
r (mg/g)	152,7186
p $(L/mg)^z$	6,2677
z	5,1234
65 °C	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,984)	
q_m (mg/g)	520,3298
K_e (L/mg)	3,0959
R_L	0,0002
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,955)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$	127,9578
n	0,4818
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,984)	

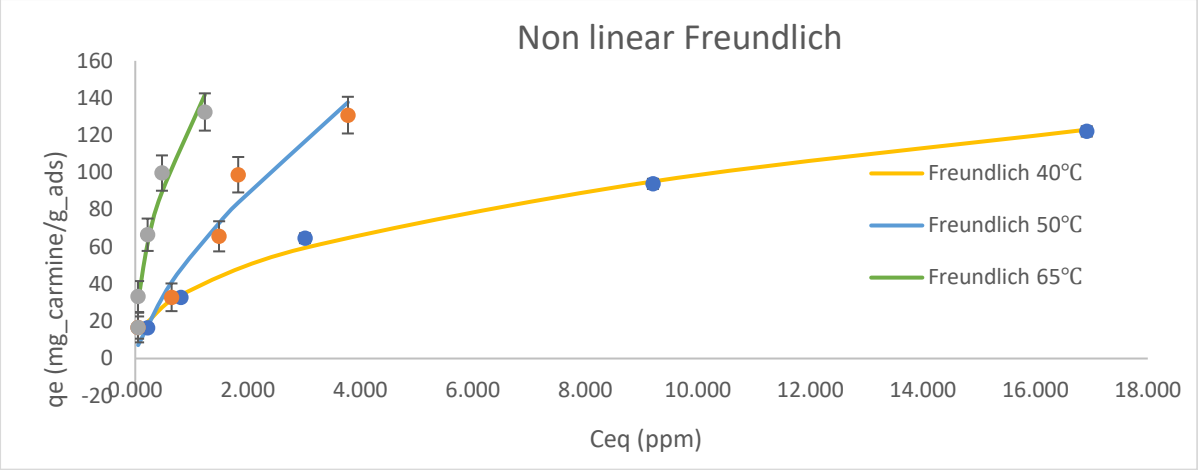
A (L/mg)	3,3993
β	0,9503
K (L/g)	558,0821
Μοντέλο Toth (R^2= 0,984)	
q_m (mg/g)	179,8713
n (mg/g)	0,8798
K (mg/g)	3,2087
Μοντέλο Hill (R^2= 0,985)	
q_m (mg/g)	176,0619
n (mg/g)	0,9409
K (mg/g)	0,3856
Μοντέλο New (R^2= 0,920)	
r (mg/g)	288,8985
p $(L/mg)^z$	3,1503
z	0,0000

Σημείωση 13: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 15, Διάγραμμα 13, Διάγραμμα 16) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (R-P, Hill, Toth, New model) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 15: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 16: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Με μία γενική εικόνα, τα παραπάνω μοντέλα εμφανίζουν μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης σε σχέση με τα γραμμικοποιημένα όπως επίσης τα εμπειρικά μοντέλα εμφανίζουν καλύτερη προσαρμογή (διαφορετική σε κάθε θερμοκρασία) συγκριτικά με τα βασικά μοντέλα Langmuir και Freundlich. Αυτό φανερώνει πως ο συνδυασμός βασικών μοντέλων και εν κατακλείδι διαφόρων φαινομένων περιγράφουν καλύτερα την αντίδραση της προσρόφησης της καρμίνης από τους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

Στους 25 °C, το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης παρουσιάζει το μοντέλο Hill (R^2= 0,988). Η ισόθερμη Hill ερμηνεύει διάφορα είδη προσροφητικών δεσμών όπως το μη ιδανικό φαινόμενο συνεργασίας των ικανοτήτων πρόσδεσης συνδέτη χρωστικής σε ένα ενεργό κέντρο μακρομορίου προσροφητικού υλικού, αναπτύσσοντας έτσι διαφορετικά είδη δεσμού σε κάθε σημείο του μακρομορίου. Στους 40 °C, παρουσιάζεται το μοντέλο Redlich-Peterson ως το πιο αξιόπιστο (R^2= 0,998). Είναι αντίστοιχο μοντέλο 3 παραμέτρων το οποίο συνδυάζει τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Δεν εμφανίζει μονοστρωματική κάλυψη επιφανειακών ενεργών κέντρων αλλά πολυστρωματική κάλυψη η οποία διακρίνεται από διαφορετικές βαθμίδες προσρόφησης προς το κέντρο του κόκκου. Η σταθερά β (0,6668) φανερώνει την εφικτότητα της προσρόφησης (β>0) αλλά και την πολυστρωματική κάλυψη γεγονός που δεν ταυτίζεται πλήρως με το μοντέλο Langmuir (β<1). Όσον αφορά τους 50 °C, η καλύτερη προσαρμογή εμφανίζεται στο μοντέλο Toth (R^2= 0,969). Αυτό το εμπειρικό μοντέλο στηρίζεται πάνω στην εξίσωση Langmuir η οποία ερμηνεύει μονοστρωματική προσρόφηση με πλήρως ανενεργά κορεσμένα ενεργά κέντρα. Ο συντελεστής n (0,3787) ερμηνεύει τη μειωμένη πολυστρωματικότητα, γεγονός που προσεγγίζει τη μονοστρωματική προσρόφηση της καρμίνης και εν κατακλείδι το μοντέλο Langmuir. Τέλος, στην υψηλότερη θερμοκρασία (65 °C), η προσαρμογή των σημείων είναι ισοδύναμη σε 3 διαφορετικά μοντέλα (Langmuir, R-P, Toth). Τα μοντέλα Langmuir και Toth προσομοιώνουν την προσρόφηση σε μονοστρωματική επιφάνεια ενεργών κέντρων. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι σε υψηλές θερμοκρασίες η προσρόφηση έχει μεγάλη εφικτότητα και είναι ταχύτατη, λόγω του ότι μειώνεται, σε μεγάλο βαθμό, η πρότυπη θερμότητα προσρόφησης. Το μοντέλο R-P επιβεβαιώνει την παραπάνω ερμηνεία διότι λειτουργεί ακριβώς όπως το μοντέλο Langmuir (β= 0,9503= 1) (Salih & Shameran, 2017; Terzyk & Artur, 2003; Wu & Feng-Chin, 'A New Linear Form Analysis of Redlich–Peterson Isotherm Equation for the Adsorptions of Dyes', 2010; Ayawei & Nimibofa, 2017; Tanyildizi & Şaban, 2011).

6.1.2.4 Κινητική ανάλυση καρμίνης:

Ο πίνακας (Πίνακας 18) παρακάτω παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα (q_t, % Y) της κινητικής ανάλυσης της καρμίνης μεταβάλλοντας όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση της προσρόφησης. Η χρονική διάρκεια όλων των πειραμάτων κινητικής δεν υπερβαίνει τις 3 h. Μελετώνται οι κινητικές 2 διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων (50 και 100 ppm), 3 διαφορετικών μαζών προσροφητικού (0,3, 0,4 και 0,6 g), 2 διαφορετικών pH (4 και 6) και 2 διαφορετικών θερμοκρασιών (50 και 65 °C). Τα χρονικά διαστήματα μετρήσεων διαφέρουν σε περιπτώσεις που η κινητική της αντίδρασης είναι ταχύτατη.

Πίνακας 18: Ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και προσροφούμενη ποσότητα της καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	1,93[1]	0,64[1]
20	58,20[2]	19,40[2]
40	73,97[3]	24,66[3]
60	79,22[3]	26,41[3]
80	91,08[4]	30,36[4]
100	98,54[4, 5]	32,85[4, 5]
130	99,39[5]	33,13[5]
180	99,90[5]	33,30[5]
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	1,14[1]	0,76[1]
20	63,85[2]	42,56[2]
40	81,14[3]	54,09[3]
60	87,58[4]	58,38[4]
80	91,64[4, 5]	61,10[4, 5]
100	95,63[4, 5]	63,75[4, 5]
130	98,17[5]	65,45[5]
180	99,78[5]	66,52[5]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	0,63[1]	0,31[1]
20	58,25[2]	29,13[2]
40	84,19[3]	42,09[3]
60	93,93[4]	46,97[3, 4]
80	97,75[4]	48,87[4]
100	99,61[4]	49,81[4]
130	99,78[4]	49,89[4]
180	99,95[4]	49,97[4]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	3,93[1]	1,31[1]
20	66,64[2]	22,21[2]

40	86,64[3]	28,88[2]
60	96,05[4]	32,02[2]
80	99,19[4, 5]	33,06[2]
100	99,78[4, 5]	33,26[2]
130	99,95[5]	33,32[2]
180	99,95[5]	33,32[2]
Θερμοκρασία (℃): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	2,15[1]	1,44[1]
5	74,44[2]	49,63[2]
10	87,15[3]	58,10[3]
15	91,81[3, 4]	61,21[3, 4]
20	96,81[3, 4, 5]	64,54[3, 4, 5]
30	97,66[4, 5]	65,11[4, 5]
40	99,78[5]	66,52[5]
180	99,95[5]	66,63[5]
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	3,59[1]	2,40[1]
20	39,69[2]	26,46[2]
40	54,02[2, 3]	36,01[2, 3]
60	65,03[3, 4]	43,36[3, 4]
80	72,41[3, 4]	48,27[3, 4]
100	74,53[4]	49,68[4]
130	83,68[4]	55,79[4]
180	84,61[4]	56,41[4]

Σημείωση 14: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των χρονικών στιγμών με $p<0,05$

Σημείωση 15: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.1.2.4.1 Γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Προσαρμόστηκαν τα αποτελέσματα σε γραμμικοποιημένα μοντέλα κινητικής. Τις σταθερές των μοντέλων ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης, του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης, Elovich, Avrami και Bangham, τις απεικονίζει ο Πίνακας 19.

Πίνακας 19: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων											
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	124,64	q_m (mg/g)	35,46	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	1,33	β (g/min)	0,14	n	0,98	α	0,04
k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,08	I (mg/g)	17,31	α [mg/(g*min)]	6,03	K_{avr}	0,76	k_o	1,58
R^2	0,946	R^2	0,988	R^2	0,818	R^2	0,948	R^2	0,911	R^2	0,960
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											

Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	76,33	q_m (mg/g)	68,97	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	1,77	β (g/min)	0,09	n	0,72	α	0,05
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,12	I (mg/g)	44,53	α [mg/(g*min)]	32,91	K_{avr}	0,63	k_o	1,50
R^2	0,985	R^2	0,996	R^2	0,917	R^2	0,956	R^2	0,988	R^2	0,948
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	113,32	q_m (mg/g)	52,36	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	0,99	β (g/min)	0,11	n	1,10	α	0,04
k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,14	I (mg/g)	38,35	α [mg/(g*min)]	16,57	K_{avr}	0,75	k_o	1,16
R^2	0,984	R^2	0,994	R^2	0,679	R^2	0,832	R^2	0,993	R^2	0,838
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	124,36	q_m (mg/g)	34,48	k_d [mg/(g*min-^{0,5})]	0,53	β (g/min)	0,20	n	1,10	α	0,04
k_1 (1/min)	0,06	k_2 [g/(min*mg)]	0,20	I (mg/g)	27,18	α [mg/(g*min)]	32,60	K_{avr}	0,74	k_o	0,81
R^2	0,988	R^2	0,997	R^2	0,601	R^2	0,822	R^2	0,990	R^2	0,826
Θερμοκρασία (℃): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	67,54	q_m (mg/g)	67,11	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	3,85	β (g/min)	0,22	n	0,69	α	0,02
k_1 (1/min)	0,14	k_2 [g/(min*mg)]	1,03	I (mg/g)	44,46	α [mg/(g*min)]	197051,81	K_{avr}	0,33	k_o	1,77
R^2	0,953	R^2	1,000	R^2	0,843	R^2	0,690	R^2	0,954	R^2	0,694
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	99,90	q_m (mg/g)	61,35	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	2,90	β (g/min)	0,07	n	0,95	α	0,05
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,05	I (mg/g)	20,30	α [mg/(g*min)]	4,64	K_{avr}	0,76	k_o	1,44
R^2	0,890	R^2	0,976	R^2	0,916	R^2	0,989	R^2	0,928	R^2	0,984

Σημείωση 16: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα κινητικής

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 19), η μελέτη κινητικής, περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, πλην της περίπτωσης μελέτης κινητικής που το pH είναι ίσο με 6. Αυτό υποδηλώνει ότι οι συνθήκες ευνοούσαν τη χρωστική να διαχυθεί πάνω στους κόκκους χιτοζάνης, αλλά το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η προσρόφηση των μορίων της χρωστικής στα επιφανειακά ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Παρατηρείται πως η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού, αλλά και η σταθερά του ρυθμού της ψευδοδεύτερης τάξης κινητικής αυξάνονται σημαντικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μολυντή στο υδατικό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη βαθμίδωση της συγκέντρωσης ανάμεσα στο διάλυμα και το στερεό, γεγονός που οδηγεί στην ταχύτερη και περισσότερο εφικτή διάχυση της χρωστικής στα ενεργά κέντρα του υλικού. Η αύξηση ποσότητας (μάζας) προσροφητικού υλικού

οδηγεί σε χαμηλότερο q_e, αλλά οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη σταθερά ρυθμού (k_2), γεγονός το οποίο αιτιολογείται από την παρουσία περισσότερων ενεργών κέντρων στη μονοστρωματική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (q_m) παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη, αλλά η σταθερά του ρυθμού γίνεται κατά 9 φορές μεγαλύτερη (1,03 έναντι 0,12 g/(min*mg)). Όταν αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων της χρωστικής στο υδατικό διάλυμα, αυξάνεται το φαινόμενο της χημειορόφησης. Παρά το γεγονός ότι σε όλα τα πειράματα παρατηρείται συνδυασμός χημειορόφησης-φυσιορόφησης, στις υψηλές θερμοκρασίες (65 °C) η προσρόφηση πρακτικά πραγματοποιείται με χημειορόφηση. Αυτό ερμηνεύει την επιτάχυνση του ελέγχοντος σταδίου (προσρόφηση μορίων της χρωστικής στα ενεργά κέντρα της μονοστρωματικής επιφάνειας του προσροφητικού υλικού) και εν κατακλείδι την αύξηση της συνολικής κινητικής του συστήματος (Cantu & Yvette, 2014; Zhu & Tianyi, 2017; Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh, 1999; Yassine & Wafaa, 2019; Akazdam, Chafi, Yassine, & Gourich, 2017).

Στην περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο από το προκαθορισμένο (6 έναντι 4), την καλύτερη προσαρμογή εμφανίζει το μοντέλο Elovich (R^2= 0,989). Σε υψηλότερο pH, η καρμίνη εμφανίζει βιολετί χρώμα, γεγονός που υποδηλώνει πως η καρμίνη είναι αφόρτιστη στο διάλυμα και δημιουργεί ανταγωνισμό με τις αφόρτιστες ομάδες υδροξυλίου της χιτοζάνης. Αυτό δημιουργεί μία ενεργειακή ετερογένεια η οποία ερμηνεύεται άμεσα από το μοντέλο Elovich κατά το οποίο η ανταγωνιστική προσρόφηση, που όσο αυξάνεται το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας, η πρότυπη ενέργεια προσρόφησης μειώνεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η εφικτότητά της. Η μεγάλη τιμή της σταθεράς α υποδηλώνει τη διαφορά του ρυθμού στην αρχή σε σχέση με το τέλος της προσρόφησης, ενώ η μικρή τιμή της σταθεράς β φανερώνει πως σε μεγαλύτερα pH, καθώς καλύπτονται οι θέσεις κάλυψης των ενεργών κέντρων, αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορόφησης κάτι που επαληθεύει ξανά τη μείωση της εφικτότητας της αντίδρασης (Bethesda (MD) & National Center for Biotechology information, 2004; Zhu & Tianyi, 2017; Feng-Chin & Wu, 2009; EFSA, Scientific Opinion on the Re-evaluation of Cochineal, Carminic Acid, Carmines (E 120) as a Food Additive, 2015; Mezenner, Yeddou, & Bensmaili, 2009).

6.1.2.4.2 Μη γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Τα κινητικά μοντέλα (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης, μοντέλο Elovich) τα οποία παρουσίασαν τις καλύτερες συνολικά προσαρμογές από την παραπάνω ανάλυση, επιλύθηκαν με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver (GRG Nonlinear solving method, Excel). Η παρουσίαση των σταθερών και η σύγκρισή τους με τις σταθερές που προκύπτουν από τα αντίστοιχα γραμμικοποιημένα μοντέλα, πραγματοποιείται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 20).

Πίνακας 20: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της καρμίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές των γραμμικών μοντέλων

Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	124,64	q_m (mg/g)	35,46	β (g/min)	0,14	q_m (mg/g)	33,24	q_m (mg/g)	31,27	β (g/min)	0,14
k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,08	α [mg/(g*min)]	6,03	k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,06	α [mg/(g*min)]	5,37
R^2	0,946	R^2	0,988	R^2	0,948	R^2	0,982	R^2	0,994	R^2	0,989
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	

q_m (mg/g)	76,33	q_m (mg/g)	68,97	β (g/min)	0,09	q_m (mg/g)	66,49	q_m (mg/g)	63,36	β (g/min)	0,09
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,12	α [mg/(g*min)]	32,91	k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,11	α [mg/(g*min)]	20,35
R^2	0,985	R^2	0,996	R^2	0,956	R^2	0,989	R^2	0,997	R^2	0,994
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	113,32	q_m (mg/g)	52,36	β (g/min)	0,11	q_m (mg/g)	49,96	q_m (mg/g)	47,79	β (g/min)	0,10
k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,14	α [mg/(g*min)]	16,57	k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,13	α [mg/(g*min)]	11,02
R^2	0,984	R^2	0,994	R^2	0,832	R^2	1,000	R^2	1,000	R^2	0,972
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	124,36	q_m (mg/g)	34,48	β (g/min)	0,20	q_m (mg/g)	33,31	q_m (mg/g)	32,19	β (g/min)	0,19
k_1 (1/min)	0,06	k_2 [g/(min*mg)]	0,20	α [mg/(g*min)]	32,60	k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,17	α [mg/(g*min)]	41,12
R^2	0,988	R^2	0,997	R^2	0,822	R^2	0,998	R^2	0,999	R^2	0,948
Θερμοκρασία (°C): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	67,54	q_m (mg/g)	67,11	β (g/min)	0,22	q_m (mg/g)	66,63	q_m (mg/g)	66,10	β (g/min)	0,22
k_1 (1/min)	0,14	k_2 [g/(min*mg)]	1,03	α [mg/(g*min)]	1,97E+05	k_1 (1/min)	0,24	k_2 [g/(min*mg)]	1,03	α [mg/(g*min)]	2,47E+05
R^2	0,953	R^2	1,000	R^2	0,690	R^2	0,991	R^2	1,000	R^2	0,980
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	99,90	q_m (mg/g)	61,35	β (g/min)	0,07	q_m (mg/g)	55,88	q_m (mg/g)	51,41	β (g/min)	0,06
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,05	α [mg/(g*min)]	4,64	k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,10	α [mg/(g*min)]	1,70
R^2	0,890	R^2	0,976	R^2	0,989	R^2	0,989	R^2	0,954	R^2	0,992

Σημείωση 17: Ο υπολογισμός των σταθερών μη γραμμικών κινητικών μοντέλων πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 20), η μέθοδος επίλυσης solver επιτυγχάνει καλύτερες προσαρμογές στις τιμές των σταθερών. Παρατηρείται ακριβώς το ίδιο φαινόμενο όπως με τις τιμές προσαρμογής που εμφανίζει ο Πίνακας 19, δηλαδή το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα όλες τις περιπτώσεις είναι η ψευδοδεύτερης τάξης κινητική πλην της περίπτωσης βασικότερου pH, το οποίο περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Elovich.

6.1.2.5 Αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:

Η αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου πραγματοποιείται σε 4 διαφορετικά πειράματα (όμοιος/διαφορετικός συνδέτης-όμοια/διαφορετική μέθοδος ξήρανσης) των 5 επαναλήψεων. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι αυτές που επιτυγχάνουν πλήρη

καθαρισμό του νερού χωρίς να επικρατεί ακραία τιμή pH, θερμοκρασίας ή μάζας προσροφητικού υλικού, δηλαδή τις συνθήκες του πειράματος αναφοράς (C_o= 100 mg/L) της κινητικής ανάλυσης (αναλυτικότερα τις παρουσιάζει ο Πίνακας 6). Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 21) παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα.

Πίνακας 21: Ποσοστό απομάκρυνσης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, φτιαγμένοι με 4 διαφορετικές πορείες, σε 5 κύκλους αναγέννησης (αρχική συγκέντρωση καρμίνης: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, T: 50 °C, pH: 4)

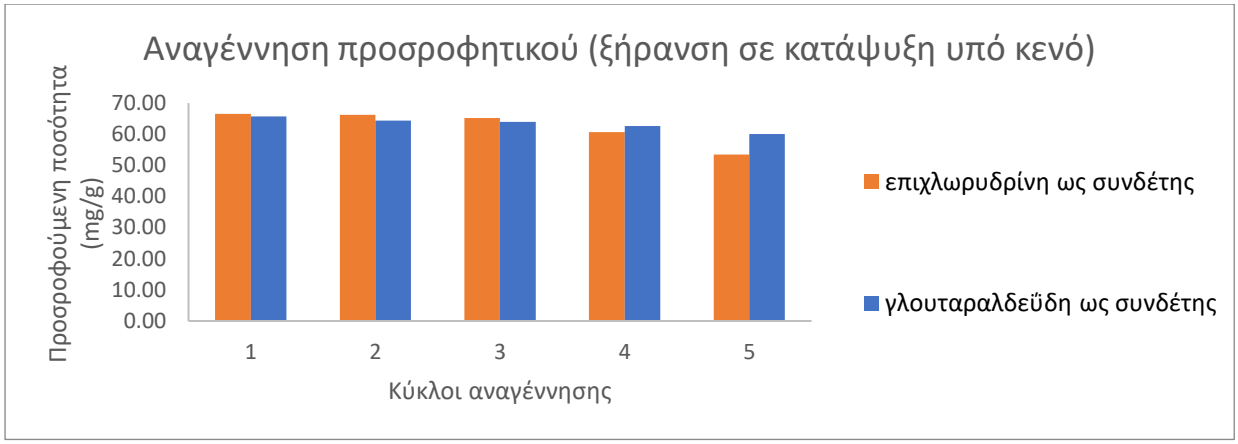
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: γλουταραλδεΰδη, ξήρανση: κατάψυξη υπό κενό)		
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
1	$98,51^{A, 1}$	$65,67^{A, 1}$
2	$96,47^{A, 1, 2}$	$64,32^{A, 1, 2}$
3	$95,88^{A, 2, 3}$	$63,92^{A, 2, 3}$
4	$93,93^{A, 2, 3}$	$62,62^{A, 2, 3}$
5	$90,12^{A, 3}$	$60,08^{A, 3}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: γλουταραλδεΰδη, ξήρανση: συμβατική ξήρανση στους 50 ℃)		
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
1	$96,14^{B, 1}$	$64,09^{B, 1}$
2	$71,64^{B, 2}$	$47,76^{B, 2}$
3	$55,46^{B, 2, 3}$	$36,97^{B, 2, 3}$
4	$47,66^{B, 2, 3}$	$31,77^{B, 2, 3}$
5	$14,19^{B, 3}$	$9,46^{B, 3}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: επιχλωρυδρίνη, ξήρανση: κατάψυξη υπό κενό)		
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
1	$99,78^{A, 1}$	$66,52^{A, 1}$
2	$99,27^{A, 1, 2}$	$66,18^{A, 1, 2}$
3	$97,75^{A, 1, 2}$	$65,16^{A, 1, 2}$
4	$91,05^{A, 2}$	$60,70^{A, 2}$
5	$80,20^{A, 3}$	$53,47^{A, 3}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: επιχλωρυδρίνη, ξήρανση: συμβατική ξήρανση στους 50 ℃)		
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
1	$97,92^{B, 1}$	$65,28^{B, 1}$
2	$48,68^{B, 2}$	$32,45^{B, 2}$
3	$33,25^{B, 2, 3}$	$22,17^{B, 2, 3}$
4	$18,93^{B, 3, 4}$	$12,62^{B, 3, 4}$
5	$8,25^{B, 4}$	$5,50^{B, 4}$

Σημείωση 18: Οι αριθμοί 1-4 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των κύκλων αναγέννησης με $p<0,05$

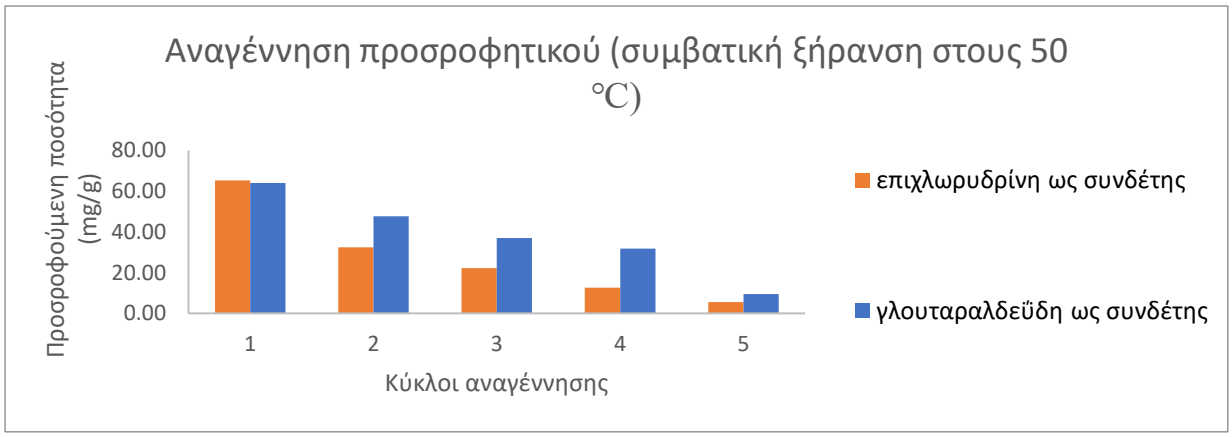
Σημείωση 19: Τα γράμματα A-B υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των προσροφητικών υλικών με $p<0,05$

Σημείωση 20: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις το καθένα

Πιο κάτω παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 17, Διάγραμμα 18) προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει των κύκλων αναγέννησης. Η παρουσίαση των διαγραμμάτων στηρίζεται στη στατιστική ανάλυση που φανερώνει ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα προσροφητικά υλικά με διαφορετικούς συνδέτες αλλά υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα προσροφητικά υλικά που έχουν ξηρανθεί με διαφορετικό τρόπο.

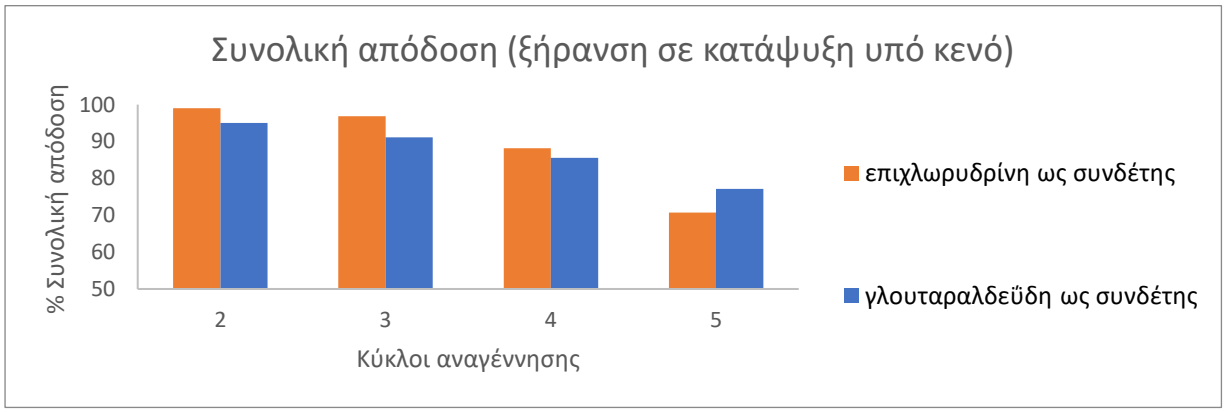


Διάγραμμα 17: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με κατάψυξη υπό κενό

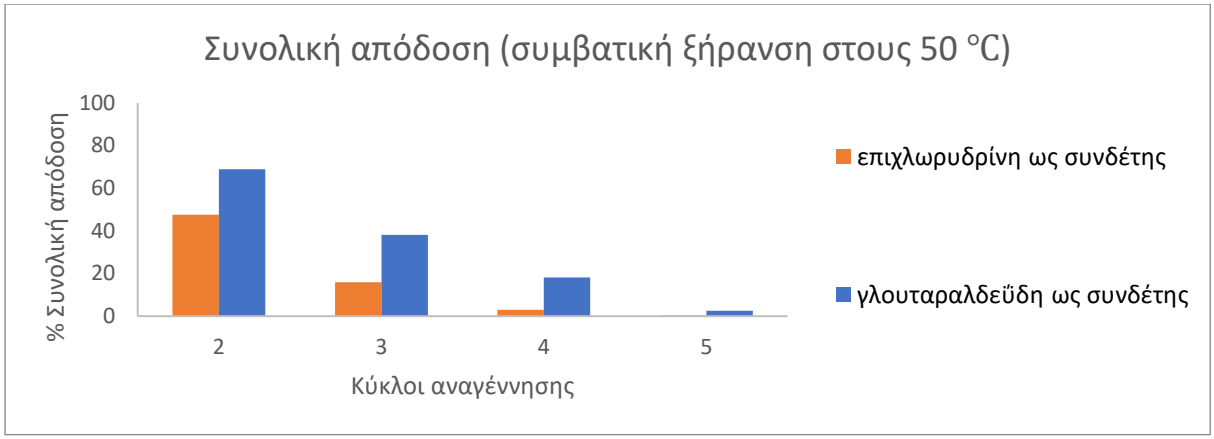


Διάγραμμα 18: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με συμβατική ξήρανση στους 50 °C

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο κατασκευάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 19, Διάγραμμα 20) ακολούθως που παρουσιάζουν το ποσοστό συνολικής απόδοσης των κύκλων αναγέννησης.



Διάγραμμα 19: Συνολική απόδοση σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με κατάψυξη υπό κενό



Διάγραμμα 20: Συνολική απόδοση σε κάθε κύκλο αναγέννησης για τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με συμβατική ξήρανση στους 50 °C

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 21, Διάγραμμα 17, Διάγραμμα 18, Διάγραμμα 19, Διάγραμμα 20) τα μετρούμενα μεγέθη (q_e, % Y), μειώνονται σε κάθε κύκλο αναγέννησης. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται σε αντιστοιχία με την καμπύλη αφυδάτωσης η οποία παρουσιάζει την ισόθερμη μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας κατά την προσρόφηση και την εκρόφηση, οι οποίες δεν ταυτίζονται. Όταν η χρωστική εκροφάται σε αλκαλικό διάλυμα από τους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, πραγματοποιείται μία ακαριαία εκρόφηση (περίοδος σταθερού ρυθμού εκρόφησης) ενώ αφήνεται μέχρι και 2 h υπό έντονη ανάδευση για να εκροφηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη χρωστική (περίοδος μειούμενου ρυθμού εκρόφησης). Στο στάδιο σταθερού ρυθμού, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι κορεσμένη, καθώς μεταφέρεται μολυντής από το εσωτερικό του με ταχύτατο ρυθμό. Στο στάδιο μειούμενου ρυθμού εκρόφησης, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού που παραμένει κορεσμένη συνεχώς μειώνεται καθώς ο ρυθμός μεταφοράς χρωστικής μειώνεται επίσης (Sahin, Serpil, & Servit Gulum Sumnu, 2006; Singh & Heldman, 2004; Heldman & Lund, 1992; Rego & T.V., 2013).

Σημαντικές διαφορές παρουσιάζουν τα προσροφητικά υλικά τα οποία ξηράνθηκαν με διαφορετικό τρόπο κατά τη διάρκεια παρασκευής τους. Προκύπτει ένα γενικό συμπέρασμα ότι τα προσροφητικά υλικά τα οποία ξηράνθηκαν σε κατάψυξη υπό κενό παρουσιάζουν πολύ αποτελεσματικότερη προσροφητική ικανότητα, σε μεταγενέστερους κύκλους αναγέννησης σε σχέση με τα προσροφητικά υλικά τα οποία έχουν ξηρανθεί με συμβατική ξήρανση. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται σχετικά με την ποροσιμετρία του υλικού, συγκεκριμένα της χιτοζάνης η οποία έχει μία σπογγώδη δομή με αρκετά μεγάλο πορώδες. Όταν το υλικό ξηραίνεται με συμβατική ξήρανση, επιτυγχάνεται μία κατάρρευση αυτής της σπογγώδους δομής της χιτοζάνης, και αφού εξατμιστεί το νερό από τη μονοστρωματική επιφάνεια, το υλικό συρρικνώνεται. Αυτό έχει ως επακόλουθο τη μείωση του πραγματικού όγκου και εν κατακλείδι του πραγματικού πορώδους του υλικού. Η μέθοδος ξήρανσης υπό κενό, προκαλεί πολύ μικρότερη συρρίκνωση (ανάλογη της πίεσης του καταψύκτη) στο υλικό και το γεγονός του ότι καταψύχεται το νερό του μονομοριακού στρώματος, οδηγεί στην απόκτηση ανθεκτικότητας η οποία αποτρέπει τη συρρίκνωσή του σε περίπτωση εφαρμογής θλίψης κατά την άλεση και μεταφορά. Όσον αφορά τον πρώτο κύκλο αναγέννησης, όλα τα υλικά εμφανίζουν παραπλήσια μεγέθη (q_e, % απομάκρυνση καρμίνης). Αυτό παρατηρείται λόγω του πλήρους καθαρισμού του νερού, κάτι που δεν παρατηρείται στους επόμενους κύκλους (Rego & T.V., 2013; Karathanos & V.T., 1996; Oikonomou, 2011; Ikeda & Takeshi, 2014).

Ως μία γενική εικόνα για την επιλογή συνδέτη, αποδεικνύεται πως η χρήση γλουταραλδεΰδης καθιστά το προσροφητικό υλικό καταλληλότερο για αναγέννηση, αφού στον τελικό (5^{ο}) κύκλο

αναγέννησης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Το γεγονός ερμηνεύεται από την ικανότητα σύνδεσης της χιτοζάνης με το διοξείδιο του δημητρίου και το πορώδες του υλικού. Ο μηχανισμός σύνδεσης της χιτοζάνης με το διοξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιώντας γλουταραλδεΰδη οφείλεται στις αμινομάδες των κυκλικών μορίων της χιτοζάνης οι οποίες αντιδρούν με τη γλουταραλδεΰδη σχηματίζοντας ιμίνες οι οποίες σταθεροποιούνται, μέσω συντονισμού με τους αιθυλενικούς δεσμούς, και συνδέονται μέσω των σταυροδεσμών με τα ιόντα του διοξειδίου του δημητρίου. Η επιχλωρυδρίνη, αντίστοιχα, συνδέεται με τη χιτοζάνη μέσω των αμινομάδων με πανομοιότυπο τρόπο, αλλά και υδροξυλομάδων, κυρίως όμως με τις υδροξυλομάδες της χιτοζάνης σε βασικό pH, δημιουργώντας σταυροδεσμούς με τα ιόντα του διοξειδίου του δημητρίου. Η δημιουργία σταυροδεσμών με υδροξυλομάδες χιτοζάνης, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση ιόντων, οδηγεί στη μείωση ικανότητας πρόσληψης ανιόντος χρωστικής. Πειραματικά, οι κόκκοι με συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη εμφάνισαν μεγαλύτερη διόγκωση και εν κατακλείδι μικρότερη πυκνότητα. Αυτό οδηγεί αυτόματα σε μεγαλύτερο πορώδες (Zhu & Tianyi, 2017; Vakili & Mohammadtaghi, 2018; Nishad, Padala, & Abdul, 2021; Emami & Zahraalsadat, 2013).

6.1.2.6 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με άλλα προσροφητικά υλικά:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 22) παρουσιάζεται η μέγιστη θεωρητική τιμή προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (q_m), η οποία υπολογίζεται από το μοντέλο Langmuir στους 25 °C με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (C_o), συγκρίνοντας τα αποτελέσματα (για την ίδια χρωστική) με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, προκειμένου να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Πίνακας 22: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών

Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας με βάση το μοντέλο Langmuir στους 25 °C (παράγοντας μεταβλητότητας: αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co)		
Προσροφητικό υλικό	q_m (mg_carmine/g_ads)	Βιβλιογραφία
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου	71,77	Παρούσα Δ.Ε
Νανοράβδοι ανθρακούχου υδροξυαπατίτη	93,63	(Liu & Guanxiong, 2017)
Φλοιοί Φιστικιού τροποποιημένοι με Αιθυλενοδιαμίνη	87,70	(Song & Yinghua, 2016)
Υβρίδιο MOFs/GO	77,61	(Li & Ling, 2016)
Συνθετικός μεσοπορώδης άνθρακας	48,51	(Misriyani , Tutik , & Darjito, 2020)
Πράσινη χιτίνη Nanowhiskers	157,82	(Meshkat & Seyyed, 2019)
Συνθετικός μεσοπορώδης ενεργός άνθρακας	101,06	(Misriyani , Tutik , & Darjito, 2020)
Τροποποιημένο δέρμα γιάμ με πολυαιθυλενοϊμίνη	500,13	(Yan-zhuo & Jun, 2016)
Νανοσωματίδια αποτυπωμένου πολυμερούς (M)	57,03	(Yu & Zhihai, 2016)
Νανοσωματίδια αποτυπωμένου πολυμερούς (N)	81,68	(Yu & Zhihai, 2016)
Ίνες μαλλιού	86,95	(Somayeh & Siyamak, 2017)
Φυσικός (από φυσική πηγή) μικροπορώδης ενεργός άνθρακας	8,73	(Mater & Samer, 2021)
Κέλυφος φυστικιού με δημιουργία σταυροδεσμών	5,44	(Song & Liu, 2014)

Ο Πίνακας 22 φανερώνει πως οι κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου παρουσιάζουν μεσαία προς υψηλή προσροφητική ικανότητα, σχετικά με τα άλλα προσροφητικά υλικά της

βιβλιογραφίας. Αποτελούν μία φθηνότερη και ευκολότερη κατασκευαστικά λύση από προσροφητικά υλικά τα οποία χρήζουν περίπλοκης χημικής επεξεργασίας. Επίσης, είναι αποτελεσματικότερα σε σχέση με φυσικά (ή φυσικά επεξεργασμένα) προσροφητικά (κέλυφος φιστικιού, φυσικός ενεργός άνθρακας).

6.1.3 Προσρόφηση καρμίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση ενεργού άνθρακα:

Πραγματοποιείται η ίδια αντίστοιχη σειρά πειραμάτων ισορροπίας και προσαρμογές σε μοντέλα, σε πανομοιότυπες συνθήκες, με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα (πηγή: κέλυφος καρύδας).

6.1.3.1 Πειραματικές σειρές μελέτης ισορροπίας:

6.1.3.1.1 Επίδραση pH:

Ο πίνακας (Πίνακας 23) που παρουσιάζεται πιο κάτω φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα προσρόφησής της ανά μονάδα μάζας προσροφητικού όπως στο 6.1.2.1.1 Επίδραση pH:.

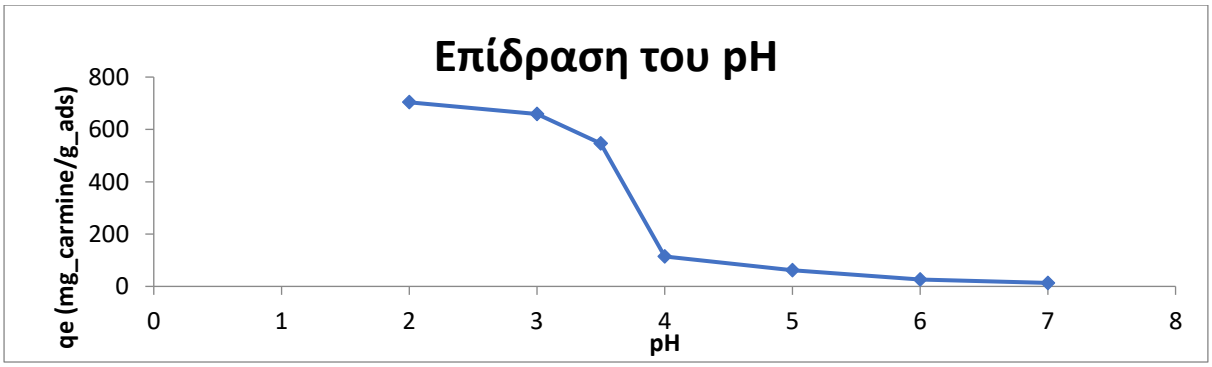
Πίνακας 23: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
pH	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
2	87,94[1]	703,53[1]
3	82,31[1]	658,44[1]
3,5	68,32[2]	546,58[2]
4	14,34[3]	114,71[3]
5	7,69[4]	61,49[4]
6	3,28[4, 5]	26,24[4, 5]
7	1,67[5]	13,36[5]

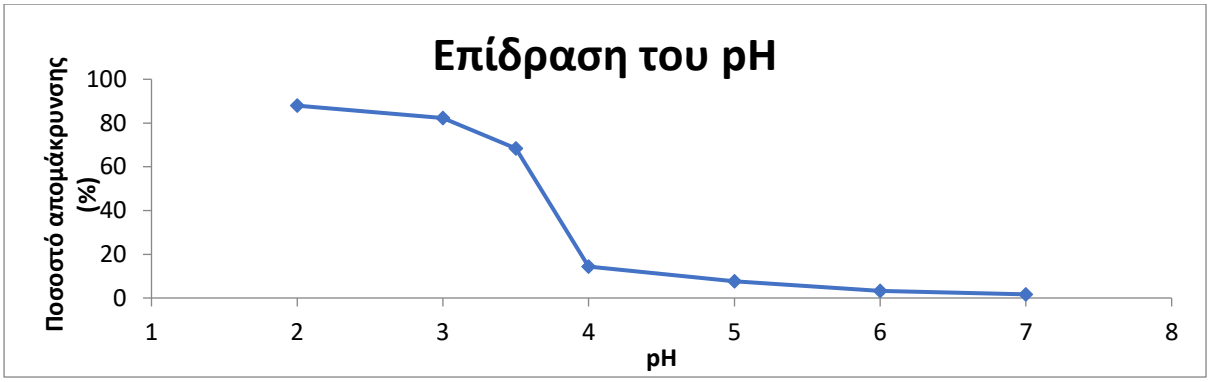
Σημείωση 21: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών του pH με $p<0,05$

Σημείωση 22: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 21, Διάγραμμα 22) που κατασκευάστηκαν με βάση τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις.



Διάγραμμα 21: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 22: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Τα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 21, Διάγραμμα 22) εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά (όπως για κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου) με βέλτιστο pH 2 (% Y= 87,94, q_e= 703,53 mg/g). Αυτή η χρωματική αλλαγή (πάνω από pH 4) υποδηλώνει την αρνητική φόρτιση των μορίων της καρμίνης, γεγονός που προκαλεί παρουσία αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και εν κατακλείδι τη θετική φόρτιση της επιφάνειάς του. Σε υψηλότερες τιμές pH παρουσιάζεται δραματική μείωση των μετρούμενων μεγεθών (% Y, q_e). Αυτό ερμηνεύεται από τα μη φορτισμένα μόρια καρμίνης τα οποία δεν ευνοούν την προσρόφηση. Ο μολυντής στα υδατικά διαλύματα μπορεί να προσροφηθεί από τον ενεργό άνθρακα με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς. Με αντιδράσεις αλληλεπίδρασης διασποράς των π-ηλεκτρονίων, με σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και σχηματισμό συμπλόκου ηλεκτρονίων μεταξύ δότη και δέκτη. Τα σύμπλοκα στην επιφάνεια του άνθρακα χαρακτηρίζονται ως βασικά, όξινα και ουδέτερα. Με βάση το pH, κυριαρχούν τα ανάλογα σύμπλοκα. Η παρουσία πόλωσης (σε όξινα pH) ανάμεσα στα μόρια καρμίνης (αρνητικό φορτίο) και την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (θετικό φορτίο) ευνοεί και τους τρεις μηχανισμούς όπως επίσης και το σχηματισμό όξινου συμπλόκου που εν τέλει αυξάνουν την απόδοση της προσρόφησης (Bernal, Erto, & Giraldo, 2017; Wang & Zhu, 2007).

6.1.3.1.2 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 24) παρουσιάζονται συνολικά η % απόδοση απομάκρυνσης της καρμίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μεταβάλλοντας τη μάζα σκόνης ενεργού άνθρακα.

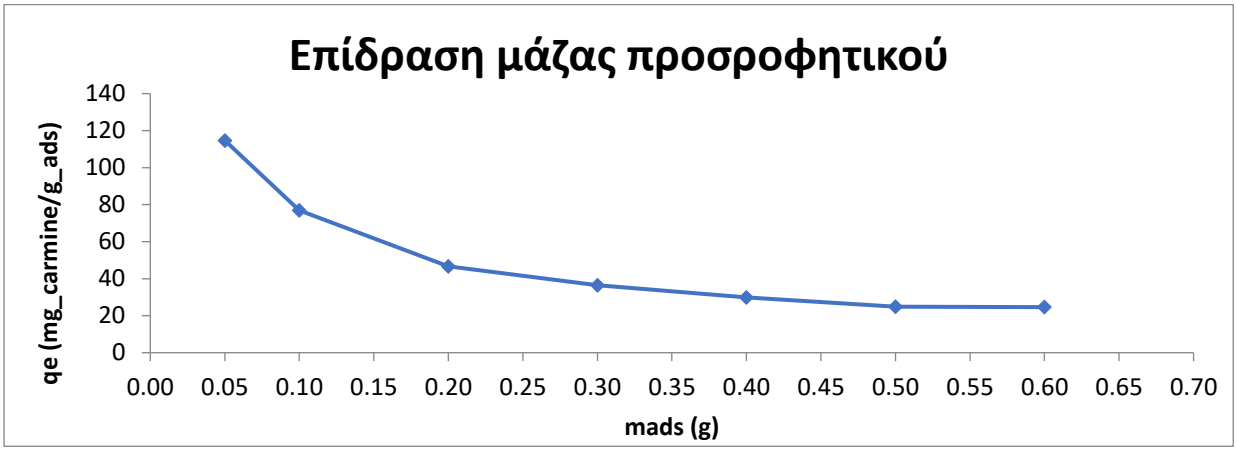
Πίνακας 24: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
0,05	14,34[1]	114,71[1]
0,10	19,25[2]	77,02[2]
0,20	23,36[3]	46,73[2, 3]
0,30	27,35[4]	36,46[2, 3]
0,40	29,93[4, 5]	29,93[2, 3]
0,50	31,12[5]	24,89[3]
0,60	36,92[6]	24,62[3]

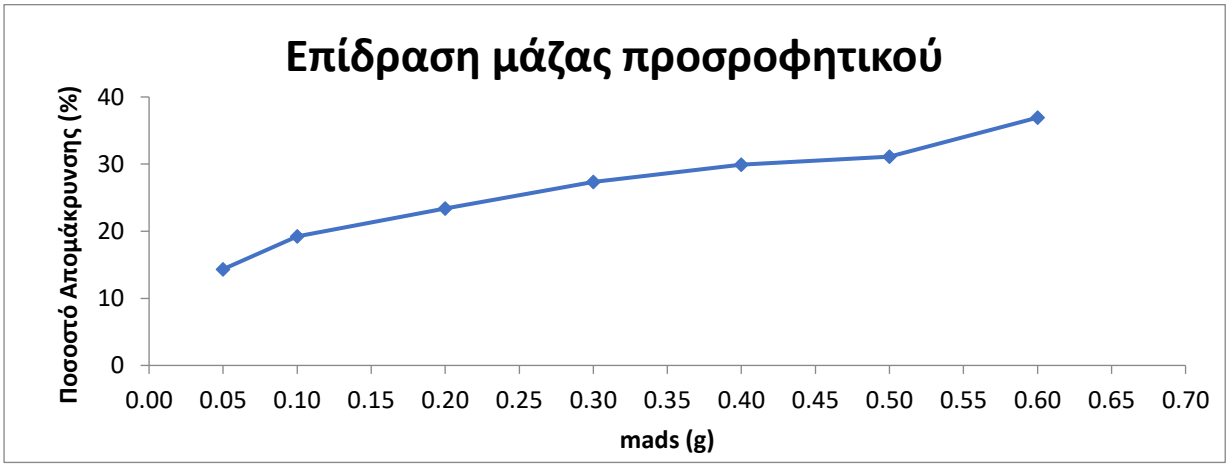
Σημείωση 23: Οι αριθμοί 1-6 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών μάζας προσροφητικού υλικού με $p<0,05$

Σημείωση 24: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 23, Διάγραμμα 24) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού.



Διάγραμμα 23: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 24: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, συγκέντρωση καρμίνης: 200 mg/L)

Τα διαγράμματα (Διάγραμμα 23, Διάγραμμα 24) παρουσιάζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά (όπως 6.1.2.1.2 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού:). Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης επιτυγχάνεται για μάζα προσροφητικού ίση με 0,60 g (% Y=36,92).

6.1.3.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 25) παρουσιάζονται η % απόδοση απομάκρυνσης της καρμίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε μεταβαλλόμενες αρχικές συγκεντρώσεις καρμίνης.

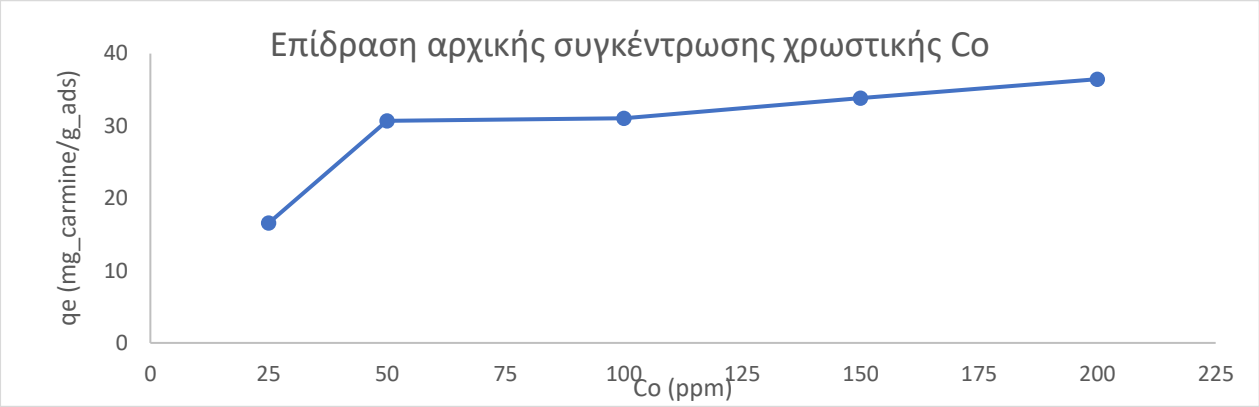
Πίνακας 25: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,46[1]	16,58[1]
50,00	92,10[1]	30,70[2]
100,00	46,56[2]	31,04[2]
150,00	33,86[2]	33,86[2]
200,00	27,35[2]	36,46[2]

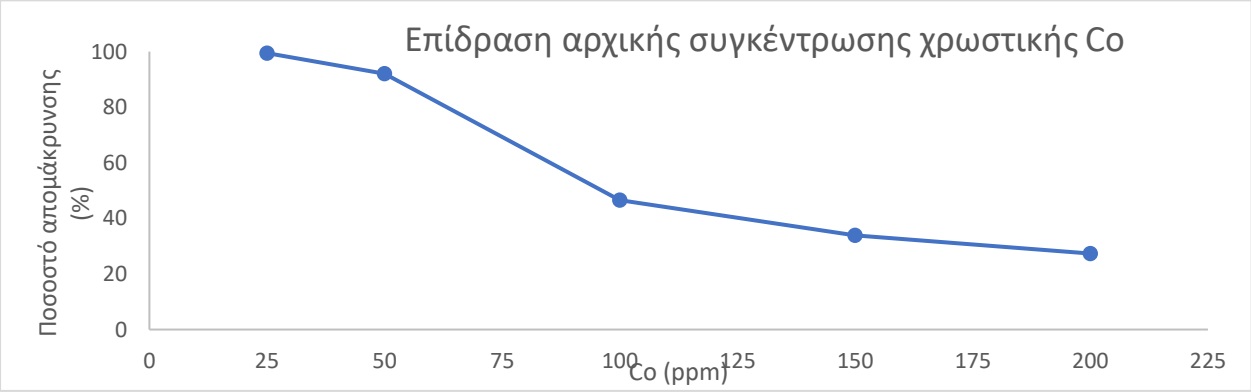
Σημείωση 25: Οι αριθμοί 1-2 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης με $p<0,05$

Σημείωση 26: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κάτωθι παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 25, Διάγραμμα 26) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης.



Διάγραμμα 25: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)



Διάγραμμα 26: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Προκύπτουν τα ίδια αποτελέσματα όπως στην προηγούμενη περίπτωση (6.1.2.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής:). Παρατηρείται μία απότομη αύξηση αυτού του μεγέθους όταν διπλασιάζεται (από 25 σε 50 ppm) όπου η πρώτη μέτρηση εμφανίζει σημαντικές διαφορές με τις υπόλοιπες. Οι παρούσες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερμων ρόφησης στους 25 °C.

6.1.3.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:

Ο πιο κάτω πίνακας (Πίνακας 26) φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και την προσροφούμενη ποσότητα της καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορες θερμοκρασίες.

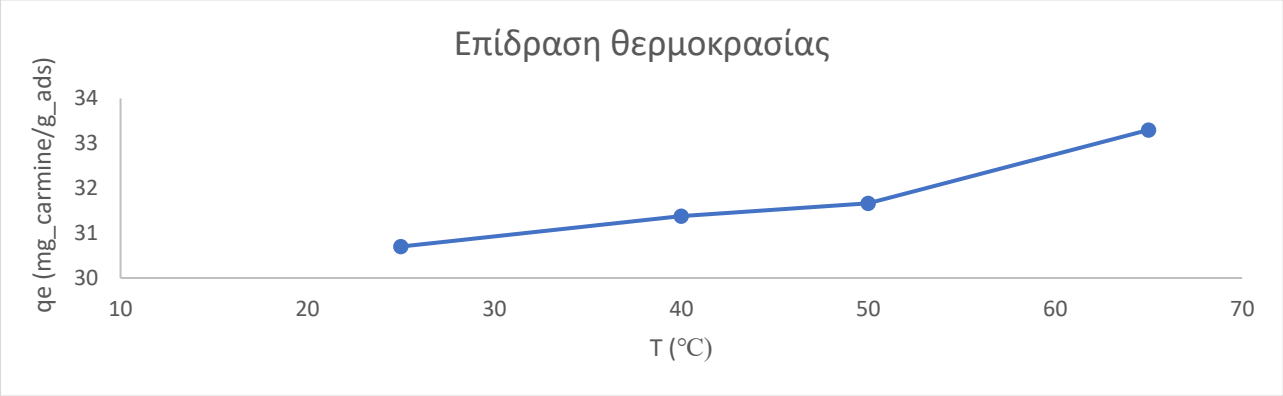
Πίνακας 26: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
T (°C)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25	92,10[1]	30,70[1]
40	94,14[1, 2]	31,38[1, 2]
50	94,98[1, 2]	31,66[1, 2]
65	99,90[2]	33,30[2]

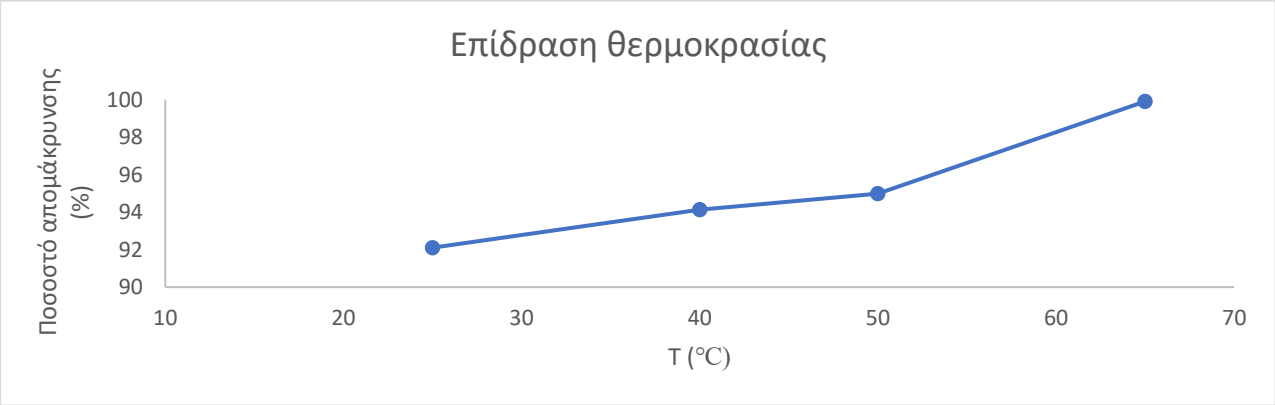
Σημείωση 27: Οι αριθμοί 1-2 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών θερμοκρασίας με $p<0,05$

Σημείωση 28: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 27, Διάγραμμα 28) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης και την ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 27: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

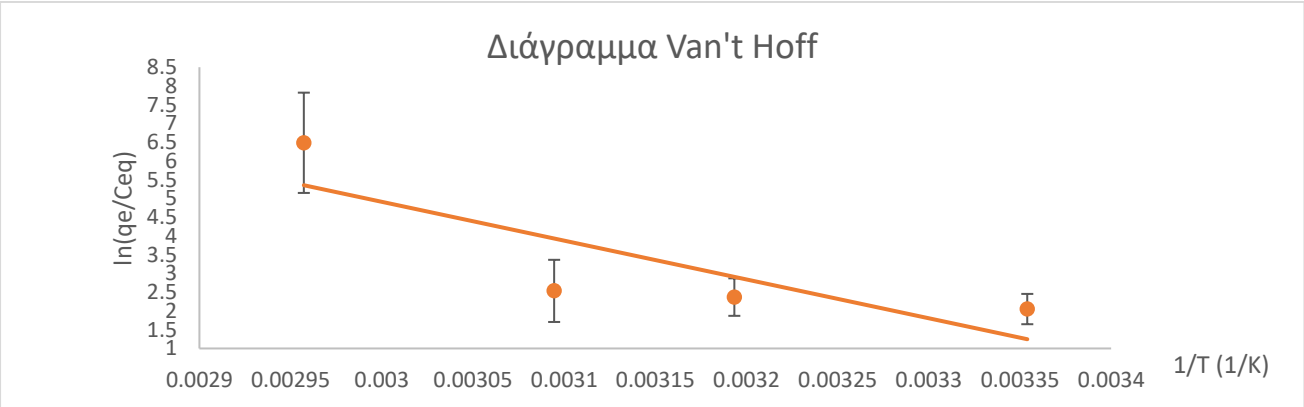


Διάγραμμα 28: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 50 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

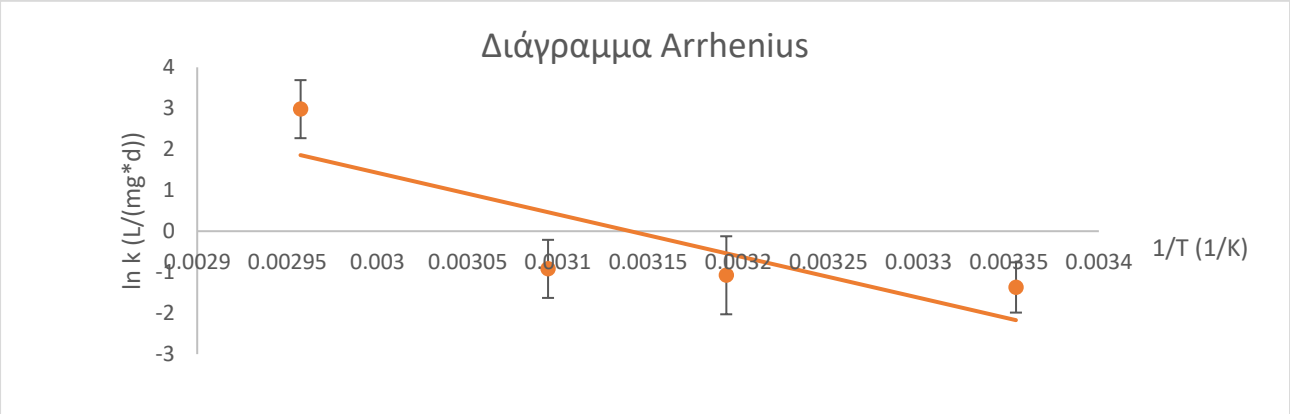
Η γενική εικόνα που προκύπτει είναι όπως στην περίπτωση χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (% Y=99,90 για 65 ℃). Η απόδοση αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ιδιαίτερα όταν ξεπεράσει τους 50 ℃. Όπως παρατηρείται, ο ενεργός άνθρακας έχει ισχυρές προσροφητικές ικανότητες σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες κάτι που δεν παρατηρείται στην περίπτωση των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, εξ' ου και κατασκευάζεται στους 600-900 ℃ (General Carbon Office, 2022). Αυτό υποδηλώνει πως η προσρόφηση της καρμίνης στη σκόνη ενεργού άνθρακα, πραγματοποιείται μονοστρωματικά, αφού η αύξηση θερμοκρασίας αυξάνει την κινητικότητα των μεγάλων ιόντων καρμίνης (Annadurai & Gurusamy, 2008). Οι παραπάνω μετρήσεις χρησιμοποιούνται για θερμοδυναμική ανάλυση και αποτελούν σημεία για τις ισόθερμες ρόφησης. Σημαντικές διαφορές εμφανίζονται ανάμεσα στην αρχική (25 ℃) και τελική (65 ℃) θερμοκρασία.

6.1.3.2 Θερμοδυναμική ανάλυση:

Για τη θερμοδυναμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοκρασίες και τα δεδομένα του 6.1.3.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:. Πιο κάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 29, Διάγραμμα 30) Van't Hoff και Arrhenius.



Διάγραμμα 29: Διάγραμμα Van't Hoff για την προσρόφηση της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα



Διάγραμμα 30: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα

Ακολούθως, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 27), όλες οι θερμοδυναμικές παράμετροι, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας της διεργασίας της προσρόφησης (υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο όπως στο 6.1.2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση:).

Πίνακας 27: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van't Hoff) και σταθερά κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius)

Σκόνη ενεργού άνθρακα

Θερμοκρασία (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol*K)	R^2	k (L/mg*d)	E_a (kJ/mol)	A (L/mg*d)	R^2
298,15	-5,08	-86,05	0,30	0,683	0,25	84,42	7,02E+13	0,678
313,15	-6,17				0,34			
323,15	-6,81				0,40			
338,15	-18,23				19,67			

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη θερμοδυναμική ανάλυση είναι πανομοιότυπα με την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης με χιτοζάνη/διοξείδιο του δημητρίου. Δηλαδή η αντίδραση είναι αυθόρμητη ($\Delta G^0 < 0$), ισχυρά εξώθερμη (ΔH^0= -86,05 kJ/mol), ελαφρά ακανόνιστη η διεπιφάνεια προσροφητικού-μολυντή σε υγρή φάση (ΔS^0= 0,30 kJ/mol/K), ελέγχον στάδιο είναι η χημειορόφηση (E_a= 84,42 kJ/mol) και η σταθερά ρυθμού Arrhenius είναι η μέγιστη στην υψηλότερη θερμοκρασία (k= 19,67 L/mg/d) (Kekes & Tzia, 2020; Annadurai & Gurusamy, 2008).

6.1.3.3 Ισόθερμες ρόφησης καρμίνης:

Παρουσιάζονται συλλογικά στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 28), η προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού και η % απομάκρυνση καρμίνης για όλες τις σειρές μετρήσεων ισόθερμων ρόφησης.

Πίνακας 28: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 40, 50, 65 ℃, pH: 4 , μάζα προσροφητικού: 0,30 g)

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
25 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,46[1]	16,58[1]
50,00	92,10[1]	30,70[1, 2]
100,00	46,56[2]	31,04[1, 2]
150,00	33,86[2]	33,86[2]
200,00	27,35[2]	36,46[2]
40 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,46[1]	16,58[1]
50,00	94,14[1]	31,38[2]
100,00	72,49[2]	48,33[2, 3]
150,00	48,38[3]	48,38[2, 3]
200,00	45,23[3]	60,31[3]
50 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,80[1]	16,63[1]
50,00	94,98[1]	31,66[2]
100,00	72,92[2]	48,61[2]
150,00	48,84[3]	48,84[2]
200,00	55,02[2, 3]	73,36[3]
65 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g)
25,00	99,80[1]	16,63[1]
50,00	99,90[1]	33,30[1, 2]
100,00	83,25[1, 2]	55,50[2, 3]
150,00	78,27[1, 2]	78,27[3, 4]

200,00	63,11[2]	84,15[4]

Σημείωση 29: Οι αριθμοί 1-4 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης καρμίνης με $p<0,05$

Σημείωση 30: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.1.3.3.1 Γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 28) προσαρμόστηκαν στα ίδια (με 6.1.2.3.1 Γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:) γραμμικοποιημένα μοντέλα ισόθερμων ρόφησης. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 29) παρουσιάζονται οι σταθερές αυτών των μοντέλων σε σκόνη ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό υλικό.

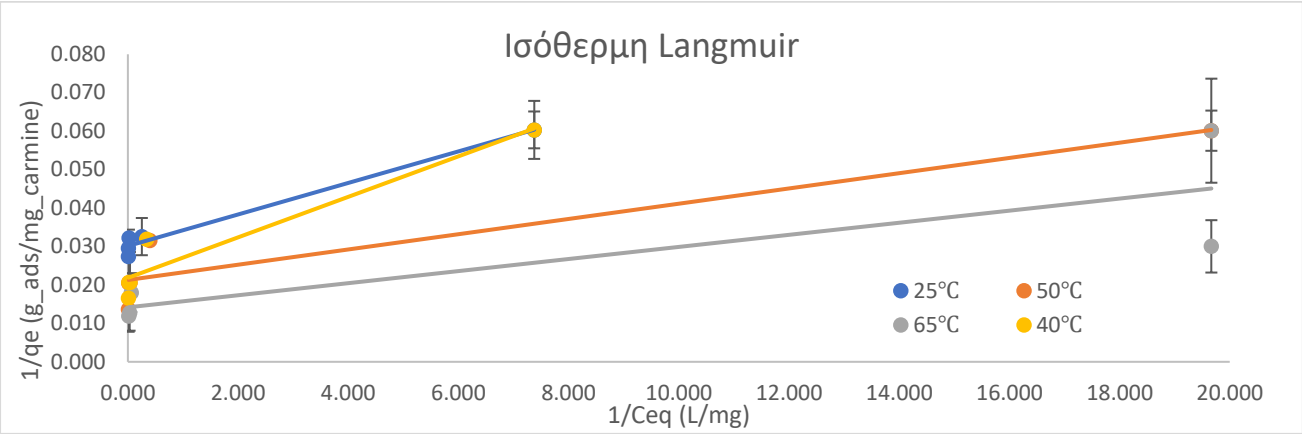
Πίνακας 29: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα

Σταθερές γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,981)	
q_m (mg/g)	33,2226
K_e (L/mg)	7,3415
R_L	0,0001
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,877)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	22,1157
n	9,9108
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,895)	
K_T (L/g)	11171,3066
b (kJ/mol)	0,9929
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,953)	
q_m (mg/g)	33,0064
b (mol^2/kJ^2)	0,0248
40 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,922)	
q_m (mg/g)	45,8716
K_e (L/mg)	4,1132
R_L	0,0002
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,978)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	24,6490
n	5,4825
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,951)	
K_T (L/g)	94,4105

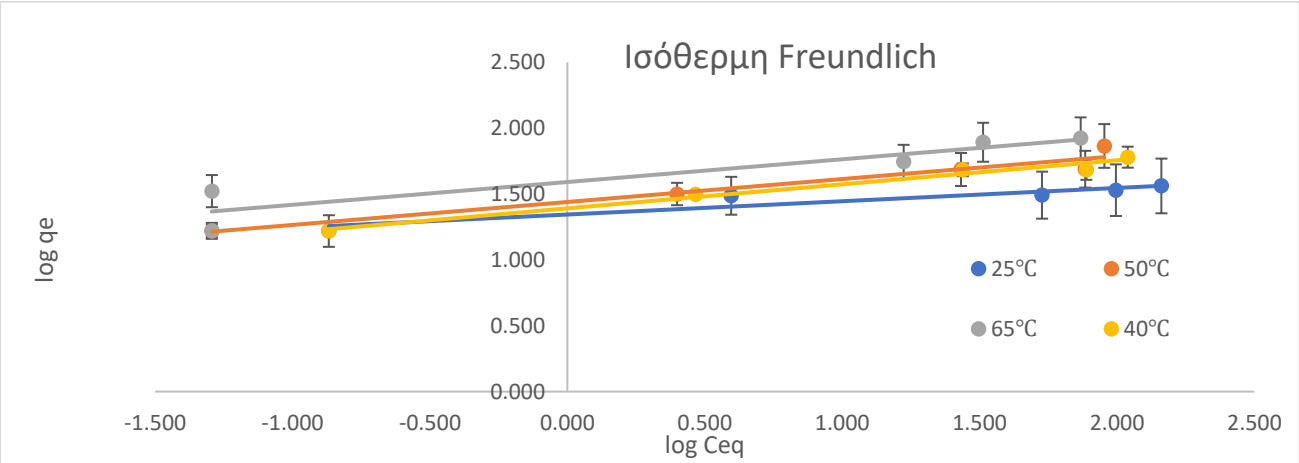
b (kJ/mol)	0,4341
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,801)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	46,1732 0,0337
50 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,889)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	46,9484 10,6500 0,0001
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,853)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	39,0391 5,7870
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,895)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	470,1171 0,3552
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,814)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	71,5145 0,0153
65 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,707)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	70,4225 8,8750 0,0001
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,943)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	27,5359 5,7405
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,811)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	174,7482 0,4606
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,730)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	148,6815 0,1630

Σημείωση 31: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα ισόθερμων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 31, Διάγραμμα 32) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (Temkin, D-R) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 31: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



Διάγραμμα 32: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα

Το μοντέλο που χαρακτηρίζει καλύτερα την ισόθερμη 25 °C είναι το μοντέλο Langmuir (R^2= 0,981). Το μοντέλο αυτό βασίζεται στο μηχανισμό αμελητέων δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφημένων μορίων χρωστικής, και μόλις τα μόρια καταλάβουν μία θέση στο ενεργό κέντρο του ενεργού άνθρακα, δεν συμμετέχουν πλέον στην προσρόφηση. Η προσρόφηση κατ' αυτό το μοντέλο πραγματοποιείται στη μονοστρωματική επιφάνεια του υλικού σε συγκεκριμένες ομοιογενείς θέσεις των ενεργών κέντρων οι οποίες, μόλις καταληφθούν, δεν πραγματοποιούν άλλη προσρόφηση. Επίσης, θεωρεί σταθερή την ενέργεια προσρόφησης και ανεξάρτητη από το βαθμό κατάληψης των άλλων ενεργών κέντρων, αλλά και αντιστρόφως ανάλογη της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων με την απόσταση από την επιφάνεια. Το γεγονός ότι η ισόθερμη Langmuir προσαρμόζεται άριστα στα πειραματικά δεδομένα φανερώνει την ομοιογενή κατανομή θέσεων των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Η μέγιστη θεωρητική (από μοντέλο Langmuir) προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού εμφανίζεται σχετικά χαμηλή (q_m= 33,22 mg/g), κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος ενεργός άνθρακας είναι μικροπορώδης. Στους 40 °C, καλύτερη προσαρμογή στα σημεία εμφανίζει το μοντέλο Freundlich (R^2= 0,978). Περιγράφεται από μη ιδανική αντιστρεπτή προσρόφηση και δεν περιορίζεται στην προσρόφηση των ενεργών κέντρων της μονοστρωματικής επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Αυτό ερμηνεύεται ότι σε

υψηλότερη θερμοκρασία πραγματοποιείται πολυστρωματική προσρόφηση και ανομοιόμορφη κατανομή θερμότητας της προσρόφησης στην ετερογενή επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Οι υψηλές τιμές της σταθεράς K_F, υποδηλώνουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, κάτι που παρατηρείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες να αυξάνεται εκθετικά. Ο συντελεστής n υποδηλώνει πως το είδος της προσρόφησης είναι χημειορόφηση. Στους 50 ℃, καλύτερη προσαρμογή εμφανίζει το μοντέλο Temkin. Ο συντελεστής b, ο οποίος εκφράζει την πρότυπη θερμότητα προσρόφησης, είναι ο μικρότερος στους 50 ℃ (0,3552 kJ/mol). Τέλος, όσον αφορά τους 65 ℃, καλύτερη προσαρμογή εμφανίζει και πάλι το μοντέλο Freundlich (R^2= 0,943), γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σε αυξημένες κινητικές ενέργειες των μορίων της χρωστικής, ο ενεργός άνθρακας εμφανίζει πολυστρωματική κάλυψη (Kekes & Tzia, 2020; Ayawei & Nimibofa, 2017).

6.1.3.3.2 Μη γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Η επίλυση μη γραμμικών εξισώσεων εφαρμόζεται στα ίδια μοντέλα όπως στο 6.1.2.3.2 Μη γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 30) παρατίθενται οι σταθερές όλων των μοντέλων με τον αντίστοιχο συντελεστή προσαρμογής.

Πίνακας 30: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα

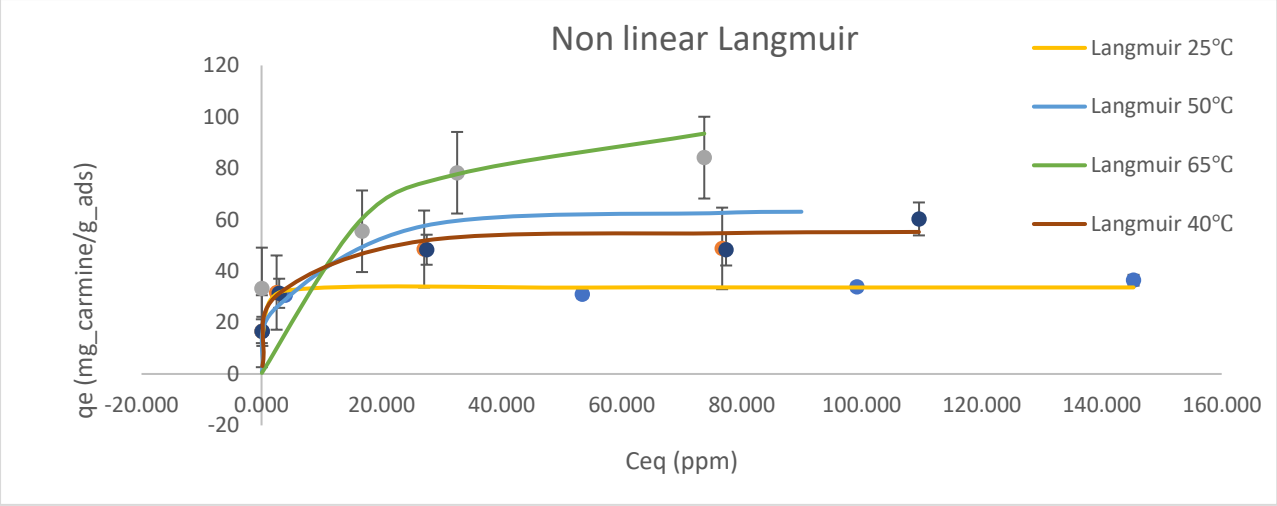
Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,993)	
q_m (mg/g)	33,7013
K_e (L/mg)	6,1302
R_L	0,0001
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,872)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	21,9033
n	9,4930
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,960)	
A (L/mg)	9,9379
β	0,9646
K (L/g)	290,328
Μοντέλο Toth (R^2= 0,950)	
q_m (mg/g)	35,3883
n (mg/g)	0,5200
K (mg/g)	26,6585
Μοντέλο Hill (R^2= 0,950)	
q_m (mg/g)	35,1235
n (mg/g)	0,5867
K (mg/g)	0,3722
Μοντέλο New (R^2= 0,819)	
r (mg/g)	4904,4784
p (L/mg)^z	0,0088
z	0,0423
40 ℃	

Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,886)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	56,4304 0,4254 0,0016
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,956)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	24,6659 5,4622
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,960)	
A (L/mg) β K (L/g)	19,7613 0,8393 535,1702
Μοντέλο Toth (R^2= 0,860)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	227,0389 0,1106 112200,4319
Μοντέλο Hill (R^2= 0,956)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	99,2771 0,1831 40,6699
Μοντέλο New (R^2= 0,901)	
r (mg/g) p (L/mg)^z z	12549,2153 0,0031 0,0864
50 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,924)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	65,8074 0,2593 0,0026
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,877)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	23,1731 4,3291
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,877)	
A (L/mg) β K (L/g)	11454,5255 0,7691 265491,7600
Μοντέλο Toth (R^2= 0,873)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	1085,9600 0,0784 6,1357E+05
Μοντέλο Hill (R^2= 0,876)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	170691,6500 0,2387 7607,2759

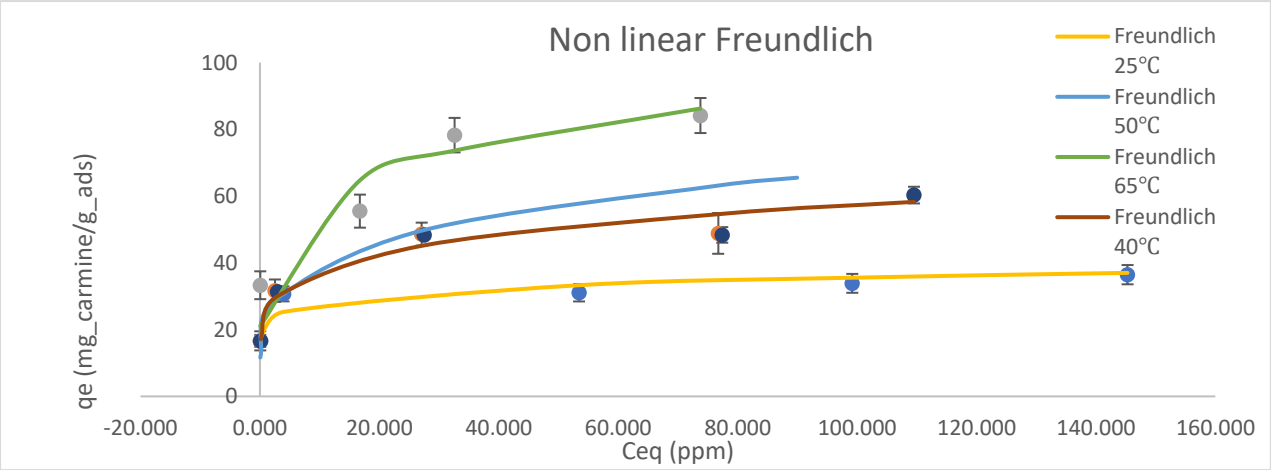
Μοντέλο New (R^2= 0,843)	
r (mg/g) p $(L/mg)^z$ z	601,4735 0,0536 0,1730
65 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,844)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	111,4134 0,0707 0,0093
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,930)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$ n	37,5305 5,1685
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,923)	
A (L/mg) β K (L/g)	388,3001 0,8198 15381,1878
Μοντέλο Toth (R^2= 0,914)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	221,0890 0,1433 8039,8435
Μοντέλο Hill (R^2= 0,930)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	132,0200 0,4936 35,6314
Μοντέλο New (R^2= 0,846)	
r (mg/g) p $(L/mg)^z$ z	92,1777 0,0161 1,4759

Σημείωση 32: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 33, Διάγραμμα 34) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (R-P, Hill, Toth, New model) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 33: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



Διάγραμμα 34: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα

Ένα γενικό συμπέρασμα είναι ότι τα παραπάνω μοντέλα δεν εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές προσαρμογής. Αυτό φανερώνει ότι τα μοντέλα Langmuir και Freundlich δεν περιγράφουν πλήρως, στις πλείστες θερμοκρασίες, τις ισόθερμες προσρόφησης της καρμίνης από τη σκόνη ενεργού άνθρακα.

Στους 25 °C, το μεγαλύτερο συντελεστή προσαρμογής παρουσιάζει το μοντέλο Langmuir (R^2= 0,993) με q_m= 33,70 mg/g. Στους 40 °C, παρουσιάζεται το μοντέλο Redlich-Peterson ως το πιο αξιόπιστο (R^2= 0,960). Η σταθερά β (0,8393) φανερώνει την εφικτότητα της προσρόφησης (β>0) αλλά και του μικρού βαθμού πολυστρωματική κάλυψη, γεγονός που σχεδόν ταυτίζεται με το μοντέλο Langmuir (β=1). Όσον αφορά τους 50 °C, η καλύτερη προσαρμογή εμφανίζεται και πάλι στο μοντέλο Langmuir (R^2= 0,924). Το καταλληλότερο μοντέλο συνολικά για την ισόθερμη των 50 °C προκύπτει το μοντέλο Temkin (Πίνακας 29). Τέλος, στην υψηλότερη θερμοκρασία (65 °C) παρατηρείται αύξηση στην πολυστρωματικότητα της προσρόφησης, γεγονός που προκύπτει από το μοντέλο Freundlich (R^2= 0,930) και τα αντίστοιχα εμπειρικά (Toth και Hill με n<1) (Ayawei & Nimibofa, 2017; Salih & Shameran, 2017).

6.1.3.4 Κινητική ανάλυση καρμίνης:

Ο πίνακας (Πίνακας 31) παρακάτω παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα (ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και προσροφούμενη ποσότητα καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) της κινητικής ανάλυσης καρμίνης. Χρησιμοποιούνται πανομοιότυπες συνθήκες όπως στο 6.1.2.4 Κινητική ανάλυση καρμίνης: (Πίνακας 18).

Πίνακας 31: Ποσοστό απομάκρυνσης της καρμίνης και προσροφούμενη ποσότητα καρμίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών

Σκόνη ενεργού άνθρακα		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	0,24[1]	0,08[1]
20	51,93[2]	17,31[2]
40	72,10[3]	24,03[3]
60	75,32[3, 4]	25,11[3]
80	80,92[4, 5]	26,97[3]
100	85,15[5]	28,38[3, 4]
130	88,88[5]	29,63[4]
180	93,46[5]	31,15[4]
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	0,54[1]	0,36[1]
20	48,34[2]	32,23[2]
40	59,78[3]	39,85[3]
60	78,76[4]	52,51[4]
80	83,51[4, 5]	55,67[4, 5]
100	88,51[4, 5]	59,01[4, 5]
130	91,64[5]	61,10[5]
180	94,19[5]	62,79[5]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	-0,05[1]	-0,03[1]
20	46,56[2]	31,04[2]
40	59,86[3]	39,91[2]
60	79,36[4]	52,90[3]
80	85,54[5]	57,03[3]
100	91,39[5]	60,93[3 ,4]
130	94,53[5]	63,02[4]
180	95,88[5]	63,92[4]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	-0,14[1]	-0,09[1]
20	53,42[2]	35,62[2]
40	73,42[3]	48,95[2, 3]
60	82,58[4]	55,05[3]
80	90,46[4, 5]	60,31[3]
100	95,12[4, 5]	63,41[3]
130	95,54[4, 5]	63,69[3]
180	97,49[5]	64,99[3]
Θερμοκρασία (℃): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)		

t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	1,73[1]	1,15[1]
5	62,32[2]	41,55[2]
10	72,58[3]	48,38[2]
15	77,49[3, 4]	51,66[2, 3]
20	82,58[3, 4]	55,05[2, 3]
30	91,39[4, 5]	60,93[3]
40	95,71[5]	63,81[3]
180	99,78[5]	66,52[3]
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_t (mg/g)
0	1,05[1]	0,70[1]
20	17,92[2]	11,94[2]
40	31,56[3]	21,04[3]
60	37,66[3, 4]	25,11[3, 4]
80	42,24[3, 4]	28,16[3, 4]
100	47,32[4]	31,55[4]
130	50,29[4]	33,53[4]
180	51,90[4]	34,60[4]

Σημείωση 33: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των χρονικών στιγμών με $p<0,05$

Σημείωση 34: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.1.3.4.1 Γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Για την κινητική ανάλυση προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα, τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στα κινητικά μοντέλα που αναλύθηκαν στο 6.1.2.4.1 Γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:. Οι σταθερές οι οποίες προσδιορίστηκαν από αυτά τα μοντέλα, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 32).

Πίνακας 32: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα

Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων											
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	69,39	q_m (mg/g)	32,36	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	1,05	β (g/min)	0,16	n	0,66	α	0,04
k_1 (1/min)	0,02	k_2 [g/(min*mg)]	0,08	I (mg/g)	17,41	α [mg/(g*min)]	6,27	K_{avr}	0,64	k_o	1,52
R^2	0,966	R^2	0,990	R^2	0,983	R^2	0,971	R^2	0,982	R^2	0,975
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	89,49	q_m (mg/g)	67,57	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	2,95	β (g/min)	0,07	n	0,89	α	0,04
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,06	I (mg/g)	26,71	α [mg/(g*min)]	6,58	K_{avr}	0,73	k_o	1,55
R^2	0,994	R^2	0,982	R^2	0,810	R^2	0,951	R^2	0,974	R^2	0,838
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	108,15	q_m (mg/g)	69,44	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	3,15	β (g/min)	0,06	n	1,01	α	0,08

k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,06	I (mg/g)	25,93	α [mg/(g*min)]	5,69	K_{avr}	0,76	k_o	1,03
R^2	0,988	R^2	0,979	R^2	0,797	R^2	0,948	R^2	0,974	R^2	0,951
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	87,91	q_m (mg/g)	70,97	k_d [mg/(g*min$^{-0,5}$)]	2,22	β (g/min)	0,07	n	0,90	α	0,12
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,09	I (mg/g)	37,97	α [mg/(g*min)]	11,11	K_{avr}	0,72	k_o	0,69
R^2	0,975	R^2	0,991	R^2	0,826	R^2	0,940	R^2	0,984	R^2	0,951
Θερμοκρασία (℃): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	63,64	q_m (mg/g)	68,49	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	3,55	β (g/min)	0,11	n	0,54	α	0,03
k_1 (1/min)	0,08	k_2 [g/(min*mg)]	0,15	I (mg/g)	31,84	α [mg/(g*min)]	91,67	K_{avr}	0,49	k_o	1,63
R^2	0,951	R^2	0,997	R^2	0,974	R^2	0,973	R^2	0,969	R^2	0,975
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	58,55	q_m (mg/g)	39,22	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	1,98	β (g/min)	0,09	n	1,09	α	0,03
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,04	I (mg/g)	9,94	α [mg/(g*min)]	1,81	K_{avr}	0,79	k_o	1,44
R^2	0,980	R^2	0,952	R^2	0,926	R^2	0,991	R^2	0,990	R^2	0,983

Σημείωση 35: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα κινητικής

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 32), η μελέτη κινητικής προσρόφησης καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα, περιγράφεται κυρίως από τα μοντέλα ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης ανάλογα με τις συνθήκες. Για συνθήκες στις οποίες η κινητική φθάνει γρήγορα στην ισορροπία (Co= 50 ppm, μάζα προσροφητικού: 0,6 g, T= 65 ℃), η καλύτερη προσαρμογή επιτυγχάνεται στο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως το ελέγχον στάδιο είναι η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του ενεργού άνθρακα και της καρμίνης και όχι η διάχυση της χρωστικής μέσα στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού (περίπτωση ψευδοπρώτης τάξης (Cantu & Yvette, 2014; Zhu & Tianyi, 2017; Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh, 1999; Yassine & Wafaa, 2019; Akazdam, Chafi, Yassine, & Gourich, 2017; Margozata & others, 2014; Azlan & others, 2009). Στην περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο από το προκαθορισμένο (6 έναντι 4), την καλύτερη προσαρμογή εμφανίζει και πάλι το μοντέλο Elovich (R^2= 0,991).

6.1.3.4.2 Μη γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Τα κινητικά μοντέλα (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης, μοντέλο Elovich) τα οποία παρουσίασαν τις καλύτερες συνολικά προσαρμογές, επιλύθηκαν με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver (GRG Nonlinear solving method, Excel). Η παρουσίαση των σταθερών και η σύγκρισή τους με τις σταθερές που προκύπτουν από τα αντίστοιχα γραμμικοποιημένα μοντέλα, πραγματοποιείται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 33).

Πίνακας 33: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της καρμίνης σε σκόνη ενεργού άνθρακα και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές των γραμμικών μοντέλων

Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	69,39	q_m (mg/g)	32,36	β (g/min)	0,16	q_m (mg/g)	31,08	q_m (mg/g)	33,06	β (g/min)	0,16
k_1 (1/min)	0,02	k_2 [g/(min*mg)]	0,08	α [mg/(g*min)]	6,27	k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,07	α [mg/(g*min)]	6,66
R^2	0,966	R^2	0,990	R^2	0,971	R^2	0,996	R^2	0,998	R^2	0,995
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 100 (μάζα προσροφητικού: 0,3 g, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	89,49	q_m (mg/g)	67,57	β (g/min)	0,07	q_m (mg/g)	62,47	q_m (mg/g)	58,00	β (g/min)	0,06
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,06	α [mg/(g*min)]	6,58	k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,10	α [mg/(g*min)]	2,45
R^2	0,994	R^2	0,982	R^2	0,951	R^2	0,998	R^2	0,992	R^2	0,987
Μάζα προσροφητικού (g): 0,4 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	108,15	q_m (mg/g)	69,44	β (g/min)	0,06	q_m (mg/g)	63,55	q_m (mg/g)	58,89	β (g/min)	0,06
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,06	α [mg/(g*min)]	5,69	k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,10	α [mg/(g*min)]	1,87
R^2	0,988	R^2	0,979	R^2	0,948	R^2	0,993	R^2	0,984	R^2	0,984
Μάζα προσροφητικού (g): 0,6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	87,91	q_m (mg/g)	70,97	β (g/min)	0,07	q_m (mg/g)	64,89	q_m (mg/g)	61,07	β (g/min)	0,07
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,09	α [mg/(g*min)]	11,11	k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,13	α [mg/(g*min)]	5,02
R^2	0,975	R^2	0,991	R^2	0,940	R^2	0,996	R^2	0,999	R^2	0,987
Θερμοκρασία (°C): 65 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, pH: 4, μάζα προσροφητικού: 0,3 g)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	63,64	q_m (mg/g)	68,49	β (g/min)	0,11	q_m (mg/g)	66,52	q_m (mg/g)	64,09	β (g/min)	0,11
k_1 (1/min)	0,08	k_2 [g/(min*mg)]	0,15	α [mg/(g*min)]	91,67	k_1 (1/min)	0,07	k_2 [g/(min*mg)]	0,22	α [mg/(g*min)]	68,39
R^2	0,951	R^2	0,997	R^2	0,973	R^2	0,958	R^2	0,999	R^2	0,995
pH: 6 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 100 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,3 g, θερμοκρασία: 50 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	58,55	q_m (mg/g)	39,22	β (g/min)	0,09	q_m (mg/g)	33,99	q_m (mg/g)	30,89	β (g/min)	0,08
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,04	α [mg/(g*min)]	1,81	k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,05	α [mg/(g*min)]	0,75

R^2	0,980	R^2	0,952	R^2	0,991	R^2	0,997	R^2	0,960	R^2	0,999

Σημείωση 36: Ο υπολογισμός των σταθερών μη γραμμικών κινητικών μοντέλων πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 33), η μέθοδος επίλυσης solver βελτιστοποιεί τις τιμές των σταθερών επιτυγχάνοντας καλύτερες προσαρμογές. Παρατηρείται ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα όπως με τις τιμές προσαρμογής που εμφανίζει ο Πίνακας 32.

6.1.3.5 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της σκόνης ενεργού άνθρακα με άλλα προσροφητικά υλικά:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 34) παρουσιάζεται η μέγιστη θεωρητική τιμή προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (q_m), η οποία υπολογίζεται από το μοντέλο Langmuir στους 25 °C με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση καρμίνης (C_o), συγκρίνοντας τα αποτελέσματα (για την ίδια χρωστική) με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, προκειμένου να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Πίνακας 34: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών

Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας με βάση το μοντέλο Langmuir στους 25 °C (παράγοντας μεταβλητότητας: αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co)		
Προσροφητικό υλικό	q_e (mg/g)	Βιβλιογραφία
Ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας	33,70	Παρούσα Δ.Ε
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου	71,77	Παρούσα Δ.Ε
Νανοράβδοι ανθρακούχου υδροξυαπατίτη	93,63	(Liu & Guanxiong, 2017)
Φλοιοί Φιστικιού τροποποιημένοι με Αιθυλενοδιαμίνη	87,70	(Song & Yinghua, 2016)
Υβρίδιο MOFs/GO	77,61	(Li & Ling, 2016)
Συνθετικός μεσοπορώδης άνθρακας	48,51	(Misriyani , Tutik , & Darjito, 2020)
Πράσινη χιτίνη Nanowhiskers	157,82	(Meshkat & Seyyed, 2019)
Συνθετικός μεσοπορώδης ενεργός άνθρακας	101,06	(Misriyani , Tutik , & Darjito, 2020)
Τροποποιημένο δέρμα γιάμ με πολυαιθυλενοϊμίνη	500,13	(Yan-zhuo & Jun, 2016)
Νανοσωματίδια αποτυπωμένου πολυμερούς (M)	57,03	(Yu & Zhihai, 2016)
Νανοσωματίδια αποτυπωμένου πολυμερούς (N)	81,68	(Yu & Zhihai, 2016)
Ίνες μαλλιού	86,95	(Somayeh & Siyamak, 2017)
Φυσικός (από φυσική πηγή) μικροπορώδης ενεργός άνθρακας	8,73	(Mater & Samer, 2021)
Κέλυφος φυστικιού με δημιουργία σταυροδεσμών	5,44	(Song & Liu, 2014)

Με βάση τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 34), η προσροφητική ικανότητα της σκόνης του ενεργού άνθρακα κρίνεται χαμηλή. Εξακολουθεί όμως να είναι πιο αξιόπιστο υλικό από άλλα φυσικά υλικά επεξεργασμένα ή μη (μικροπορώδη ενεργό άνθρακα από άλλο φυσικό υλικό και κέλυφος φιστικιού με σταυροδεσμούς).

6.1.4 Σύγκριση μελετώμενων προσροφητικών υλικών:

Κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 35) ο οποίος φανερώνει όλους τους παράγοντες στους οποίους τα δύο προσροφητικά υλικά εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αναγράφεται η μελετώμενη παράμετρος (για κάθε σειρά πειραμάτων) και η αντίστοιχη τιμή για κάθε είδος προσροφητικού υλικού η οποία προέκυψε από τη στατιστική επεξεργασία.

Πίνακας 35: Παράσταση σημαντικών διαφορών στατιστικής ανάλυσης προσροφητικών υλικών για κάθε σειρά πειραμάτων με εξαρτημένες μεταβλητές την προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού και το ποσοστό απομάκρυνσης καρμίνης

Σημαντικές διαφορές στατιστικής ανάλυσης προσροφητικών υλικών (q_e, % Y ως εξαρτημένες μεταβλητές)		
Μελετώμενη παράμετρος	Χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου	Ενεργός άνθρακας
Επίδραση pH	1	2
Επίδραση μάζας προσροφητικού	1	2
Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής	1	1
Επίδραση Θερμοκρασίας	1	1
Ισόθερμη 25 ℃	1	2
Ισόθερμη 40 ℃	1	2
Ισόθερμη 50 ℃	1	2
Ισόθερμη 65 ℃	1	1
Κινητική μελέτη 1 (Co= 50 ppm)	1	2
Κινητική μελέτη 2 (Co= 100 ppm)	1	2
Κινητική μελέτη 3 (mads= 0,4 g)	1	2
Κινητική μελέτη 4 (mads= 0,6 g)	1	2
Κινητική μελέτη 5 (T= 65 ℃)	1	1
Κινητική μελέτη 6 (pH= 6)	1	2

Σημείωση 37: Οι δείκτες 1-2 υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των προσροφητικών υλικών με $p<0,05$

Σημείωση 38: Κάθε πείραμα, για κάθε προσροφητικό υλικό, εκτελέσθηκε σε 2 επαναλήψεις

Με βάση τη στατιστική επεξεργασία που πραγματοποιήθηκε, παρατηρείται ότι σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο προσροφητικά υλικά παρουσιάζονται στις περιπτώσεις που η μελετώμενη παράμετρος είναι το pH, η μάζα προσροφητικού υλικού και οι θερμοκρασίες κάτω από 65 ℃. Αυτό επιβεβαιώνεται από την ισόθερμη 65 ℃ η οποία δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές όπως επίσης και από την κινητική μελέτη στους 65 ℃. Αν και δεν εμφανίζονται σημαντικές διαφορές στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της χρωστικής για τα δύο προσροφητικά υλικά, η αντίστοιχη κινητική τους μελέτη σε 50 και 100 ppm, εμφανίζει σημαντικές διαφορές.

Η πιο πάνω στατιστική επεξεργασία, πειραματικά ερμηνεύεται σε πολύ μεγαλύτερα μεγέθη (όπου υπάρχουν σημαντικές διαφορές) της προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (q_e) και ποσοστού απομάκρυνσης της καρμίνης (% Y) στην περίπτωση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου. Και στις άλλες περιπτώσεις (όπου δεν εμφανίζονται σημαντικές διαφορές) ισχύει αυτό αλλά σε μικρότερο βαθμό. Μόνη εξαίρεση, όσα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 65 ℃ στα οποία τα μεγέθη αυτά ήταν παραπλήσια.

Όπως φανερώνει και ο Πίνακας 34, οι κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου έχουν περισσότερη από τη διπλάσια προσροφητική ικανότητα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από τη σκόνη ενεργού άνθρακα. Γι' αυτό ακριβώς το λόγο στο επόμενο υποκεφάλαιο, πραγματοποιείται η μελέτη προσρόφησης της ταρτραζίνης σε υδατικό διάλυμα μόνο σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

6.2 Προσρόφηση ταρτραζίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με γλουταραλδεΰδη ως συνδέτη

6.2.1 Ταρτραζίνη ως μολυντής σε υδατικό διάλυμα και όρια χρήσης σε τρόφιμα:

Η ταρτραζίνη είναι μία υδατοδιαλυτή χρωστική η οποία έχει βαθύ κίτρινο χρώμα. Έχει χημικό τύπο $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ με μοριακό βάρος 534,3 g/mol και υδατοδιαλυτότητα 2,6 mg/mL (σε 25 ℃). Παρουσιάζει σημείο ζέσεως στους 300 ℃, δηλαδή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες αποσυντίθεται

πλήρως (WorldOfChemicals, 2022; Leulescu, Rotaru, & Pălărie, 2018). Πειραματικά προσδιορίστηκε να έχει μέγιστη απορρόφηση στα 463,5 nm.

Η ταρτραζίνη (E102) έχει ευρεία εφαρμογή σε τρόφιμα, ροφήματα και σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής. Η μέγιστη επιτρεπόμενη δόση σε ροφήματα δεν ξεπερνά τα 200 mg/L, ενώ για στερεά τρόφιμα, τα 500 mg/kg. Πιο κάτω παρουσιάζεται ο πίνακας (Πίνακας 36) των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης ταρτραζίνης σε διάφορα είδη ροφημάτων και τροφίμων οι οποίες καθορίστηκαν από την οδηγία 94/36/ΕΚ του Ευρωπαϊκού συμβουλίου και κοινοβουλίου (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009).

Πίνακας 36: Μέγιστα επιτρεπτά όρια χρήσης της ταρτραζίνης σε ροφήματα και τρόφιμα σύμφωνα με την οδηγία 94/36/ΕΚ του Ευρωπαϊκού συμβουλίου και κοινοβουλίου (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009)

Beverages	**Maximum Permitted Level** (mg/L)
Non-alcoholic flavoured drinks Americano Bitter soda, bitter vino Liquid food supplements/dietary integrators	100
Spirituous beverages Aromatized wines, aromatized wine-based drinks and aromatized wine-product cocktails Fruit wines, cider and perry	200
Foodstuffs	**Maximum Permitted Level** (mg/kg)
Complete formulae for weight control intended to replace total daily food intake or an individual meal Complete formulae and nutritional supplements for use under medical supervision Soups	50
Flavoured processed cheese Fish paste and crustaceans paste Smoked fish Savoury snack products and savoury coated nuts Meat and fish analogues based on vegetable proteins Processed mushy and garden peas (canned)	100
Edible ices Desserts including flavoured milk products	150
Fine bakery wares Candied fruit and vegetables, Mostarda di frutta Preserves of red fruits Extruded or expanded savoury snack products	200
Pre-cooked crustaceans	250
Confectionery Mustard Fish roe Solid food supplements/dietary integrators	300
Decorations and coatings Sauces, seasonings, pickles, relishes, chutney and piccalilli Salmon substitutes Surimi	500
Edible cheese rind and edible casings	*Quantum satis*

Οι εκτιμήσεις που αναφέρθηκαν για τον ενήλικο πληθυσμό του Ηνωμένου Βασιλείου δίνουν μέση διατροφική έκθεση στην ταρτραζίνη 0,3 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα και 0,5 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα για καταναλωτές υψηλού επιπέδου (υψηλή κατανάλωση αναψυκτικών). Πιο κάτω παρατίθεται ο πίνακας (Πίνακας 37) ο οποίος παρουσιάζει τη προβλεπόμενη έκθεση παιδιών και ενηλίκων στην ταρτραζίνη (Ηνωμένο Βασίλειο, 2001).

Πίνακας 37: Προβλεπόμενη έκθεση πληθυσμού του Ηνωμένου Βασιλείου σε ταρτραζίνη (EFSA, 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)', 2009)

	Adult UK population (>18 years old)	**Pre-school UK children** (1.5 to 4.5 years old, 15 kg body weight)	**Children EXPOCHI population** (1-10 years old, 25-30 kg body weight
	mg/kg bw/day		
Tier 1. Budget method	8.1	13.1	
Tier 2. Maximum Permitted Level • Mean exposure • Exposure 95th* or 97.5th percentile**	 0.9 2.1	 3.1 7.3	 0.8-3.4 0.8-9.4
Tier 3. Maximum reported use levels • Mean exposure • Exposure 95th* or 97.5th percentile**	 0.3 0.5	 0.85 1.7	 0.2-1.9 0.4-7.3

6.2.2 Προσρόφηση ταρτραζίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:

Η μελέτη προσρόφησης ταρτραζίνης πραγματοποιείται με μία σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου στα οποία μεταβάλλονται διάφοροι παράγοντες όπως ακριβώς στην περίπτωση της καρμίνης (6.1.2 Προσρόφηση καρμίνης σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:) αλλά με κάποιες διαφοροποιήσεις στις συνθήκες. Επίσης, πραγματοποιείται μελέτη αναγέννησης του προσροφητικού υλικού κατασκευασμένου με 4 διαφορετικές οδούς σε ένα σύστημα δύο χρωστικών (καρμίνης-ταρτραζίνης). Παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα παρακάτω.

6.2.2.1 Πειραματικές σειρές μελέτης ισορροπίας:

6.2.2.1.1 Επίδραση pH:

Ο πίνακας (Πίνακας 38) που παρουσιάζεται πιο κάτω φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και την ποσότητα προσρόφησής της ανά μονάδα μάζας προσροφητικού ξεκινώντας από χαμηλά pH και καταλήγοντας σε βασικό pH. Όλες οι μετρήσεις είχαν διάρκεια 24 h, γεγονός που φανερώνει ότι η αντίδραση έχει φτάσει στην ισορροπία.

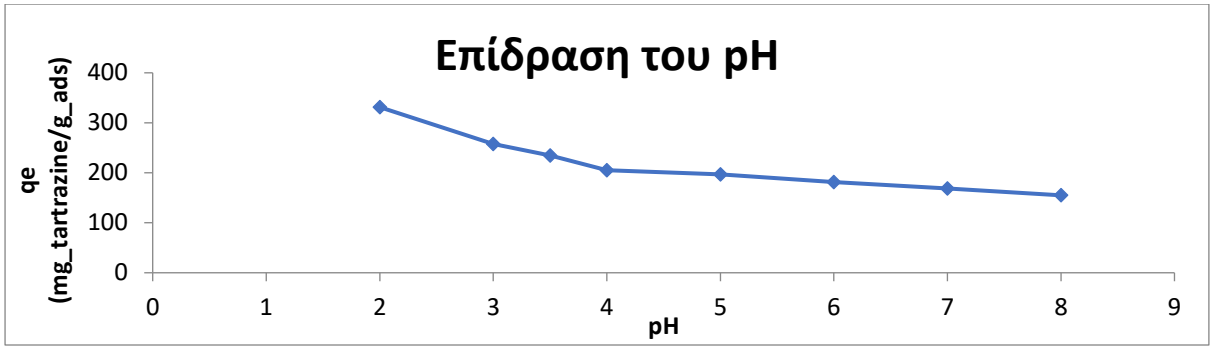
Πίνακας 38: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας το pH (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
pH	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
2	41,41[1]	331,31[1]
3	32,23[2]	257,85[2]
3,5	29,30[3]	234,38[3]
4	25,64[4]	205,15[4]
5	24,63[4]	197,08[4]
6	22,66[5]	181,31[5]
7	21,10[6]	168,81[6]
8	19,37[7]	154,96[7]

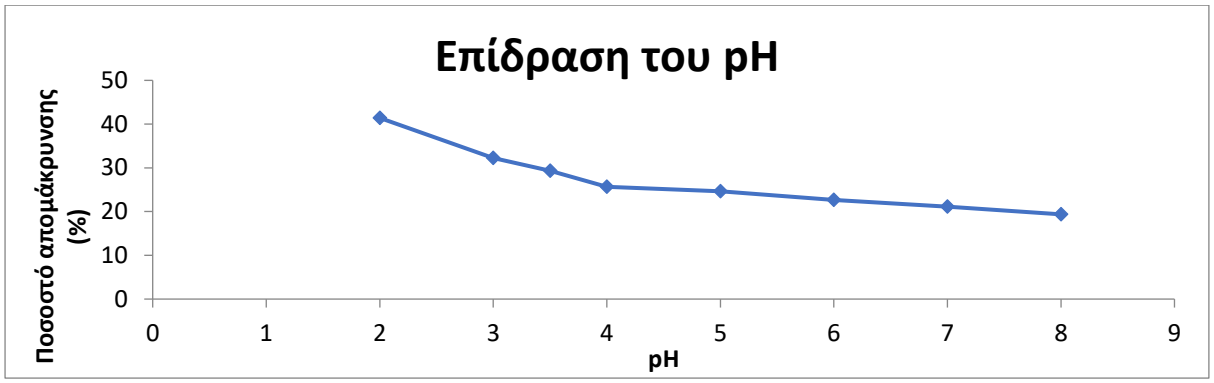
Σημείωση 39: Οι αριθμοί 1-7 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών του pH με $p<0,05$

Σημείωση 40: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 35, Διάγραμμα 36) που κατασκευάστηκαν με βάση τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις.



Διάγραμμα 35: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 36: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της χρωστικής συναρτήσει του pH υδατικού διαλύματος (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, μάζα προσροφητικού: 0,05 g, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)

Τα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 35, Διάγραμμα 36) φανερώνουν πως όσο μειώνεται το pH, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση της ταρτραζίνης από το υδατικό της διάλυμα όπως επίσης και η ποσότητα προσρόφησής της ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Από τις τιμές pH που μελετώνται, παρουσιάζεται ως βέλτιστη η τιμή pH: 2 η οποία έχει την υψηλότερη απόδοση, αλλά και ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (% Y= 41,41, q_e= 331,31 mg/g). Η ελάχιστη προσρόφηση παρουσιάζεται σε βασικό pH (8), ενώ σε pH 4 και 5 παραμένει σχεδόν σταθερή (ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια προσροφητικού). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του επιφανειακού φορτίου του προσροφητικού υλικού, του βαθμού ιονισμού του διαλύματος και στη διάσπαση διαφόρων λειτουργικών ομάδων της ταρτραζίνης στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Σε όξινα διαλύματα (pH≤ 4) αναπτύσσονται υψηλές ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού και της χρωστικής. Ωστόσο, με αύξηση του pH (pH≥ 5) η επιφάνεια του προσροφητικού γίνεται αρνητικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στην επιφάνεια αυτή και τα ιόντα ταρτραζίνης η οποία είναι μία ανιοντική χρωστική (Banerjee & Chattopadhyaya, 2017; Goscianska & Pietrzak, 2015; Mittal & others, 2007). Προέκυψαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές τιμές pH, πλην της περίπτωσης των ήπια όξινων pH (4-5).

6.2.2.1.2 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 39) παρουσιάζονται συνολικά η % απόδοση απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μεταβάλλοντας τη μάζα των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

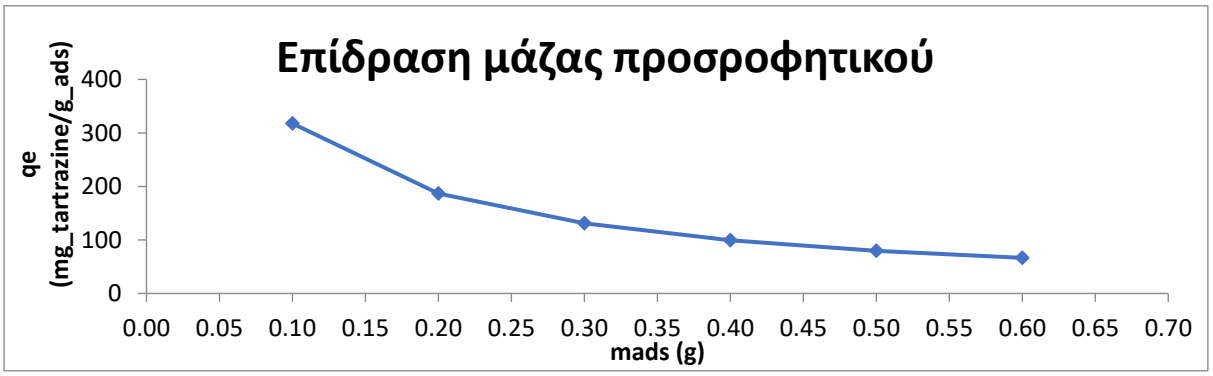
Πίνακας 39: Ποσοστό της απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη μάζα προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3 , συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Μάζα προσροφητικού υλικού (g)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
0,05	32,23[1]	257,85[1]
0,10	79,42[2]	317,67[2]
0,20	93,46[3]	186,91[3]
0,30	98,12[4]	130,83[4]
0,40	99,44[5]	99,44[5]
0,50	99,66[5]	79,73[6]
0,60	99,75[5]	66,50[7]

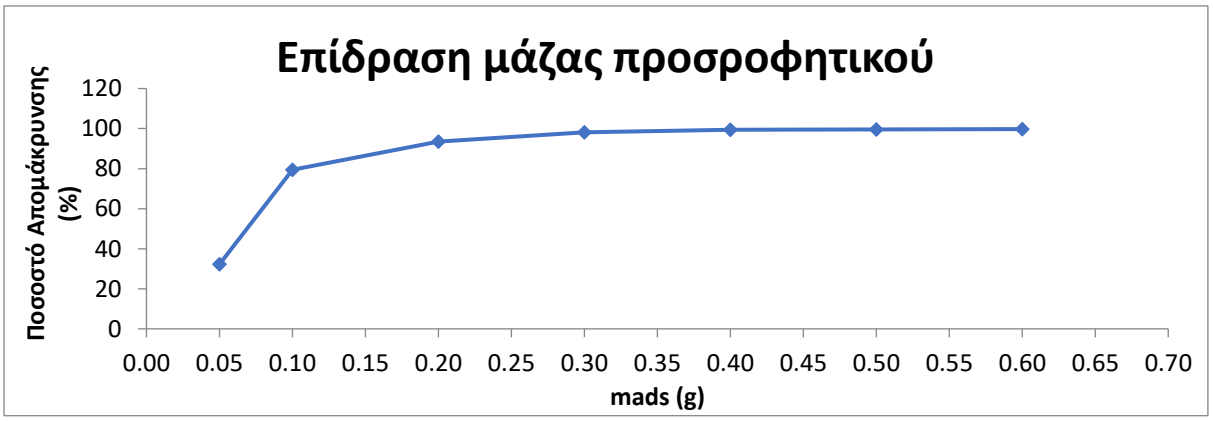
Σημείωση 41: Οι αριθμοί 1-7 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών μάζας προσροφητικού υλικού με $p<0,05$

Σημείωση 42: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 37, Διάγραμμα 38).



Διάγραμμα 37: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της μάζας προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)



Διάγραμμα 38: Γραφική παράσταση μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της μάζας του προσροφητικού υλικού (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, συγκέντρωση ταρτραζίνης: 200 mg/L)

Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 37, περισσότερη ποσότητα ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού επιτυγχάνεται σε χαμηλές ποσότητες προσροφητικού. Παρατηρείται μία

εκθετική μείωση αυτού του μεγέθους η οποία οφείλεται στη μη αναλογική αύξηση προσροφητικού υλικού και την ταυτόχρονη μείωση χρωστικής στο διάλυμα. Αντιθέτως, από το ακολουθούμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 38), συμπεραίνεται πως το ποσοστό απομάκρυνσης της χρωστικής συναρτήσει της μάζας προσροφητικού, αυξάνεται λογαριθμικά. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην αύξηση του αριθμών των ενεργών κέντρων τα οποία οδηγούν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση μορίων της ταρτραζίνης. Επίσης, έχει αποδοθεί και στην αύξηση της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση ηλεκτροστατικού δυναμικού σ' αυτήν την επιφάνεια, στην οποία ευνοούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητικού-ταρτραζίνης (Dawodu & Akpomie, 2016; Alver & Ayşegül, 2012). Προέκυψαν σημαντικές διαφορές σχεδόν σε όλες τις μετρήσεις.

6.2.2.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 40) παρουσιάζονται η % απόδοση απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και η ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στην κατάσταση ισορροπίας (24 h) σε μεταβαλλόμενες αρχικές συγκεντρώσεις της ταρτραζίνης.

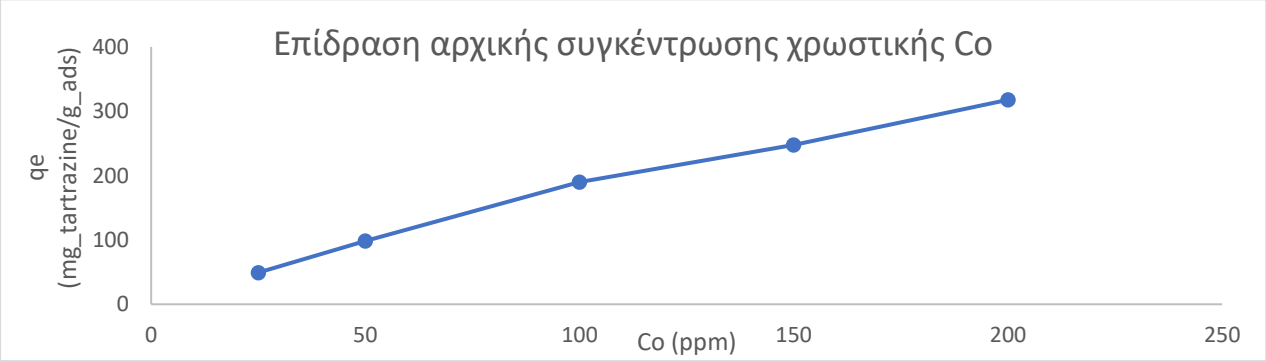
Πίνακας 40: Ποσοστό της απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση της ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3 , μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,42[1]	49,21[1]
50,00	98,44[1]	98,44[2]
100,00	94,89[2]	189,79[3]
150,00	82,59[3]	247,77[4]
200,00	79,42[4]	317,67[5]

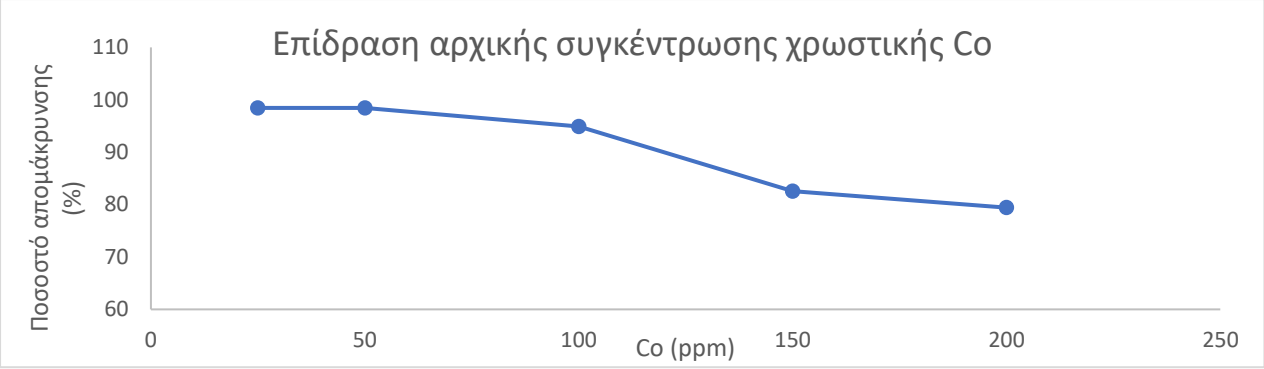
Σημείωση 43: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης ταρτραζίνης με $p<0,05$

Σημείωση 44: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Κάτωθι παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 39, Διάγραμμα 40) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης ταρτραζίνης.



Διάγραμμα 39: Γραφική παράσταση της μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης της ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)



Διάγραμμα 40: Γραφική παράσταση της μεταβολής του ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25 °C, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

Από τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις, προκύπτουν τα ίδια ακριβώς συμπεράσματα με τις προηγούμενες περιπτώσεις (6.1.2.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής:). Παρατηρείται επίσης ότι για τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις (25 και 50 ppm) επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση. Αυτό ερμηνεύεται στο σταθερό αριθμό ενεργών κέντρων στα οποία, σε χαμηλές συγκεντρώσεις χρωστικής, περισσότερα μόρια της ταρτραζίνης μπορούν να προσροφηθούν, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, τα ενεργά κέντρα φθάνουν σε κορεσμό (Alver & Ayşegül, 2012). Οι παρούσες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερμων ρόφησης στους 25 °C. Προκύπτουν σημαντικές διαφορές σε όλες τις μετρήσεις.

6.2.2.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:

Ο πιο κάτω πίνακας (Πίνακας 41) φανερώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και την προσροφούμενη ποσότητα της ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορες θερμοκρασίες.

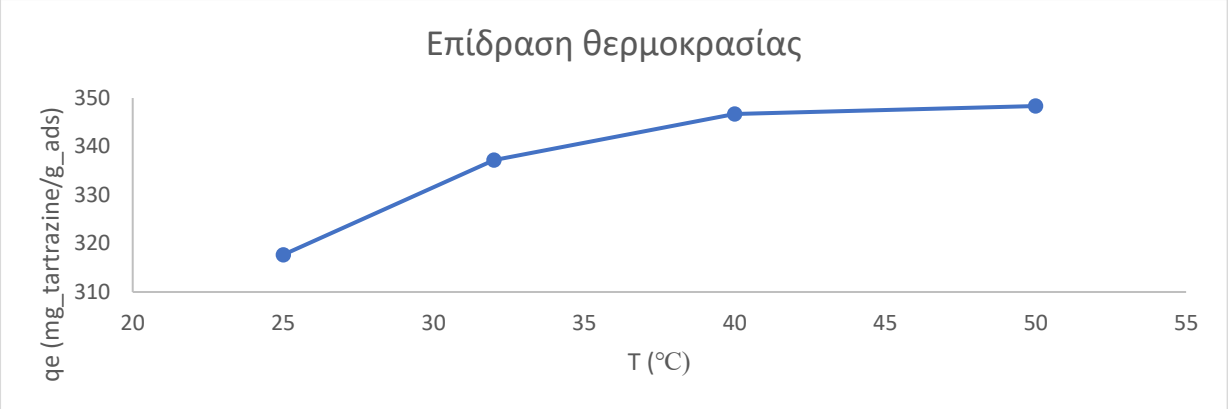
Πίνακας 41: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
T (°C)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25	79,42[1]	317,67[1]
32	84,30[2]	337,19[2]
40	86,68[3]	346,71[3]
50	87,09[3]	348,35[3]

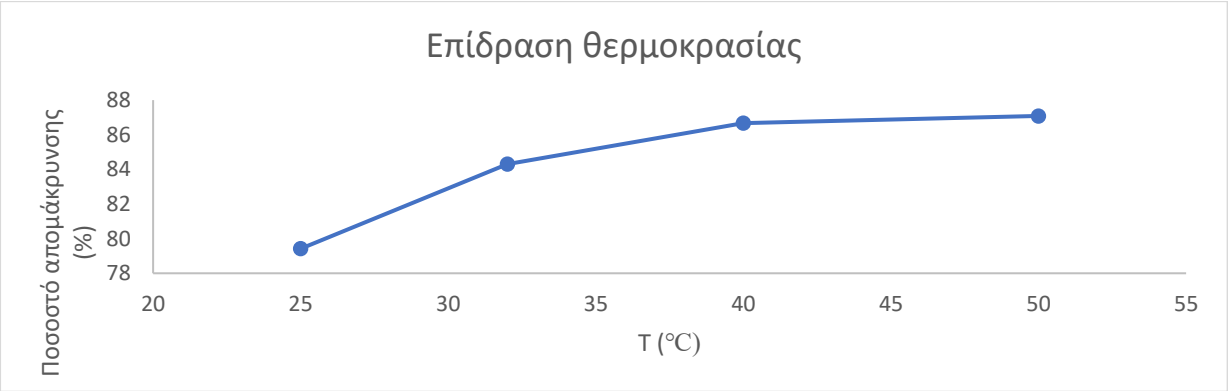
Σημείωση 45: Οι αριθμοί 1-3 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών θερμοκρασίας με $p<0,05$

Σημείωση 46: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

Παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 41, Διάγραμμα 42) τα οποία παρουσιάζουν τη μεταβολή ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 41: Γραφική παράσταση μεταβολής της ποσότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

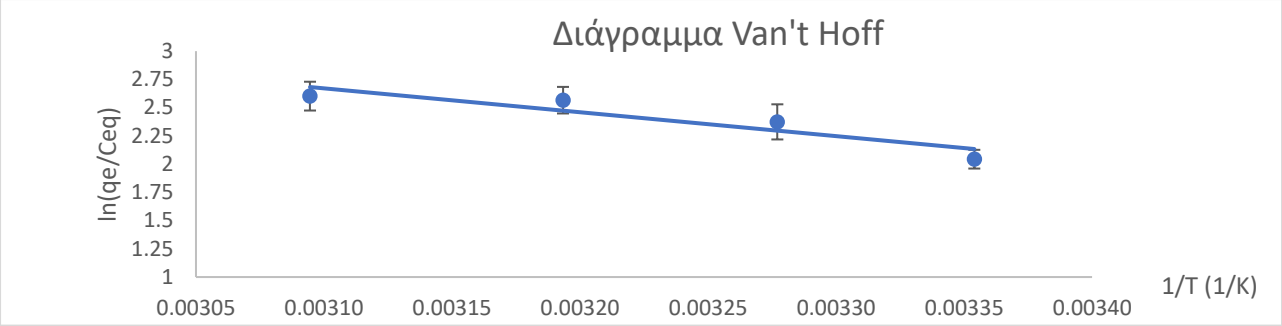


Διάγραμμα 42: Γραφική παράσταση μεταβολής ποσοστού απομάκρυνσης της ταρτραζίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σταθερές μεταβλητές: συγκέντρωση χρωστικής: 200 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

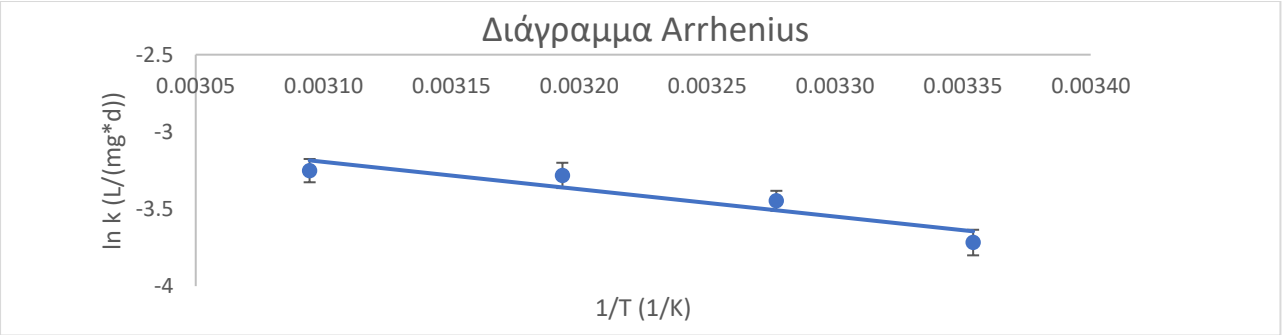
Προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα με την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης. Η πιο εμφανής διαφορά είναι ότι η αύξηση θερμοκρασίας δεν ευνοεί στον ίδιο βαθμό την προσρόφηση, γεγονός που φανερώνει ότι πρόκειται για φυσιορόφηση. Προκύπτουν σημαντικές διαφορές σε όλες τις μετρήσεις, με μοναδική εξαίρεση τις δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες στις οποίες η προσροφητική ικανότητα είναι κοντινή.

6.2.2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση:

Για τη θερμοδυναμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοκρασίες και τα δεδομένα του 6.2.2.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας:. Κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Van’t Hoff και Arrhenius. Από το διάγραμμα (Διάγραμμα 43) Van’t Hoff μπορούν να προσδιοριστούν οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η ενθαλπία και η εντροπία της αντίδρασης της προσρόφησης. Από το διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 44) προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Πιο κάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 43, Διάγραμμα 44) Van’t Hoff και Arrhenius.



Διάγραμμα 43: Διάγραμμα Van't Hoff για την προσρόφηση της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 44: Διάγραμμα Arrhenius για την προσρόφηση της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Ακολούθως, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 42), όλες οι θερμοδυναμικές παράμετροι, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας της διεργασίας της προσρόφησης.

Πίνακας 42: Θερμοδυναμικές παράμετροι (από διάγραμμα Van't Hoff) και σταθερά της κινητικής αντίδρασης, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός παράγοντας (από διάγραμμα Arrhenius)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου								
Θερμοκρασία (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol*K)	R^2	k (L/mg*d)	E_a (kJ/mol)	A (L/mg*d)	R^2
298,15	-5,07	-17,59	0,08	0,851	2,43	14,73	9,93E+13	0,857
305,15	-6,02				3,18			
313,15	-6,68				3,75			
323,15	-6,99				3,87			

Αρχική παρατήρηση είναι ότι το αρνητικό πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι εφικτή και αυθόρμητη με πολύ μικρές μεταβολές λόγω θερμοκρασίας. Η αρνητική μεταβολή της ενθαλπίας υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι ελαφρώς εξώθερμη. Επίσης προκύπτει ότι η αταξία του συστήματος (στερεού-υγρού) είναι μικρή (ΔS^0= 0,08 kJ/mol/K) (Kekes & Tzia, 2020; Martini & Karling, 2018).

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (14,73 kJ/mol) ανήκει μέσα στο εύρος ενδεικτικών τιμών φυσιορόφησης (5-40 kJ/mol). Αν και πραγματοποιείται συνδυασμός φυσιορόφησης και χημειορόφησης (σε πολύ μικρότερο βαθμό), συμπεραίνεται πως το ελέγχον στάδιο είναι η φυσιορόφηση (Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh, 1999; Cantu & Yvette, 2014). Ο συντελεστής ρυθμού κινητικής Arrhenius τείνει να παραμείνει σταθερός.

6.2.2.3 Ισόθερμες ρόφησης ταρτραζίνης:

Παρουσιάζονται συνολικά στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 43), η προσροφούμενη ποσότητα της χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού και η % απομάκρυνση της ταρτραζίνης για όλες τις σειρές μετρήσεων ισόθερμων ρόφησης.

Πίνακας 43: Ποσοστό απόδοσης προσρόφησης και ποσότητα της προσροφούμενης ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση ταρτραζίνης (σταθερές μεταβλητές: T: 25, 32, 40, 50 ℃, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,10 g)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
25 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,42[1]	49,21[1]
50,00	98,44[1]	98,44[2]
100,00	94,89[2]	189,79[3]
150,00	82,59[3]	247,77[4]
200,00	79,42[4]	317,67[5]
32 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,42[1]	49,21[1]
50,00	98,73[1]	98,73[2]
100,00	98,31[1]	196,62[3]
150,00	95,38[2]	286,13[4]
200,00	84,30[3]	337,19[5]
40 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,62[1]	49,31[1]
50,00	98,83[1]	98,83[2]
100,00	98,84[1]	197,67[3]
150,00	95,47[2]	286,42[4]
200,00	86,68[3]	346,71[5]
50 ℃		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g)
25,00	98,62[1]	49,31[1]
50,00	98,83[1]	98,83[2]
100,00	98,93[1]	197,87[3]
150,00	96,79[2]	290,37[4]
200,00	87,09[3]	348,35[5]

Σημείωση 47: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών αρχικής συγκέντρωσης της ταρτραζίνης με $p<0,05$

Σημείωση 48: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.2.2.3.1 Γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 43) προσαρμόστηκαν στα προαναφερόμενα γραμμικοποιημένα μοντέλα ισόθερμων ρόφησης. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 44) παρουσιάζονται οι σταθερές των προαναφερόμενων μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της ταρτραζίνης στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου.

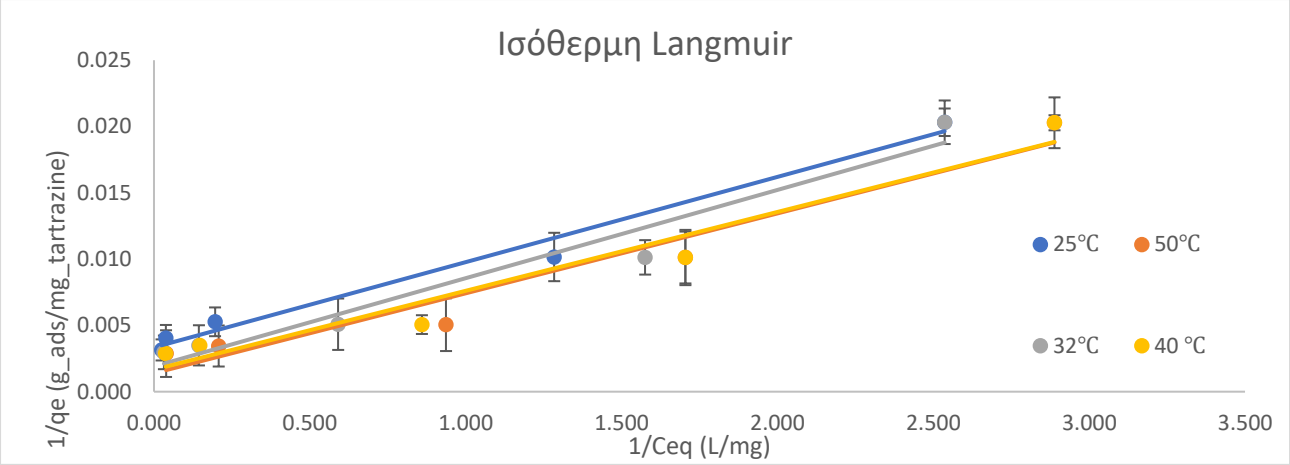
Πίνακας 44: Σταθερές γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Σταθερές γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,956)	
q_m (mg/g)	526,3158
K_e (L/mg)	0,2836
R_L	0,0070
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,932)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	87,7809
n	2,8233
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,975)	
K_T (L/g)	7,2306
b (kJ/mol)	0,0476
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,931)	
q_m (mg/g)	241,0489
b (mol^2/kJ^2)	0,1702
32 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,984)	
q_m (mg/g)	303,0303
K_e (L/mg)	0,5156
R_L	0,0039
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,816)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	116,0647
n	2,4820
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,957)	
K_T (L/g)	7,4752
b (kJ/mol)	0,0392
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,981)	
q_m (mg/g)	291,2552
b (mol^2/kJ^2)	0,1781
40 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,949)	
q_m (mg/g)	714,2857
K_e (L/mg)	0,2333

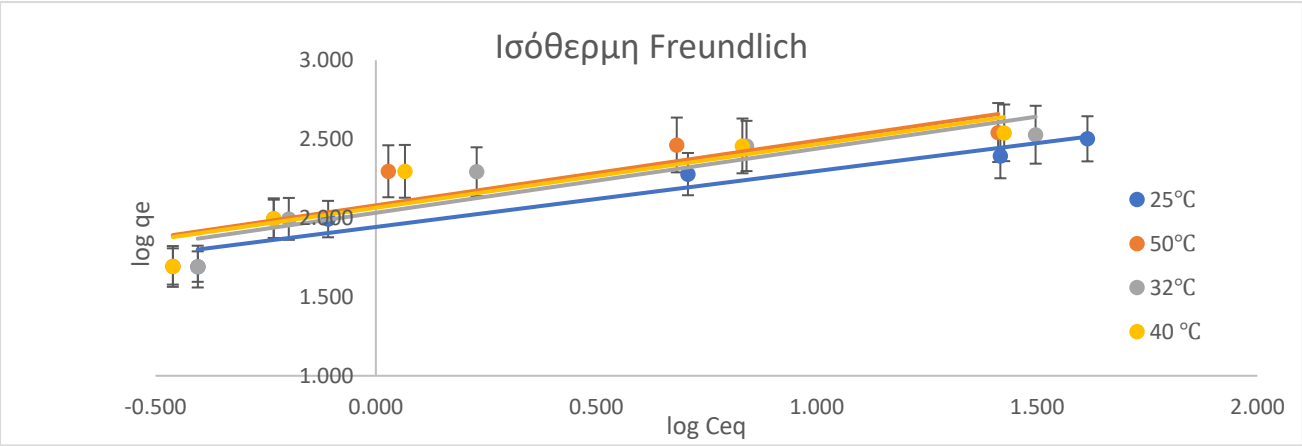
R_L	0,0085
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,833)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	107,9444 2,4606
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,951)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	8,7219 0,0400
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,986)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	305,3932 0,1514
50 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,954)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	588,2353 0,2881 0,0069
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,787)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$ n	120,3927 2,4408
Μοντέλο Temkin (R^2= 0,928)	
K_T (L/g) b (kJ/mol)	8,9724 0,0407
Μοντέλο Dubinin-Radushkevich (R^2= 0,987)	
q_m (mg/g) b (mol^2/kJ^2)	314,2221 0,1442

Σημείωση 49: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα ισόθερμων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 45, Διάγραμμα 46) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (Temkin, D-R) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 45: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 46: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Στους 25 °C, το μοντέλο Temkin παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία. Η ισόθερμη Temkin ερμηνεύει τις έμμεσες αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-διεργασίας προσρόφησης. Αυτό ερμηνεύει την ομοιόμορφη κατανομή των ενεργειών δέσμευσης ιόντων της ταρτραζίνης (ανιοντική χρωστική) από τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού. Η χαμηλή σταθερά θερμότητας προσρόφησης (b= 0,0476 kJ/mol) φανερώνει ότι ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης και το ελέγχον στάδιο είναι η φυσιορόφηση. Στους 32 °C, η ισόθερμη περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir. Αυτό αυτόματα σημαίνει πως η προσρόφηση πραγματοποιείται μονοστρωματικά καθιστώντας τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητικού κορεσμένα, χωρίς να μπορούν να αλληλεπιδράσουν πλέον με άλλα μόρια χρωστικής τα οποία αποκτούν αυξημένη κινητική ενέργεια λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας. Οι ισόθερμες των υψηλότερων θερμοκρασιών (40 και 50 °C) περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο Dubinin-Radushkevich. Αυτό το μοντέλο περιγράφεται από την ακανόνιστη κατανομή ενέργειας πάνω σε ετερογενή επιφάνεια στην οποία η προσρόφηση πραγματοποιείται μονοστρωματικά (όπως στο μοντέλο Langmuir) ως μία διαδικασία πλήρωσης του κενού όγκου του υλικού. Η σταθερά b (mol^2/kJ^2) που προκύπτει και στις δύο περιπτώσεις (≥0,05 mol^2/kJ^2) επαληθεύει το αποτέλεσμα του μηχανισμού της προσρόφησης ο οποίος διέπεται από φυσιορόφηση (Kekes & Tzia, 2020; Ayawei & Nimibofa, 2017; Kim & Seoung-Hyun, 2014).

6.2.2.3.2 Μη γραμμικά μοντέλα ισόθερμων ρόφησης:

Πραγματοποιείται η ανάλυση των ίδιων μη γραμμικών μοντέλων με την αντίστοιχη προσαρμογή των παραπάνω σημείων του πίνακα (Πίνακας 43). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 45) παρατίθενται οι σταθερές όλων των μοντέλων με τον αντίστοιχο συντελεστή προσαρμογής.

Πίνακας 45: Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

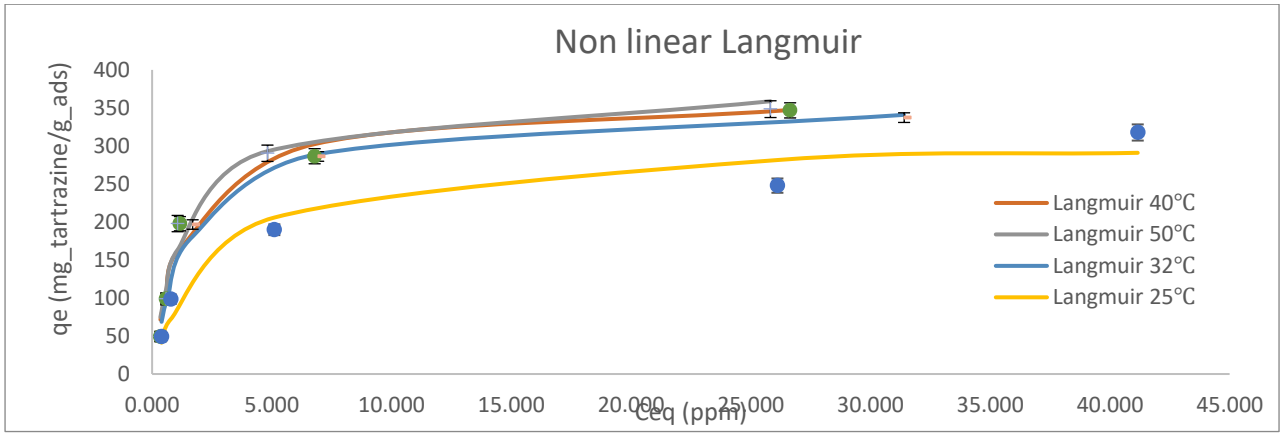
Σταθερές μη γραμμικών μοντέλων προσρόφησης	
25 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,990)	
q_m (mg/g)	309,0587
K_e (L/mg)	0,3902
R_L	0,0051
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,961)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	95,8896
n	3,1246
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,975)	
A (L/mg)	1,7916
β	0,8084
K (L/g)	274,1120
Μοντέλο Toth (R^2= 0,970)	
q_m (mg/g)	536,6482
n (mg/g)	0,3559
K (mg/g)	1,5931
Μοντέλο Hill (R^2= 0,968)	
q_m (mg/g)	430,1886
n (mg/g)	0,5725
K (mg/g)	3,5432
Μοντέλο New (R^2= 0,969)	
r (mg/g)	6398,2273
p (L/mg)^z	0,0029
z	0,1335
32 ℃	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,988)	
q_m (mg/g)	358,9535
K_e (L/mg)	0,5997
R_L	0,0033
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,865)	
K_F (mg/g)*(L/mg)$^{1/n}$	128,3160
n	3,0758
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,987)	
A (L/mg)	0,4984
β	1,0355

K (L/g)	200,0914
Μοντέλο Toth (R^2= 0,992)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	339,4740 1,3075 0,5163
Μοντέλο Hill (R^2= 0,994)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	338,0240 1,2412 1,4923
Μοντέλο New (R^2= 0,996)	
r (mg/g) p $(L/mg)^z$ z	339,0181 1,7578 0,8080
40 °C	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,989)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	365,8010 0,7025 0,0028
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,875)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$ n	134,5850 3,0315
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,968)	
A (L/mg) β K (L/g)	0,6856 1,0050 254,5471
Μοντέλο Toth (R^2= 0,971)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	342,8094 1,3726 0,6108
Μοντέλο Hill (R^2= 0,979)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	330,2193 1,5798 0,9811
Μοντέλο New (R^2= 0,991)	
r (mg/g) p $(L/mg)^z$ z	349,9559 3,7136 1,6046
50 °C	
Μοντέλο Langmuir (R^2= 0,985)	
q_m (mg/g) K_e (L/mg) R_L	378,2477 0,7134 0,0028
Μοντέλο Freundlich (R^2= 0,840)	
K_F (mg/g)*$(L/mg)^{1/n}$ n	140,6769 3,0123

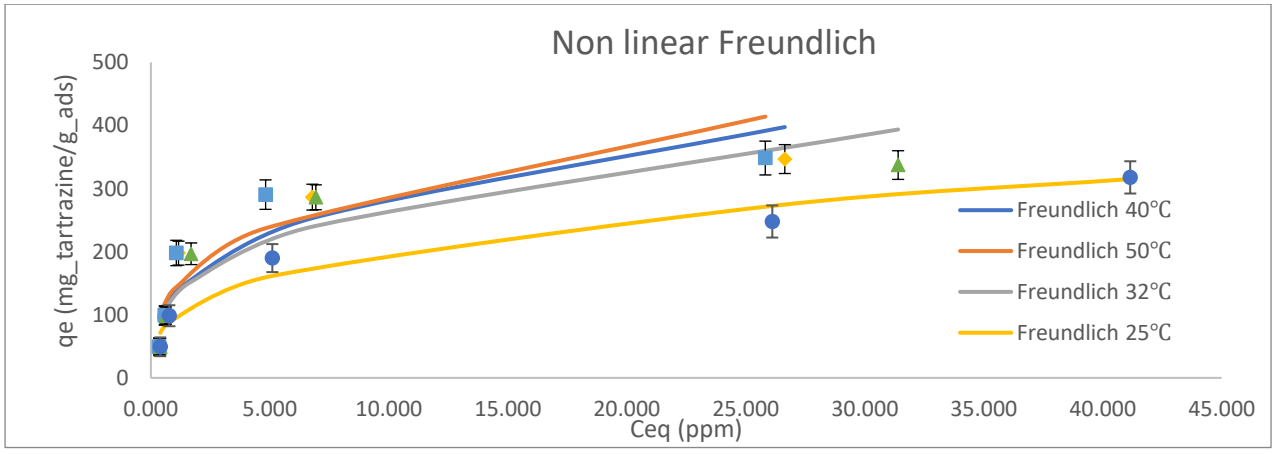
Μοντέλο Redlich-Peterson (R^2= 0,969)	
A (L/mg) β K (L/g)	0,5359 1,0603 242,1117
Μοντέλο Toth (R^2= 0,974)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	346,3250 1,5729 0,5911
Μοντέλο Hill (R^2= 0,984)	
q_m (mg/g) n (mg/g) K (mg/g)	336,1647 1,6455 0,9275
Μοντέλο New (R^2= 0,995)	
r (mg/g) p $(L/mg)^z$ z	361,2798 3,8895 1,7204

Σημείωση 50: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 47, Διάγραμμα 48) των βασικών μοντέλων (Langmuir, Freundlich). Τα υπόλοιπα διαγράμματα (R-P, Hill, Toth, New model) βρίσκονται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 47: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 48: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Freundlich για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Το μοντέλο Freundlich δεν εμφανίζει καλές προσαρμογές σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 25 °C. Αντίθετα το μοντέλο Langmuir εμφανίζει καλές προσαρμογές σε όλες τις θερμοκρασίες, γεγονός που φανερώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως μονοστρωματικά (Shahbeig, Bagheri, & others, 2013).

Στους 25 °C, το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης παρουσιάζει το μοντέλο Langmuir (R^2= 0,990). Αν και τα υπόλοιπα εμπειρικά μοντέλα εμφανίζουν υψηλές προσαρμογές, το γεγονός ότι εξακολουθεί να κυριαρχεί το μοντέλο Langmuir, οφείλεται στον κορεσμό των ενεργών κέντρων ο οποίος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθιστά τα ενεργά κέντρα ανενεργά. Όσον αφορά τις ισόθερμες στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, περιγράφονται άριστα από το νέο μοντέλο του 2013 (Shahbeig, Bagheri, & others, 2013). Το μοντέλο αυτό είναι ένας συνδυασμός μοντέλων Langmuir και Jovanovic. Περιγράφει δηλαδή τη μονοστρωματική προσρόφηση των μορίων της χρωστικής στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, αλλά δεν καθιστά τελείως ανενεργά τα κορεσμένα ενεργά κέντρα. Θεωρεί πως στα κορεσμένα ενεργά κέντρα πραγματοποιούνται κρούσεις μεταξύ προσροφητικών και εκροφητικών μορίων, κάτι που μπορεί να προβλέψει με λιγότερο σφάλμα τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού (r (mg/g)) σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στις οποίες η κινητική ενέργεια των μορίων της χρωστικής προωθεί και την προσρόφηση και την εκρόφηση (Salih & Shameran, 2017; Ayawei & Nimibofa, 2017; Shahbeig, Bagheri, & others, 2013).

6.2.2.4 Κινητική ανάλυση ταρτραζίνης:

Ο πίνακας (Πίνακας 46) παρακάτω παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα (q_t, % Y) της κινητικής ανάλυσης της ταρτραζίνης μεταβάλλοντας όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση. Η χρονική διάρκεια όλων των πειραμάτων κινητικής δεν υπερβαίνει τις 3 h. Μελετώνται οι κινητικές 2 διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων (50 και 150 ppm), 3 διαφορετικών μαζών προσροφητικού (0,1, 0,2 και 0,3 g), 2 διαφορετικών pH (3 και 5) και 2 διαφορετικών θερμοκρασιών (20 και 40 °C).

Πίνακας 46: Ποσοστό απομάκρυνσης της ταρτραζίνης και προσροφούμενη ποσότητα της ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβλητών

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,08[1]	0,08[1]
10	54,12[2]	54,12[2]
20	80,17[3]	80,17[3]
40	86,42[4]	86,42[4]
60	93,35[5]	93,35[5]
90	96,81[6]	96,81[6]
120	97,77[6, 7]	97,77[6, 7]
180	98,44[7]	98,44[7]
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 150 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,06[1]	0,17[1]
10	58,71[2]	176,13[2]
20	69,26[3]	207,77[3]
40	77,11[4]	231,33[4]
60	81,24[5]	243,73[5]

90	85,06[6]	255,17[6]
120	88,13[7]	264,40[7]
180	90,86[8]	272,58[8]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,2 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,25[1]	0,38[1]
10	59,67[2]	89,51[2]
20	83,23[3]	124,85[3]
40	92,49[4]	138,74[4]
60	94,93[5]	142,39[5]
90	96,82[6]	145,23[6]
120	98,13[7]	147,20[7]
180	99,32[8]	148,98[8]
Μάζα προσροφητικού (g): 0,3 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,31[1]	0,31[1]
10	61,08[2]	61,08[2]
20	85,92[3]	85,92[3]
40	94,10[4]	94,10[4]
60	96,88[5]	96,88[5]
90	98,58[6]	98,58[6]
120	99,64[7]	99,64[7]
180	99,71[7]	99,71[7]
Θερμοκρασία (℃): 40 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,1 g)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,03[1]	0,08[1]
10	68,26[2]	204,79[2]
20	78,58[3]	235,75[3]
40	87,04[4]	261,13[4]
60	90,70[5]	272,10[5]
90	93,68[6]	281,04[6]
120	95,96[7]	287,87[7]
180	97,33[8]	292,00[8]
pH: 5 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,1 g, θερμοκρασία: 20 ℃)		
t (min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_t (mg/g)
0	0,09[1]	0,27[1]
10	46,95[2]	140,85[2]
20	54,96[3]	164,88[3]
40	62,59[4]	187,77[4]
60	65,41[5]	196,23[5]
90	68,04[6]	204,12[6]
120	70,25[7]	210,75[7]
180	72,43[8]	217,29[8]

Σημείωση 51: Οι αριθμοί 1-8 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των χρονικών στιγμών με $p<0,05$

Σημείωση 52: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις

6.2.2.4.1 Γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Για την κινητική ανάλυση προσρόφησης της ταρτραζίνης στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στα προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα. Τις αντίστοιχες σταθερές τους, τις απεικονίζει ο Πίνακας 47.

Πίνακας 47: Σταθερές γραμμικών μοντέλων κινητικής προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου

Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων											
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	62,62	q_m (mg/g)	101,01	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	2,08	β (g/min)	0,07	n	0,70	α	0,03
k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,20	I (mg/g)	73,64	α [mg/(g*min)]	114,55	K_{avr}	0,57	k_o	4,87
R^2	0,975	R^2	0,998	R^2	0,840	R^2	0,863	R^2	0,979	R^2	0,872
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 150 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	48,81	q_m (mg/g)	277,78	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	7,12	β (g/min)	0,03	n	0,47	α	0,03
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,18	I (mg/g)	183,67	α [mg/(g*min)]	792,58	K_{avr}	0,39	k_o	4,93
R^2	0,921	R^2	0,998	R^2	0,944	R^2	0,988	R^2	0,989	R^2	0,990
Μάζα προσροφητικού (g): 0,2 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	47,36	q_m (mg/g)	151,52	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	2,43	β (g/min)	0,05	n	0,60	α	0,03
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,27	I (mg/g)	120,01	α [mg/(g*min)]	449,86	K_{avr}	0,48	k_o	2,51
R^2	0,908	R^2	0,991	R^2	0,797	R^2	0,827	R^2	0,967	R^2	0,803
Μάζα προσροφητικού (g): 0,3 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	59,67	q_m (mg/g)	102,04	k_d [mg/(g*min-^{0,5})]	1,41	β (g/min)	0,08	n	0,68	α	0,03
k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,31	I (mg/g)	83,46	α [mg/(g*min)]	407,67	K_{avr}	0,53	k_o	1,66
R^2	0,939	R^2	0,991	R^2	0,751	R^2	0,795	R^2	0,972	R^2	0,836
Θερμοκρασία (℃): 40 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,1 g)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	48,22	q_m (mg/g)	294,12	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	10,11	β (g/min)	0,03	n	0,49	α	0,02
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,25	I (mg/g)	186,09	α [mg/(g*min)]	3279,86	K_{avr}	0,36	k_o	5,07
R^2	0,931	R^2	0,991	R^2	0,907	R^2	0,966	R^2	0,989	R^2	0,969
pH: 5 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,1 g, θερμοκρασία: 20 ℃)											
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Ενδοσωματιδιακή διάχυση		Elovich		Avrami		Bangham	
q_m (mg/g)	37,95	q_m (mg/g)	222,22	k_d [mg/(g*min^{0,5})]	5,55	β (g/min)	0,04	n	0,47	α	0,02

k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,19	I (mg/g)	148,35	α [mg/(g*min)]	655,76	K_{avr}	0,39	k_o	4,87
R^2	0,914	R^2	0,998	R^2	0,913	R^2	0,980	R^2	0,995	R^2	0,983

Σημείωση 53: Ο υπολογισμός όλων των σταθερών πραγματοποιείται με προσαρμογή καμπύλης (trend line) σε γραμμικοποιημένα μοντέλα κινητικής

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 47), η μελέτη της κινητικής προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Αυτό υποδηλώνει ότι οι συνθήκες ευνοούν τη χρωστική να διαχυθεί πάνω στους κόκκους χιτοζάνης αλλά το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η προσρόφηση των μορίων της χρωστικής στα επιφανειακά ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Παρατηρείται πως η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αυξάνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μολυντή στο υδατικό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη βαθμίδωση της συγκέντρωσης ανάμεσα στο διάλυμα και το στερεό, γεγονός που οδηγεί στην περισσότερο εφικτή διάχυση. Η αύξηση της ποσότητας (μάζας) προσροφητικού υλικού οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη σταθερά ρυθμού (k_2), γεγονός το οποίο αιτιολογείται από την παρουσία περισσότερων ενεργών κέντρων στη μονοστρωματική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αυξάνεται ελαφρώς (από 277,78 σε 294,12 mg/g), αλλά η σταθερά του ρυθμού αυξάνεται σημαντικά (από 0,18 σε 0,25 g/(min*mg)). Παρατηρείται πως η μάζα του προσροφητικού υλικού είναι ο κύριος παράγοντας για την αύξηση της σταθεράς του ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (φυσιορόφηση), αντίθετα με την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης κατά την οποία ο κύριος παράγοντας αύξησης αυτής της σταθεράς ήταν η θερμοκρασία (χημειορόφηση) (Cantu & Yvette, 2014; Zhu & Tianyi, 2017; Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh, 1999; Yassine & Wafaa, 2019; Akazdam, Chafi, Yassine, & Gourich, 2017).

6.2.2.4.2 Μη γραμμικά μοντέλα κινητικής ανάλυσης:

Τα κινητικά μοντέλα (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης, μοντέλο Elovich) τα οποία παρουσίασαν τις καλύτερες συνολικά προσαρμογές, αναλύονται με τη μέθοδο επίλυσης solver. Η παρουσίαση των σταθερών και η σύγκρισή τους με τις σταθερές που προκύπτουν από τα αντίστοιχα γραμμικοποιημένα μοντέλα, πραγματοποιείται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 48).

Πίνακας 48: Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων προσρόφησης της ταρτραζίνης σε κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες σταθερές γραμμικών μοντέλων

Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 50 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	62,62	q_m (mg/g)	101,01	β (g/min)	0,07	q_m (mg/g)	98,44	q_m (mg/g)	95,28	β (g/min)	0,07
k_1 (1/min)	0,04	k_2 [g/(min*mg)]	0,20	α [mg/(g*min)]	114,55	k_1 (1/min)	0,08	k_2 [g/(min*mg)]	0,17	α [mg/(g*min)]	102,18
R^2	0,975	R^2	0,998	R^2	0,863	R^2	0,990	R^2	0,999	R^2	0,974
Αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co (ppm): 150 (μάζα προσροφητικού: 0,1 g, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	48,81	q_m (mg/g)	277,78	β (g/min)	0,03	q_m (mg/g)	272,58	q_m (mg/g)	273,93	β (g/min)	0,03
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,18	α [mg/(g*min)]	792,58	k_1 (1/min)	0,08	k_2 [g/(min*mg)]	0,16	α [mg/(g*min)]	348,12
R^2	0,921	R^2	0,998	R^2	0,988	R^2	0,960	R^2	0,999	R^2	0,998

Μάζα προσροφητικού (g): 0,2 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	47,36	q_m (mg/g)	151,52	β (g/min)	0,05	q_m (mg/g)	148,98	q_m (mg/g)	155,00	β (g/min)	0,05
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,27	α [mg/(g*min)]	449,86	k_1 (1/min)	0,09	k_2 [g/(min*mg)]	0,24	α [mg/(g*min)]	294,30
R^2	0,908	R^2	0,991	R^2	0,827	R^2	0,995	R^2	0,997	R^2	0,975
Μάζα προσροφητικού (g): 0,3 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, θερμοκρασία: 20 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	59,67	q_m (mg/g)	102,04	β (g/min)	0,08	q_m (mg/g)	99,71	q_m (mg/g)	97,30	β (g/min)	0,08
k_1 (1/min)	0,05	k_2 [g/(min*mg)]	0,31	α [mg/(g*min)]	407,67	k_1 (1/min)	0,09	k_2 [g/(min*mg)]	0,33	α [mg/(g*min)]	399,18
R^2	0,939	R^2	0,991	R^2	0,795	R^2	0,998	R^2	0,999	R^2	0,971
Θερμοκρασία (°C): 40 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, pH: 3, μάζα προσροφητικού: 0,1 g)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	48,22	q_m (mg/g)	294,12	β (g/min)	0,03	q_m (mg/g)	292,00	q_m (mg/g)	285,10	β (g/min)	0,03
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,25	α [mg/(g*min)]	3279,86	k_1 (1/min)	0,10	k_2 [g/(min*mg)]	0,28	α [mg/(g*min)]	1516,39
R^2	0,931	R^2	0,991	R^2	0,966	R^2	0,976	R^2	0,998	R^2	0,996
pH: 5 (αρχική συγκέντρωση χρωστικής: 150 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,1 g, θερμοκρασία: 20 °C)											
Σταθερές γραμμικών κινητικών μοντέλων						Σταθερές μη γραμμικών κινητικών μοντέλων					
Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich		Ψευδοπρώτης τάξης		Ψευδοδεύτερης τάξης		Elovich	
q_m (mg/g)	37,95	q_m (mg/g)	222,22	β (g/min)	0,04	q_m (mg/g)	217,89	q_m (mg/g)	210,55	β (g/min)	0,04
k_1 (1/min)	0,03	k_2 [g/(min*mg)]	0,19	α [mg/(g*min)]	655,76	k_1 (1/min)	0,08	k_2 [g/(min*mg)]	0,18	α [mg/(g*min)]	359,87
R^2	0,914	R^2	0,998	R^2	0,980	R^2	0,965	R^2	0,998	R^2	0,997

Σημείωση 54: Ο υπολογισμός των σταθερών μη γραμμικών κινητικών μοντέλων πραγματοποιείται με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου solver

Και στα 3 μοντέλα επιτυγχάνεται βελτιστοποίηση των τιμών, ειδικότερα στο μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης στο οποίο υπήρχαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ της θεωρητικής μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού σε σχέση με την πειραματική όπως επίσης και στον συντελεστή α (mg/(g*min)) του μοντέλου Elovich. Παρατηρείται ακριβώς το ίδιο φαινόμενο όπως με τις τιμές προσαρμογής που εμφανίζει ο Πίνακας 47, δηλαδή το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα όλες τις περιπτώσεις είναι η ψευδοδεύτερης τάξης κινητική.

6.2.2.5 Αναγέννηση κόκκων-κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:

Η αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου πραγματοποιείται σε 4 διαφορετικά πειράματα (όμοιος/διαφορετικός συνδέτης-όμοια/διαφορετική μέθοδος ξήρανσης) των 5 επαναλήψεων σε σύστημα δύο χρωστικών. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι ένας συνδυασμός συνθήκων των προκαθορισμένων πειραμάτων κινητικής καρμίνης (Co= 100 ppm) και ταρτραζίνης (Co= 150 ppm). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται 50 ppm καρμίνης και 50 ppm ταρτραζίνης (σύνολο 100 ppm χρωστικών) σε 200 mL υδατικού διαλύματος στο οποίο εμπεριέχονται 0,1 g προσροφητικού υλικού σε θερμοκρασία 20 °C και pH= 3. Οι συνθήκες εκρόφησης είναι ακριβώς

οι ίδιες όπως στο 6.1.2.5 Αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου: Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 49) παρουσιάζονται συλλογικά τα αποτελέσματα και για τις δύο χρωστικές.

Πίνακας 49: Ποσοστό απομάκρυνσης και ποσότητα της προσροφούμενης καρμίνης/ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στους κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, κατασκευασμένοι με 4 διαφορετικές πορείες, σε 5 κύκλους αναγέννησης (αρχική συγκέντρωση καρμίνης/ταρτραζίνης: 50/50 mg/L, μάζα προσροφητικού: 0,1 g, T: 20 °C, pH: 3)

Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: γλουταραλδεΰδη, ξήρανση: κατάψυξη υπό κενό)				
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g) για E120	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g) για E102
1	$99,22^{Αα, 1}$	$99,22^{Αα, 1}$	$98,44^{Αα, 1}$	$98,44^{Αα, 1}$
2	$98,71^{Αα, 1, 2}$	$98,71^{Αα, 1, 2}$	$98,15^{Αα, 1, 2}$	$98,15^{Αα, 1, 2}$
3	$97,69^{Αα, 2}$	$97,69^{Αα, 2}$	$96,62^{Αα, 2}$	$96,62^{Αα, 2}$
4	$94,31^{Αα, 3}$	$94,31^{Αα, 3}$	$94,21^{Αα, 3}$	$94,21^{Αα, 3}$
5	$89,22^{Αα, 4}$	$89,22^{Αα, 4}$	$86,71^{Αα, 4}$	$86,71^{Αα, 4}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: γλουταραλδεΰδη, ξήρανση: συμβατική ξήρανση στους 50 °C)				
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g) για E120	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g) για E102
1	$99,56^{Αα, 1}$	$99,56^{Αα, 1}$	$98,35^{Αα, 1}$	$98,35^{Αα, 1}$
2	$96,34^{Αα, 1, 2}$	$96,34^{Αα, 1, 2}$	$96,81^{Αα, 1, 2}$	$96,81^{Αα, 1, 2}$
3	$91,76^{Αα, 2}$	$91,76^{Αα, 2}$	$94,98^{Αβ, 2}$	$94,98^{Αβ, 2}$
4	$84,64^{Αα, 3}$	$84,64^{Αα, 3}$	$88,83^{Αβ, 3}$	$88,83^{Αβ, 3}$
5	$75,15^{Αα, 4}$	$75,15^{Αα, 4}$	$76,42^{Αα, 4}$	$76,42^{Αα, 4}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: επιχλωρυδρίνη, ξήρανση: κατάψυξη υπό κενό)				
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g) για E120	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g) για E102
1	$96,68^{Βα, 1}$	$96,68^{Βα, 1}$	$96,13^{Βα, 1}$	$96,13^{Βα, 1}$
2	$92,10^{Βα, 1, 2}$	$92,10^{Βα, 1, 2}$	$90,08^{Βα, 2}$	$90,08^{Βα, 2}$
3	$79,39^{Βα, 2}$	$79,39^{Βα, 2}$	$60,85^{Ββ, 3}$	$60,85^{Ββ, 3}$
4	$59,73^{Βα, 3}$	$59,73^{Βα, 3}$	$52,38^{Ββ, 4}$	$52,38^{Ββ, 4}$
5	$44,14^{Βα, 4}$	$44,14^{Βα, 4}$	$45,08^{Βα, 5}$	$45,08^{Βα, 5}$
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου (συνδέτης: επιχλωρυδρίνη, ξήρανση: συμβατική ξήρανση στους 50 °C)				
Κύκλοι αναγέννησης	Ποσοστό Απομάκρυνσης E120 (%)	q_e (mg/g) για E120	Ποσοστό Απομάκρυνσης E102 (%)	q_e (mg/g) για E102
1	$97,02^{Βα, 1}$	$97,02^{Βα, 1}$	$94,50^{Ββ, 1}$	$94,50^{Ββ, 1}$
2	$78,03^{Βα, 2}$	$78,03^{Βα, 2}$	$79,40^{Βα, 2}$	$79,40^{Βα, 2}$
3	$72,27^{Βα, 3}$	$72,27^{Βα, 3}$	$72,10^{Βα, 3}$	$72,10^{Βα, 3}$
4	$47,53^{Βα, 4}$	$47,53^{Βα, 4}$	$47,58^{Βα, 4}$	$47,58^{Βα, 4}$
5	$29,73^{Βα, 5}$	$29,73^{Βα, 5}$	$42,10^{Ββ, 5}$	$42,10^{Ββ, 5}$

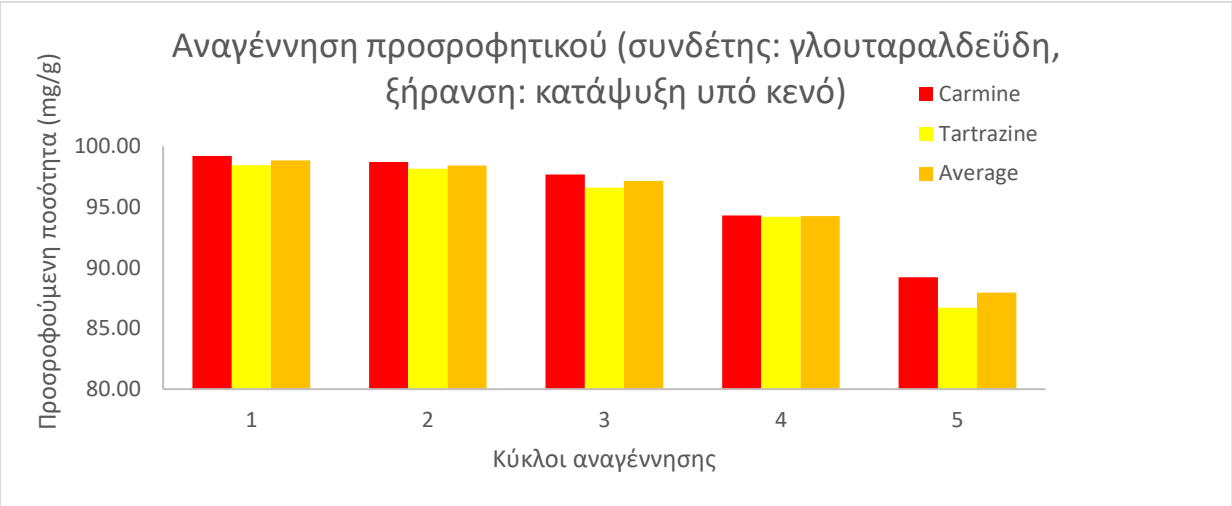
Σημείωση 55: Οι αριθμοί 1-5 στον εκθέτη υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των κύκλων αναγέννησης με $p<0,05$

Σημείωση 56: Τα γράμματα Α-Β υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των προσροφητικών υλικών με $p<0,05$

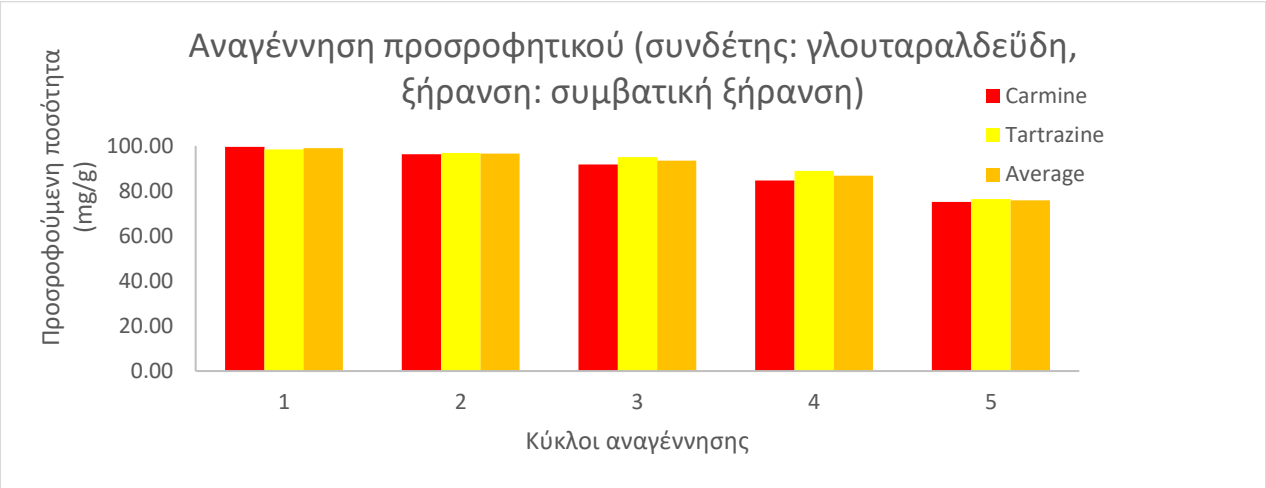
Σημείωση 57: Τα μικρά γράμματα α-β υποδηλώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των χρωστικών με $p<0,05$

Σημείωση 58: Τα πειράματα εκτελέσθηκαν σε 2 επαναλήψεις το καθένα

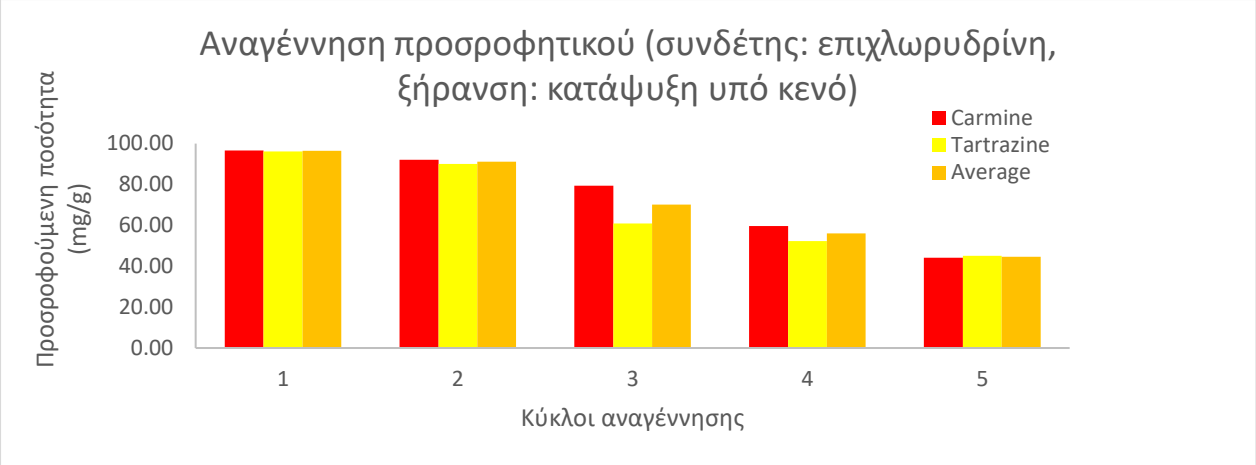
Πιο κάτω παρατίθενται τα διαγράμματα (Διάγραμμα 49, Διάγραμμα 50, Διάγραμμα 51, Διάγραμμα 52) προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συναρτήσει των κύκλων αναγέννησης. Λόγω των επιλεγόμενων συνθηκών, η προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού συμπίπτει με το ποσοστό απομάκρυνσης χρωστικής, γεγονός που προκαλεί ακριβώς την ίδια μορφή στα διαγράμματα συνολικής απόδοσης συναρτήσει των κύκλων αναγέννησης. Γι' αυτό ακριβώς το λόγο παραλείπεται η παρουσίαση αυτών των διαγραμμάτων.



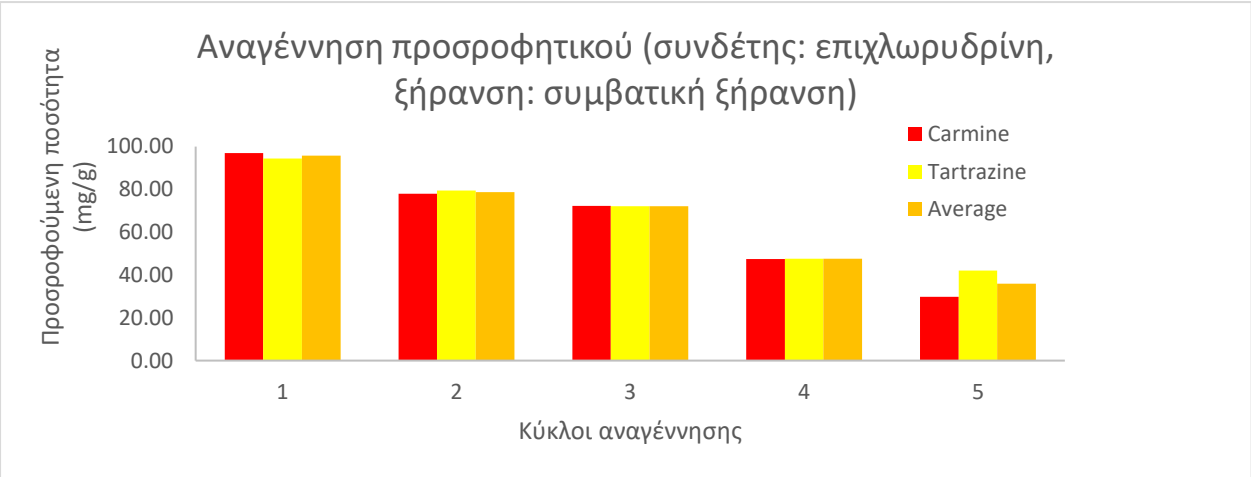
Διάγραμμα 49: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με κατάψυξη υπό κενό και συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη



Διάγραμμα 50: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με συμβατική ξήρανση στους 50 °C και συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη



Διάγραμμα 51: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με κατάψυξη υπό κενό και συνδέτη την επιχλωρυδρίνη



Διάγραμμα 52: Προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε κάθε κύκλο αναγέννησης για προσροφητικό υλικό ξηραμένο με συμβατική ξήρανση στους 50 °C και συνδέτη την επιχλωρυδρίνη

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 49, Διάγραμμα 49, Διάγραμμα 50, Διάγραμμα 51, Διάγραμμα 52) η ποσότητα προσροφούμενης καρμίνης/ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού αλλά και το ποσοστό συνολικής απόδοσης, μειώνονται σε κάθε κύκλο αναγέννησης. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται ακριβώς όπως στο 6.1.2.5 Αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:.

Σημαντικές διαφορές τώρα όμως παρουσιάζουν τα προσροφητικά υλικά τα οποία κατασκευάστηκαν με διαφορετικό συνδέτη. Τα προσροφητικά υλικά με συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε όλους τους κύκλους αναγέννησης και για τις δύο χρωστικές. Ο μηχανισμός σύνδεσης της χιτοζάνης με το διοξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιώντας γλουταραλδεΰδη περιγράφεται από τις αμινομάδες των κυκλικών μορίων της χιτοζάνης οι οποίες αντιδρούν με τη γλουταραλδεΰδη σχηματίζοντας ιμίνες οι οποίες σταθεροποιούνται, μέσω συντονισμού με τους αιθυλενικούς δεσμούς, και συνδέονται μέσω σταυροδεσμών με τα ιόντα του διοξειδίου του δημητρίου. Η επιχλωρυδρίνη, αντίστοιχα, συνδέεται με τη χιτοζάνη μέσω των αμινομάδων με πανομοιότυπο τρόπο, αλλά και υδροξυλομάδων της χιτοζάνης, κυρίως όμως με τις υδροξυλομάδες της χιτοζάνης σε βασικό pH, δημιουργώντας σταυροδεσμούς με τα ιόντα του διοξειδίου του δημητρίου. Η δημιουργία σταυροδεσμών με χρήση

υδροξυλομάδων χιτοζάνης, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση ιόντων, οδηγεί στη μείωση της ικανότητας πρόσληψης αρνητικά φορτισμένου μορίου χρωστικής (Zhu & Tianyi, 2017; Vakili & Mohammadtaghi, 2018; Nishad, Padala, & Abdul, 2021; Emami & Zahraalsadat, 2013).

Όπως ήταν αναμενόμενο, τα προσροφητικά υλικά τα οποία ξηράνθηκαν με συμβατική ξήρανση, εμφάνισαν χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα από τα αντίστοιχά τους τα οποία ξηράνθηκαν σε κατάψυξη υπό κενό. Οι λόγοι έχουν αναλυθεί στο 6.1.2.5 Αναγέννηση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου:. Η διαφορά αυτή ωστόσο δεν ήταν αρκετά μεγάλη σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία.

Η προσρόφηση του συστήματος των δύο χρωστικών, φαίνεται να ακολουθεί μία αναλογική ισορροπία, στις παρούσες συνθήκες. Οι τιμές απομάκρυνσης της καρμίνης είναι πολύ κοντινές με τις τιμές απομάκρυνσης της ταρτραζίνης. Αυτό φανερώνει και η στατιστική επεξεργασία η οποία δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις δύο χρωστικές πλην ελαχίστων περιπτώσεων. Αυτές οι περιπτώσεις είναι τυχαίες και ακανόνιστες οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα ή σε κάποιο ανεπιθύμητο κορεσμό ενεργών κέντρων κατά τη διαδικασία προσρόφησης-εκρόφησης.

Από τη στατιστική επεξεργασία για τους κύκλους αναγέννησης, παρατηρείται ότι σημαντικές διαφορές εμφανίζονται σχεδόν ανάμεσα σε όλους τους κύκλους αναγέννησης (και για τις δύο χρωστικές).

6.2.2.6 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με άλλα προσροφητικά υλικά:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 50) παρουσιάζεται η μέγιστη θεωρητική τιμή προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (q_m), η οποία υπολογίζεται από το μοντέλο Langmuir στους 25 °C με παράγοντα μεταβλητότητας την αρχική συγκέντρωση ταρτραζίνης (C_o), συγκρίνοντας τα αποτελέσματα (για την ίδια χρωστική) με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, προκειμένου να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Πίνακας 50: Μέγιστη θεωρητική τιμή της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού από το μοντέλο Langmuir (Ισόθερμη 25 °C) διαφόρων προσροφητικών υλικών

Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας με βάση το μοντέλο Langmuir στους 25 °C (παράγοντας μεταβλητότητας: αρχική συγκέντρωση χρωστικής Co)		
Προσροφητικό υλικό	q_m (mg /g)	Βιβλιογραφία
Κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου	309,06	Παρούσα Δ.Ε
Φύλλα moringa oleifera	72,08	(Reck, Paixao, Bergamasco, Viera, & Viera, 2018)
Ενεργός άνθρακας οστών	35,72	(Reck, Paixao, Bergamasco, Viera, & Viera, 2018)
Ενεργός άνθρακας από κέλυφος Babassu καρύδας	31,10	(Reck, Paixao, Bergamasco, Viera, & Viera, 2018)
Νανοσπόγγοι οξικής κυτταρίνης	180,00	(Shiralipour & Arash, 2017)
Νιγηριανό χώμα	83,33	(Dawodu & Akpomie, 2016)
Κόκκοι χιτοζάνης	350,60	(Guilherme, Vieira, & Pinto, 2012)
4CEC-NaB	201,00	(Sahnoun, Boutahala, Tiar, & Kahoul, 2018)
3CEC-NaB	175,20	(Sahnoun, Boutahala, Tiar, & Kahoul, 2018)
Κόκκοι χιτοζάνης/επικαλυμμένου μπεντονίτη	294,10	(Wan Ngah, Ariff, & Hanafiah, 2010)
1:3(AC:NaOH)	106,38	(Martini & Karling, 2018)
Ενεργός άνθρακας από αγριόχορτο αλιγάτορα	77,12	(Gautam, et al., 2015)

Φαρμακευτική ταμπλέτα ενεργού άνθρακα με μείγμα βοτάνων και ελαίων (2)	456,83	(Kassem & El-Sayed, 2014)

Ο Πίνακας 50 φανερώνει πως οι κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου παρουσιάζουν υψηλή προσροφητική ικανότητα ως προς την ταρτραζίνη, σχετικά με τα άλλα προσροφητικά υλικά της βιβλιογραφίας. Επιπλέον, έχει παραπλήσια προσροφητική ικανότητα με προσροφητικά υλικά αποτελούμενα από χιτοζάνη, γεγονός που συμφωνεί με τη διεθνή βιβλιογραφία και επιβεβαιώνει ότι η χιτοζάνη είναι ένα άριστο υλικό ως προς την προσρόφηση της ταρτραζίνης. Εμφανίζονται μεγάλες διαφορές με την προσροφητική ικανότητα των φυσικών υλικών, κάτι που καθιστά το υλικό αυτό καταλληλότερο γι' αυτή τη διεργασία.

6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο χρωστικών (με χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου ως προσροφητικό υλικό)

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 51) παρατίθενται οι σταθερές οι οποίες χαρακτηρίζουν τη διεργασία προσρόφησης μίας χρωστικής σε ένα συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι σταθερές προσρόφησης της καρμίνης σε χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες σταθερές προσρόφησης της ταρτραζίνης.

Πίνακας 51: Σταθερές διεργασίας προσρόφησης για καρμίνη και ταρτραζίνη σε χιτοζάνη/διοξείδιο του δημητρίου

Σύγκριση αποτελεσμάτων προσρόφησης καρμίνης-ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου		
Θερμοδυναμική ανάλυση	Καρμίνη	Ταρτραζίνη
ΔH^0 (kJ/mol)	-91,69	-17,59
ΔS^0 (kJ/mol*K)	0,32	0,08
E_a (kJ/mol)	89,94	14,73
Ισόθερμη ανάλυση (Langmuir 25 ℃)		
q_m (mg/g)	71,77	309,06
R_L	0,0042	0,0051
Κινητική ανάλυση (πείραμα αναφοράς για μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης)		
q_m (mg/g)	63,36	273,93
k_2 [g/(min*mg)]	0,11	0,16

Αρχικά, από τη θερμοδυναμική ανάλυση προκύπτει ότι και στις δύο περιπτώσεις η αντίδραση είναι εξώθερμη. Στην περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης, η ενεργειακή στάθμη των προϊόντων απέχει πολύ περισσότερο, κατά απόλυτη τιμή, από την ενεργειακή στάθμη των αντιδρώντων σε σχέση με την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το αποτέλεσμα της ενέργειας ενεργοποίησης κατά το οποίο η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πολύ υψηλότερη στην πρώτη περίπτωση (προσρόφηση καρμίνης). Πρακτικά, το αποτέλεσμα εμφανίζεται από τη μελέτη θερμοκρασίας (και κινητική μελέτη με παράγοντα μεταβλητότητας τη θερμοκρασία), στην πρώτη περίπτωση, κατά την οποία παρατηρείται εκθετική αύξηση ρυθμού προσρόφησης αλλά και μικρή αύξηση της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση, η αύξηση του ρυθμού είναι πολύ μικρότερη ενώ σχεδόν αμετάβλητη η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα της ταρτραζίνης ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Μία πιο γενική προσέγγιση, είναι ότι στην πρώτη περίπτωση, ο μηχανισμός της προσρόφησης πραγματοποιείται κυρίως με χημειορόφηση (αύξηση

θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγάλη αύξηση προσροφητικής ικανότητας) και στη δεύτερη περίπτωση με φυσιορόφηση (αύξηση θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρή αύξηση προσροφητικής ικανότητας). Οι θετικές τιμές στη μεταβολή της εντροπίας και για τις δύο χρωστικές, υποδηλώνουν μία αύξηση στην αταξία του συστήματος και τη σταθερή προσκόλληση των μορίων χρωστικής στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Ο συνδυασμός της αρνητικής τιμής για τη μεταβολή της ενθαλπίας και της θετικής τιμής για τη μεταβολή της εντροπίας δηλώνει ότι η προσρόφηση είναι αυθόρμητη και ευνοείται από τις υψηλές θερμοκρασίες, εξ' ου και είναι μεγαλύτερη στην πρώτη περίπτωση (Zhang & others, 2020; Amaringo & Hormaza, 2018; Dezhampanah & others, 2014).

Από την ισόθερμη των 25 °C, σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir το οποίο εμφανίζει καλές προσαρμογές και στις δύο περιπτώσεις, προκύπτει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στην προσροφητική ικανότητα των δύο χρωστικών. Η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού εμφανίζεται πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση της ταρτραζίνης. Όλα τα πειράματα ισορροπίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην ίδια ποσότητα προσροφητικού, έδειξαν ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση χρωστικής στη δεύτερη περίπτωση. Ο αδιάστατος παράγοντας διαχωρισμού (R_L), και στις δύο περιπτώσεις, φανερώνει ότι η διεργασία είναι ευνοϊκή και εφικτή ($0< R_L< 1$). Συγκριτικά, ο παράγοντας επιβεβαιώνει το αποτέλεσμα ($R_{L_tartrazine}> R_{L_carmine}$) μεγαλύτερης αντιστρεπτότητας στην περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης η οποία χαρακτηρίζεται από φυσιορόφηση (Pietrelli & others, 2015; Kumar & others, 2016).

Το ίδιο αποτέλεσμα για την προσροφητική ικανότητα των χρωστικών προκύπτει και από την κινητική μελέτη. Πάλι εμφανίζεται σημαντικά μεγαλύτερη η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού στη δεύτερη περίπτωση, και μάλιστα με πολύ μικρές αποκλίσεις από τις τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο Langmuir. Η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (k_2) είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στη δεύτερη περίπτωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 Συμπεράσματα

Όλες οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν άφθονη ποσότητα νερού. Μείζον θέμα που καλείται να αντιμετωπίσει μία βιομηχανία, ειδικότερα η βιομηχανία τροφίμων η οποία χρησιμοποιεί πόσιμο νερό, είναι ο πλήρης καθαρισμός νερού και η ορθή διάθεσή του. Μία κατηγορία κινδύνων που εμφανίζεται στο νερό, ίσως και η δυσκολότερα αντιμετωπίσιμη, είναι οι χημικοί κίνδυνοι. Στην παρούσα Δ.Ε μελετήθηκε η εξάλειψη αυτών των κινδύνων για μία βιομηχανία τροφίμων η οποία διαχειρίζεται τεχνητές χρωστικές, επιβλαβείς για την υγεία. Εκτελέσθηκαν πειράματα προσρόφησης για δύο χρωστικές-μολυντές. Πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση καρμίνης (E120) σε υδατικό διάλυμα με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και με σκόνη ενεργού άνθρακα από κέλυφος καρύδας. Το αποτελεσματικότερο προσροφητικό υλικό (χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου) μελετήθηκε εκ νέου για την απομάκρυνση ταρτραζίνης.

Αρχικά, τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης των χρωστικών τα οποία βρέθηκαν, είναι για την καρμίνη: 515,5 nm (βιβλιογραφικά: 520 nm (Zygmunt & Balcerzak, 2000)) και για την ταρτραζίνη: 463,5 nm (βιβλιογραφικά: 426 nm (Wimona, 2021)). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις προσμίξεις της σκόνης των χρωστικών οι οποίες δεν έχουν 100% καθαρότητα.

Από τη μελέτη προσρόφησης ισορροπίας της καρμίνης και της ταρτραζίνης με κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου και σκόνη ενεργού άνθρακα (μόνο για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης), σε διαφορετικά pH, προκύπτει ότι η βέλτιστη τιμή pH ήταν ίση με 2. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι χρωστικές έχουν την τάση να ιονίζονται σε όξινα διαλύματα με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση. Η καρμίνη εμφανίζεται ως ιδιαίτερα ευαίσθητη στο pH αφού σε pH κάτω από 4, εμφανίζει μία εμφανή χρωματική μεταβολή. Δεν εμφανίζεται το ίδιο φαινόμενο και στην ταρτραζίνη η οποία έχει ένα πιο σταθερό προφίλ σε διάφορα pH.

Αύξηση της μάζας του προσροφητικού υλικού οδηγεί σε μείωση της προσροφούμενης ποσότητας χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνονται τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού με αποτέλεσμα να κατανέμονται σε μεγαλύτερη επιφάνεια τα μόρια της χρωστικής. Αν όλη η ποσότητα της χρωστικής έχει προσροφηθεί, τότε πολύ πιθανόν να έχουν μείνει θέσεις ενεργών κέντρων ακόρεστες. Η μελέτη αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως για να αξιοποιηθεί πλήρως το προσροφητικό υλικό, πρέπει να κορεστούν όλα τα ενεργά του κέντρα ή να οδηγηθεί σε επαναχρησιμοποίηση και αναγέννηση εφόσον είναι εφικτή.

Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας προσροφημένης χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (λόγω αύξησης του δυναμικού μεταφοράς μάζας), αλλά σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης χρωστικής, διότι τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού φθάνουν σε κορεσμό.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε πως η αύξηση θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, σε όλες τις περιπτώσεις. Στην περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης με ενεργό άνθρακα, εμφάνισε τη μεγαλύτερη διαφορά ανάμεσα στις μετρήσεις γεγονός που φανερώνει πως η προσρόφηση της καρμίνης από ενεργό άνθρακα ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ίδιο φαινόμενο, σε χαμηλότερη ένταση, εμφανίζεται και στην περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από χιτοζάνη/διοξείδιο του δημητρίου. Αυτό φανερώνει ότι η προσρόφησή της είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία (φαινόμενο φυσιορόφησης).

Στην περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από τα δύο προσροφητικά υλικά, προκύπτει ότι η αντίδραση είναι εφικτή και ακανόνιστη ($\Delta G^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$), αλλά και ισχυρά εξώθερμη ($\Delta H^0 = -91,69$ kJ/mol για την περίπτωση χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, $\Delta H^0 = -86,05$ kJ/mol για την περίπτωση ενεργού άνθρακα). Επίσης προκύπτει μεγάλη ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα προϊόντα και αντιδρώντα της αντίδρασης ($E_a = 89,94$ kJ/mol για την περίπτωση χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, $E_a = 84,42$ kJ/mol για την περίπτωση ενεργού άνθρακα). Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα εμφανίζονται και στην περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου με πολύ μικρότερες τιμές σταθερών κατά απόλυτη τιμή ($\Delta H^0 = -17,59$ kJ/mol, $E_a = 14,73$ kJ/mol). Εν κατακλείδι, η προσρόφηση της καρμίνης πραγματοποιείται με συνδυασμό χημειορόφησης και φυσιορόφησης με αργό (ελέγχον) στάδιο τη χημειορόφηση και η προσρόφηση της ταρτραζίνης πραγματοποιείται με φυσιορόφηση (Annadurai & Gurusamy, 2008; Martini & Karling, 2018).

Η προσρόφηση της καρμίνης με χρήση κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου εκφράζεται καλύτερα, στις πλείστες θερμοκρασίες, από το μοντέλο Freundlich και τα ημιεμπειρικά μοντέλα τα οποία προσεγγίζουν το μοντέλο αυτό. Αυτό αποδεικνύει ότι η προσρόφηση των μορίων καρμίνης στην επιφάνεια των κόκκων πραγματοποιείται πολυστρωματικά, δηλαδή τα προσροφημένα μόρια της καρμίνης και τα μόρια τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού (μη προσροφημένα) λειτουργούν συνεργιστικά προκειμένου να προσροφηθούν. Αντίθετα η προσρόφηση της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα και η προσρόφηση της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξείδιο του δημητρίου, εκφράζεται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir και τα εμπειρικά μοντέλα στα οποία οι υπολογιζόμενες σταθερές τα καθιστούν προσεγγίσεις του μοντέλου αυτού. Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι σε αυτές τις περιπτώσεις ο μηχανισμός της προσρόφησης χαρακτηρίζεται μονοστρωματικός. Δηλαδή, η προσρόφηση των μορίων της χρωστικής περιορίζεται σε ένα στρώμα επιφάνειας και όταν τα ενεργά κέντρα καθίστανται κορεσμένα, δεν υπάρχει η δυνατότητα εναπόθεσης άλλων μορίων σε αυτά (Kekes & Tzia, 2020; Ayawei & Nimibofa, 2017).

Από την κινητική ανάλυση προκύπτει ότι τα μοντέλα τα οποία εμφανίζουν υψηλές προσαρμογές είναι η ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης κινητική με τη δεύτερη να κυριαρχεί στις περισσότερες περιπτώσεις. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας ήταν η προσρόφηση των μορίων της χρωστικής στα επιφανειακά ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού σχηματίζοντας χημικό δεσμό μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού υλικού. Δηλαδή, τα μόρια της χρωστικής φορτίζονται αρνητικά σε μία θετικά φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Στην περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης, κατά την οποία βρέθηκε ότι κύριος μηχανισμός προσρόφησής της είναι η φυσιορόφηση, αναπτύσσονται κυρίως δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των μορίων της και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού ακόμα και σε υψηλότερα pH (Guilherme, Vieira, & Pinto, 2012; Mater & Samer, 2021; Mahmoud & others, 2020; Brice & others, 2021).

Από τα πειράματα αναγέννησης κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου προέκυψαν ποικίλα συμπεράσματα. Τα προσροφητικά υλικά τα οποία είχαν κατασκευαστεί με συνδέτη την επιχλωρυδρίνη, εμφάνιζαν χαμηλότερο πορώδες και αυτό ήταν εμφανές ακόμη και με γυμνό μάτι. Σε συνθήκες προσρόφησης της καρμίνης (100 ppm) με υψηλή θερμοκρασία (T= 50 °C), ελαφρώς χαμηλό pH (pH= 4) και υψηλή μάζα προσροφητικού υλικού (mads= 0,3 g), μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε 5 κύκλους αναγέννησης εμφάνισαν τα προσροφητικά υλικά τα οποία είχαν ξηρανθεί με κατάψυξη λυοφιλίωση (ξήρανση με κατάψυξη υπό κενό). Αυτό υποδηλώνει πως το μεγαλύτερο πορώδες το οποίο προκύπτει από αυτή τη μέθοδο ξήρανσης, εμφανίζει μεγάλη αντιστρεπτότητα σε αυτές τις συνθήκες. Αντίθετα, σε συνθήκες προσρόφησης συστήματος δύο χρωστικών, της καρμίνης

(50 ppm) και της ταρτραζίνης (50 ppm), με χαμηλή θερμοκρασία (T= 20 °C), χαμηλό pH (pH= 3) και χαμηλή μάζα προσροφητικού υλικού (mads= 0,1 g), μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε 5 κύκλους αναγέννησης εμφάνισαν τα προσροφητικά υλικά τα οποία είχαν συνδέτη τη γλουταραλδεΰδη. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι σε τόσο χαμηλό pH, τα μόρια και των δύο χρωστικών είχαν την ανιοντική τους μορφή γεγονός που ευνοεί την προσρόφησή τους από τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητικού. Όπως έχει προαναφερθεί, τα προσροφητικά υλικά τα οποία είχαν κατασκευαστεί με συνδέτη την επιχλωρυδρίνη, έχουν μειωμένη ικανότητα στη δέσμευση ιόντων λόγω της δέσμευσης των υδροξυλομάδων της χιτοζάνης για τη δημιουργία σταυροδεσμών. Συμπεραίνεται ακόμη, πως σε αυτές τις συνθήκες η προσρόφηση των δύο χρωστικών γίνεται σε αναλογική ισορροπία (Zhu & Tianyi, 2017; Vakili & Mohammadtaghi, 2018; Nishad, Padala, & Abdul, 2021; Emami & Zahraalsadat, 2013). Κατά την εκρόφηση, ωστόσο, παρατηρείται ότι επικρατεί το κίτρινο έναντι του κόκκινου στο αλκαλικό διάλυμα εκρόφησης. Αυτό υποδηλώνει ότι εκροφάται περισσότερη ταρτραζίνη σε σχέση με την καρμίνη. Εν κατακλείδι, επιβεβαιώνεται η θεώρηση ότι η προσρόφηση ταρτραζίνης πραγματοποιείται με φυσιορόφηση (μεγάλη αντιστρεπτότητα), ενώ η προσρόφηση καρμίνης με συνδυασμό φυσιορόφησης και χημειορόφησης με επικρατέστερο στάδιο τη χημειορόφηση (μικρή αντιστρεπτότητα) (Lima, et al., 2021; Ross, 2019).

Τα δύο προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν εμφάνισαν αξιοσημείωτη διαφορά ως προς την προσροφητική τους ικανότητα. Οι κόκκοι χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου εμφάνισαν πολύ μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (q_m= 71,77 mg/g) σε σχέση με τη σκόνη ενεργού άνθρακα (q_m= 33,70 mg/g). Αυτό το γεγονός φανερώνει πως το πρώτο υλικό, είναι ικανό να αντικαταστήσει τον ακριβό ενεργό άνθρακα.

7.2 Προτάσεις

Η διεργασία της προσρόφησης χρωστικών (καρμίνης, ταρτραζίνης) με χιτοζάνη/διοξείδιο του δημητρίου μπορεί να επιτύχει μέχρι και 99,9 % απομάκρυνση σε υδατικό διάλυμα χαμηλού pH ή υψηλής θερμοκρασίας, όπως φανερώνουν τα αποτελέσματα της παρούσας ΔΕ. Πέρα από την αποτελεσματικότητά της, είναι μία διεργασία η οποία αποτελεί τεράστιο υπόβαθρο για μελλοντικές επενδύσεις σε βιομηχανίες οι οποίες χρησιμοποιούν υπέρογκα ποσά νερού.

Η δημιουργία σταυροδεσμών της χιτοζάνης με το διοξείδιο του δημητρίου, είναι μία απλή διαδικασία η οποία καθιστά το υλικό αυτό καινοτόμο. Είναι εφικτή η διερεύνηση διαφόρων υποκαταστατών με βάση τη χιτοζάνη, τα οποία ως καινοτόμα προσροφητικά υλικά να έχουν το καθένα μία ειδική εφαρμογή ως προς την προσροφητική τους εκλεκτικότητα (π.χ. ανιοντικές χρωστικές, βαρέα μέταλλα και μεγάλης μοριακής μάζας ναρκωτικές ή φαρμακευτικές ουσίες).

Η οικονομική ανάλυση μίας βιομηχανίας που χρησιμοποιεί μονάδα καθαρισμού του νερού, είτε διαλείποντος είτε συνεχούς έργου, η οποία διαχειρίζεται διαφόρων ειδών μολυντές σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε συνδυασμό με εργαστηριακής κλίμακας πειράματα προσρόφησης, μπορούν να αποδώσουν κατά πόσο συμφέρει οικονομικά το είδος ξήρανσης του προσροφητικού υλικού ώστε να υλοποιηθεί ένα συγκεκριμένο ποσοστό απομάκρυνσης του μολυντή.

Η περαιτέρω διερεύνηση πειραμάτων προσρόφησης χρωστικών χρησιμοποιώντας άλλους συνδέτες στη σύνθεση των κόκκων χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου, εκτός της γλουταραλδεΰδης και της επιχλωρυδρίνης.

Η μελέτη και προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών της παρούσας ΔΕ σε βιομηχανική κλίμακα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ή η χρήση κλίνης συνεχούς έργου. Η αναλυτικότερη μελέτη ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού διεργασιών και το λειτουργικό κόστος που απαιτείται για τη λειτουργία της μονάδας καθαρισμού του νερού.

Η χρήση διαφόρων πηγών ενεργού άνθρακα σε ακραίες συνθήκες pH και θερμοκρασίας όπου απαιτείται υψηλή προσροφητική ικανότητα για μολυντές μικρού μοριακού βάρους σε πληθώρα συγκεντρώσεων.

Η μελέτη των καινοτόμων προσροφητικών υλικών (χιτοζάνη/διοξείδιο δημητρίου με διαφορετικούς συνδέτες) σε διαλύματα με πολλών ειδών μολυντών, παρουσία αλάτων και οργανικών ενώσεων έτσι ώστε να προσομοιάζουν οργανικά απόβλητα μίας βιομηχανίας.

Λεπτομερής μελέτη για την εύρεση ισορροπίας ή πλήρους καθαρισμού διαλύματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης μολυντή σε συγκεκριμένες συνθήκες. Ταυτόχρονη μελέτη ταχύτητας ανάδευσης σχετικά με τη μεταβολή εφικτότητας και ταχύτητας της προσρόφησης.

Μελέτη μεταφοράς μάζας μίας υδατοδιαλυτής φαρμακευτικής ουσίας από ένα διάλυμα σε άλλο, χρησιμοποιώντας καινοτόμα προσροφητικά υλικά στα οποία η καμπύλη προσρόφησης ταυτίζεται (το κοντινότερο δυνατόν) με την καμπύλη εκρόφησης. Δηλαδή προσροφητικά υλικά που εμφανίζουν μεγάλη αντιστρεπτότητα κατά την προσρόφηση της συγκεκριμένης ουσίας.

In vivo χρήση προσροφητικών υλικών (ενεργού άνθρακα, χιτοζάνης) ως συστατικά φαρμάκου ή συμπληρώματος διατροφής το οποίο έχει σκοπό να προστατεύσει τον οργανισμό από συγκεκριμένο χημικό κίνδυνο ή να βελτιώσει τη λειτουργία γαστρεντερικού συστήματος. Χρήση καινοτόμων προσροφητικών υλικών σε καθημερινά προϊόντα τα οποία έχουν πέραση στο καταναλωτικό κοινό και πλήρης αντικατάστασή τους με τον ακριβό ενεργό άνθρακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Acero, Tabar, Alvarez, Garcia, Olaguibel, & Moneo. (1998). 'Occupational asthma and food allergy due to Carmine'. *Allergy, 53*, 897-901.

Agrawal, & Rana. (2019). 'Theoretical and experimental performance evaluation of single-slope singlebasin solar still with multiple V-shaped floating wicks'. *Heliyon 5*, 1525.

Ahmad, & Azam. (2019). 'Water Purification Technologies'. *Bottled and Packaged Water*, 83-120. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815272-0.00004-0

Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W., & Gourich, B. (2017). Removal of Acid Orange 7 Dye from Aqueous Solution Using the Exchange Resin Amberlite FPA-98 as an Efficient Adsorbent: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics Study. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2993-3012. Ανάκτηση από http://www.jmaterenvironsci.com/

Aktar, J. (2021). 'Batch adsorption process in water treatment'. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 1-24. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4

Alabaster, G., Johnston, R., & Others. (2021). *'Progress on wastewater treatment – Global status and acceleration needs for SDG indicator 6.3.1. United Nations Human'.* Geneva: United Nations Human Settlements Programme (UN-Habitat) and World Health Organization (WHO) 2021.

Alam, C., & Others. (2017). 'Deterioration of Water Quality of Surma River'. *Environmental Monitoring and Assessment, τ. 134, τχ. 1–3*, 233-42. doi:https://doi.org/10.1007/s10661-007-9612-7

Al-Ghouti, Mohammad, & Dana Da'ana. (2020). 'Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review'. *Journal of Hazardous Materials, τ. 393*, 122383. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

Allen, S., & Others. (2004). 'Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems'. *Journal of Colloid and Interface Science, τ. 280, τχ. 2*, 322-33. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078

Al-Sammarraee, M., & Others. (2009). 'Large-Eddy Simulations of Particle Sedimentation in a Longitudinal Sedimentation Basin of a Water Treatment Plant. Part I: Particle Settling Performance'. *Chemical Engineering Journal, τ. 152, τχ. 2–3*, 307-14.

Altuğ, & Gıda katkı maddeler. (2006). *'Food additives'.* Izmir: Meta Press.

Alver, E., & Ayşegül, M. (2012). 'Anionic Dye Removal from Aqueous Solutions Using Modified Zeolite: Adsorption Kinetics and Isotherm Studies'. *Chemical Engineering Journal, τ. 200–202*, 59–67. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038

Amaringo, F., & Hormaza, A. (2018). 'Optimization and evaluation of the indigo blue vat dye removal process on rice husk through statistical design'. *DESALINATION AND WATER TREATMENT, τ. 109*, 253–60. doi:https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22074

Amchova, Kotolova, & Ruda-Kucerova. (2015). 'Health safety issues of synthetic food colorants'. *Regulatory Toxicology and Pharmacology 73(3)*, 914-22.

Amrose, S. E., & Others. (2020). ‘Chemical Contamination of Drinking Water in Resource-Constrained Settings: Global Prevalence and Piloted Mitigation Strategies’. *Annual Review of Environment and Resources, τ. 45, τχ. 1*, 195–226.

Anand, & Sati. (2013). 'ARTIFICIAL PRESERVATIVES AND THEIR HARMFUL EFFECTS: LOOKING TOWARD NATURE FOR SAFER ALTERNATIVES'. *International Journal of pharmaceutical sciences and research*, 2496-2501. doi:10.13040/IJPSR.0975-8232.4(7).24960-01

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. (2014, Δεκέμβριος). ‘Agricultural Peels for Dye Adsorption: A Review of Recent Literature’. *Journal of Molecular Liquids, τ. 200*, 381–89. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.006

Andey, S., Kumar Labhasetwar, P., Khadse, G., Gwala, P., & Deshmukh, P. (2013). 'Performance evaluation of solar power based electrolytic defluoridation plants in India'. *Int. J.Water Resour. Arid Environ*, 139-45.

Annadurai, & Gurusamy. (2008, Μάρτιος). Adsorption of Reactive Dye from an Aqueous Solution by Chitosan: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Analysis’. *Journal of Hazardous Materials, τ. 152, τχ. 1*, 337–46. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002

Arafat, Samad, & Others. (2015). ' Textile dye removal from wastewater effluents using chitosan-ZnO nanocomposite'. *J. Text. Sci. Eng. 5*, 5-8. doi:https://doi.org/10.4172/2165-8064.1000200

Araújo, & Cleide, S. (2018, March). ‘Elucidation of Mechanism Involved in Adsorption of Pb(II) onto Lobeira Fruit (Solanum Lycocarpum) Using Langmuir, Freundlich and Temkin Isotherms’. *Microchemical Journal*, 348–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009

Asati, Santra, Kaittanis, Nath, & Perez. (2009). 'Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanopartieles'. *ngewandte Chemie—International Edition, vol. 48, no. 13*, 2308–12.

Atkinson, C. (1973). 'Effects of pending federal drinking-water legislation'. *J Am Water Works Assoc*, 579-81.

Ayawei, & Nimibofa. (2017, Αύγουστος). ‘Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms’. *Journal of Chemistry, τ. 2017*, 1–11. doi:https://doi.org/10.1155/2017/3039817

Azlan , K., & others. (2009). 'Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption'. *Journal of Environmental Sciences*, 296-302. doi:https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62267-6

Babu, Naga, & Others. (2019). ‘Removal of Hazardous Indigo Carmine Dye from Waste Water Using Treated Red Mud’. *Materials Today: Proceedings, τ. 17*, 198-208. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.419

Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2017). Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural by-Product’. *Arabian Journal of Chemistry, τ. 10*, 1629–38. doi:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005

Bartoe, M. (2022). *SENSIENT FOOD COLORS-NATURALLY COLORFUL*. Ανάκτηση από Cochineal and Carmine – Cost-Effective Natural Colors: https://sensientfoodcolors.com/en-us/baking/cochineal-carmine-cost-effective-natural-colors/

Bashir, Mohammed, & Others. (2013). ‘An Overview of Electro-Oxidation Processes Performance in Stabilized Landfill Leachate Treatment’. *Desalination and Water Treatment, τ. 51, τχ. 10–12*, 2170–84. doi:https://doi.org/10.1080/19443994.2012.734698

Bateman, Warner, Hutchinson, Dean, Rowlandson, Gant, . . . Stevenson. (2004). 'The effects of a double blind, placebo-controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children'. *Arch.Dis. Child. 89*, 506-11.

Beaglehole, Bonita, & Maqnusson. (2011). 'Global cancer prevention: an important pathway to global health and development'. *Sydney Law School Legal Studies Research Paper 11(77)*, 1-29.

Bearth, Cousin, & Siegrist. (2014). 'The consumer’s perception of artificial food additives: influences on acceptance, risk and benefit perceptions'. *Food Quality and Preference*, 1-39.

Beisner, K., Tillman, F., Anderson, J., & others. (2017). *'Geochemical characterization of groundwater discharging from springs north of the Grand Canyon'.* Arizona: Geological Survey Scientific Investigations Report. doi:https://doi.org/10.3133/sir20175068

Bello, Abdul Raman, & Purushothaman. (2017). 'Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters'. *Journal of Cleaner Production, 141*, 1492–1514. doi:https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.09.148

Bergmann, & Machado. (2015). 'Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications'. *Springer, Cham*, abstract.

Bernal, V., Erto, A., & Giraldo, L. (2017, June). ‘Effect of Solution PH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons’. *Molecules, τ. 22, τχ. 7*, 1032. doi:https://doi.org/10.3390/molecules22071032

Bethesda (MD), & National Center for Biotechology information. (2004). *PubChem Compound Summary for CID 14749, Carmine.* National Library of Medicine (US): PubChem [Internet]. Ανάκτηση από https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carmine

Bhagwat. (2019). 'Safety of Water Used in Food Production'. *Food Safety and Human Health*, 219-47. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816333-7.00009-6

Bharathiraja, B., & Others. (2015). ‘Algae: Promising Future Feedstock for Biofuels’. *Algae and Environmental Sustainability*, 1-8.

Bhatnagar, Sillanpää, & Witek-Krowiak. (2015). 'Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification-a review'. *Chemical Engineering Journal, vol. 270*, 244–271.

Bhattacharyya, A. (2013). 'Solar stills for desalination of water in rural households'. *Int. J. Environ. Sustain 2*, 21-30.

Blute, N., Wu, X., Porter, K., Imamura, G., & McGuire , M. (2013). *'Hexavalent chromium removal'.* Sacramento, CA: Res. Proj. Rep.Dep. Public Health.

Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo, & Reynel-Ávila. (2017). *'Adsorption Processes for Water Treatment and Purification'.* Aguascalientes, Mexico: Cham: Springer International Publishing. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_1

Boskabady, M., Marefati, N., Farkhondeh, T., Shakeri, F., Farshbaf, A., & Boskabady, M. (2018). 'The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review'. *Environ. Int.*, 404-20.

Branen, & Haggaerty. (2001). *'Introduction to food additives'.* CRC Press.

Brice, D., & others. (2021). 'Adsorption of Tartrazine onto Activated Carbon Based Cola Nuts Shells: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies'. *Open Journal of Inorganic Chemistry, τ. 11, τχ. 01*, 1-19. doi:https://doi.org/10.4236/ojic.2021.111001

Cabral, Cavalcante, Deus, Longo, Simoes, & Moura. (2014). 'Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals'. *Ceramics International, vol. 40, no. 3*, 4445-53.

Cadaval, Dotto, & Pinto. (2015). ' Equilibrium isotherms, thermodynamics, and kinetic studies for the adsorption of food azo dyes onto chitosan films'. *Chemical Engineering Communications, 202(10)*, 1316-23.

Cahoon, & Lawrence. (2019). 'Water Purification: Treatment of Microbial Contamination'. *Advances in Water Purification Techniques, Elsevier*, 385-95. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00015-6

Callihan, A. (2017). 'Comment: the drinking water supply crisis in Flint, Michigan: what it exposes about enforcement of water supply law and public health in the United States. *Tulane Environ Law J*, 303-21.

Cantu, & Yvette. (2014, Οκτώβριος). 'Thermodynamics, Kinetics, and Activation Energy Studies of the Sorption of Chromium(III) and Chromium(VI) to a Mn3O4 Nanomaterial'. *Chemical Engineering Journal, τ. 254*, 374–83. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110

Casani, S., & Susanne, K. (2002). 'Application of HACCP to Water Reuse in the Food Industry'. *Food Control, τ. 13, τχ. 4–5*, 315–27. doi:https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00037-3

Chakraborty, S., & others. (2011). 'Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution onto NaOH-Modified Rice Husk'. *Carbohydrate Polymers, τ. 86, τχ. 4*, 1533–41. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058

CHEMICAL BOOK. (2021, December 16). *CHEMICAL BOOK*. Ανάκτηση από TARTRAZINE-ACID YELLOW 23: https://www.chemicalbook.com/Price/Acid-Yellow-23.htm

Chen, W., Chen, Y., & Wu, W. (2020). 'Examining relationship between occupational acid exposure and oral health in workplace'. *BMC Public Health 20*, 1371. doi:https://doi.org/10.1186/s12889-020-09496-6

Chengaiah, Rao, Kumar, Alagusundaram, & Chetty. (2010). 'Medicanal importance of natural dyes'. *International Journal of PharmTech Research 2(1)*, 144-54.

Cheung, W. (2009). 'Enhancing the Adsorption Capacities of Acid Dyes by Chitosan Nano Particles'. *Bioresource Technology, τ. 100, τχ. 3*, 1143–48. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.071

Chowdhury, S., Mazumder, M., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). 'Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries'. *Sci. Total Environ. 569/570*, 476–88.

Cid, Grande, Acosta, & Ginzberg. (2012). 'Removal of Cr(VI) and humic acid by heterogeneous photocatalysis in a laboratory reactor and a pilot reactor'. *Ind. Eng. Chem. Res. 51*, 9468–74.

Codex Alimentarius Commission Procedural Manual . (2018). *Codex Alimentarius Commission Procedural Manual, Food Additives.* Rome: Codex Alimentarius Commission Procedural Manual . Ανάκτηση από Food Additives.

Commission Regulation (EU) No 231/2012. (2012). 'Commission Regulation (EU) No 231/2012 of 9 March 2012 laying down specifications for food additives listed in Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council'. *OJ L 83*, 1.

Cooksey, C. J. (2019). 'The Red Insect Dyes: Carminic, Kermesic and Laccaic Acids and Their Derivatives'. *Biotechnic & Histochemistry, τ. 94, τχ. 2*, 100–07. doi:https://doi.org/10.1080/10520295.2018.1511065

Crini, & Badot. (2008). 'Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature'. *Prog Polym Sci 33*, 399–447.

Crini, Grégorio, & Pierre-Marie Badot. (2008). 'Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature'. *Progress in Polymer Science, τ. 33, τχ. 4*, 399–447. doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001

Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini. (2019). 'Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment'. *Environmental Chemistry Letters, 17(1)*, 195-213. doi:https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8

Dada, Olalekan, & Olatunya. (2012). 'Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk'. *IOSR Journal of applied chemistry, 3(1)*, 38-45.

Damikouka, I., Katsiri, A., & Tzia, C. (2007). 'Application of HACCP Principles in Drinking Water Treatment'. *Desalination, τ. 210, τχ. 1–3*, 138–45. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.039

Dawodu, M. O., & Akpomie, K. G. (2016). 'Evaluating the Potential of a Nigerian Soil as an Adsorbent for Tartrazine Dye: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies'. *Alexandria Engineering Journal, τ. 55, τχ. 4*, 3211–18. doi:https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.08.008

de Nardi, & Others. (2008). 'Performance Evaluation and Operating Strategies of Dissolved-Air Flotation System Treating Poultry Slaughterhouse Wastewater'. *Resources, Conservation and Recycling, τ. 52, τχ. 3*, 533-44.

de Queiroz Antonino, Rayane, & Others. (2017). 'Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Shells of Shrimp (Litopenaeus Vannamei Boone)'. *Marine Drugs, τ. 15, τχ. 5*, 141. doi:https://doi.org/10.3390/md15050141

De, Bose, Kumar, & Mozumdar. (2014). *'Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles'.* New Delhi: Springer Briefs in Molecular Science, Springer.

Debras, Chazelas, Srour, Nath, & Others. (2022). 'Artificial sweeteners and cancer risk: Results from the NutriNet-Santé population-based cohort study'. *PLoS Med 19(3)*, 1003950. doi:https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1003950

Demirağ, & Uysal . (2006). *'Food Additives'.* Izmir: Meta Press.

Deng, Meigen, & Others. (2022). ‘Effect of Freezing Pretreatment on the Performance of Activated Carbon from Coconut Shell for Supercapacitor Application’. *Materials Letters, τ. 306*, 130934. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130934

Deuchi, Kanauchi, Shizukuishi, & Kobayashi. (1995). 'Continuous and massive intake of chitosan affects mineral and fat- soluble vitamin status in rats fed on a high-fat diet'. *Biosci Biotechnol.Biochem ;59(7)*, 1211-16.

Developments in water-utility law. (1973). 1972-1973: American Bar Association review. *J Am Water Works Assoc*, 690-99.

Dezhampanah, H., & others. (2014). ‘Removal of an Anionic Dye from Wastewaters by Adsorption on Modified Rice Husk and Sugarcane Bagasse’. *International Journal of Hybrid Information Technology, τ. 7, τχ. 2*, 309–20. doi:https://doi.org/10.14257/ijhit.2014.7.2.27

dos Anjos, F. S., & Others. (2002). 'Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated by Adsorption and Thermochemical Data'. *Journal of Colloid and Interface Science, 253*, 243-46.

Downham, & Collins. (2000). 'Colouring our foods in the last and next millennium'. *International Journal of Food Science and Technology*, 5-22.

Edzwald, J. (1995). 'Principles and applications of dissolved air flotation'. *Water Science and Technology, 31(3-4)*, 1-23.

EFSA. (2009). 'Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)'. *EFSA Journal*, 1331.

EFSA. (2015, Νοέμβριος). Scientific Opinion on the Re-evaluation of Cochineal, Carminic Acid, Carmines (E 120) as a Food Additive. *EFSA Journal, τ. 13, τχ. 11*, 152-194. doi:https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4288

EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources. (2013). Scientific Opinion on the re-evaluation of carmine (E 120) as a food additive. *EFSA Journal 11(4)*, 3145.

Elasaad, H., Bilton, A., Kelley, L., Duayhe, O., & Dubowsky, S. (2015). 'Field evaluation of a community scale solar powered water purification technology: a case study of a remote Mexican community application'. *Desalination*, 71–80.

Emami, M., & Zahraalsadat. (2013, Φεβρουάριος). ‘Kinetics of Dextran Crosslinking by Epichlorohydrin: A Rheometry and Equilibrium Swelling Study’. *Carbohydrate Polymers, τ. 92, τχ. 2*, 1792–98. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.030

Emerton, & Choi. (2008). *'Essential guide to food additive'.* Cambridge: 4th ed. Cambridge UK: Leatherhead Publishing.

Environmental Protection Agency. (2017, May 20). *Environmental Protection Agency*. Ανάκτηση από FY 2018: EPA budget in brief: https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-05/documents/fy-2018-budget-in-brief.pdf

Eriksson, Lundström, & Ekedahl. (1997). 'A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO 2 interfaces'. *Journal of applied physics, 82(6)*, 3143-46.

Eskak, & Edi. (2015). 'Identifikasi Pola Laminasi Tempurung Kelapa'. *Dinamika Kerajinan dan Batik. 32(2)*, 107-16.

EU-OSHA. (2005). *European Guidelines for Control and prevention of travel associated Legionnaires´disease.* London: European Agency for Safety and Health at Work.

European Comission. (2022, January 19). *European Comission*. Ανάκτηση από Environment, Legislation about drinking water: https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation_en.html#:~:text=On%2016%20December%202020%2C%20the,transpose%20it%20into%20national%20legislation.

European Commission Commission Regulation No. 510. (2013). 'European Commission Commission Regulation No. 510/2013 of 3 June 2013 amending Annexes I, II and III to Regulation (EC) No. 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 as regards the use of iron oxides and hydroxides'. *Off. J. Eur. Union*, 17-20.

European Commission Regulation (EC) No. 1333/2008. (2008). 'European Commission Regulation (EC) No. 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on food additives'. *Off. J. Eur. Union*, 16-33.

European Drinking Water. (2016, July). *European Drinking Water*. Ανάκτηση από Regulation, EU Legislation: https://www.europeandrinkingwater.eu/initiative/background/regulation/

Exall, K., & Others. (2004). 'A Review of Water Reuse and Recycling with Reference to Canadian Practice and Potential: 1. Incentives and Implementation'. *Water Quality Research Journal, 39(1)*, 1-12.

FAO. (2018). *Crops and Drops.* Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations. Ανάκτηση από Crops and Drops: http://www.fao.org/docrep/005/Y3918E/y3918e02.htm

FAO. (2020). *WaPOR database methodology.* ROME: Version 2 release. doi:https://doi.org/10.4060/ca9894en

FAO/ WHO Codex Alimentarius Commission. (1997). 'Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) System and Guidelines for its Application Annex to the Recommended International Code of Practise'. *General Principle of Food Hygiene*, 1-69.

Farouq, & Yousef. (2015). 'Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) ions on natural biosorbent'. *International Journal of Chemical Engineering and Applications, 6(5)*, 319.

FDA. (2010). *Food and Drug Administration, & US Department of Health and Human Services*. Ανάκτηση από Food ingredients and colors by International Food Information Council (IFIC) and US Food and Drug Administration: https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodIngredientsPackaging/UCM094249.pdf

FDA, N. C. (2021). *'Color Additive Status List'.* USA: www.fda.gov. Ανάκτηση από https://www.fda.gov/industry/color-additive-inventories/color-additive-status-list

Fed, Provinc, & Territ. (2019). *'Cadmium in drinking water: guideline technical document for public consultation'.* Ottawa: Guideline, Health Canada.

Feng-Chin, & Wu. (2009, Αύγουστος). 'Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems'. *Chemical Engineering Journal, τ. 150, τχ. 2–3*, 366–73. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014

Fenoll, Flores, Hellín, Martínez, & Navarro. (2012). 'Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale'. *Chemical Engineering Journal*, 54-64.

Ferrer, Marco, Andreu, & Sempere. (2005). 'Occupational asthma to carmine in a butcher'. *Int. Arch. Allergy Immunol 138*, 243-50.

Flanagan, S., Johnston, R., & Zheng, Y. (2012). Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation. *Bull. WHO* , 839-46.

FLEXRAY. (2018). *What Qualifies as a Physical Contaminant?* Ανάκτηση από FLEXRAY: https://flexxray.com/what-qualifies-as-a-physical-contaminant/

Foo, K., & Hameed, B. (2010). 'Insights into the modelling of adsorption isotherm systems'. *Chemical Engineering Journal, 156*, 2-10.

Ford, Gopal, Grant, & Others. (1987). 'Chronic toxicity/carcinogenicity study of Carmine of Cochineal in the rat'. *Food and Chemical Toxicology, 25*, 897-902.

Foster, Amos, & Eby. (2005). *'Ten years of solar distillation application along the US–Mexico border'.* Orlando, FL.: SolarWorld Congr., Int. Solar Energy Soc.

Francy, & Donna. (2012). 'Comparative Effectiveness of Membrane Bioreactors, Conventional Secondary Treatment, and Chlorine and UV Disinfection to Remove Microorganisms from Municipal Wastewaters'. *Water Research, τ. 46, τχ. 13*, 4164–78.

Frandsen, Khorsand-Jamal, Kongstad, & Others. (2018). 'Heterologous production of the widely used natural food colorant carminic acid in Aspergillus nidulans'. *Sci Rep 8*, 12853. doi:https://doi.org/10.1038/s41598-018-30816-9

Fu, Wu, Zhou, & Others. (2019). 'Effects of residual ozone on the performance of microorganisms treating petrochemical wastewater'. *Environ Sci Pollut Res 26*, 27505–15.

Gabelman, A. (2017). 'Adsorption basics part 1'. *American Institute of Chemical Engineers*, 48-53.

Gallen, & Pla. (2013). 'Allergy and intolerance to food additives'. *REVUE FRANCAISE D ALLERGOLOGIE 53*, 9-18.

Gautam, P., Gautam, R., Banerjee, S., Lofrano, G., Sanroman, M., Chattopadhyaya, M., & Pandey, D. (2015). 'Preparation of Activated Carbon from Alligator Weed (Alternenthera Philoxeroids) and Its Application for Tartrazine Removal: Isotherm, Kinetics and Spectroscopic Analysis'. *Journal of Environmental Chemical Engineering, τ. 3, τχ. 4*, 2560–68. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.004

Gautam, Ravindra Kumar, & Others. (2014). 'Biomass-Derived Biosorbents for Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration'. *Journal of Environmental Chemical Engineering, τ. 2, τχ. 1*, 239-59. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., & Others. (2015). 'Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation'. *New Biotechnol*, 147-56.

Geankoplis, C. (1998). 'Procesos de transporte y operaciones unitarias'. *Companıa Editorial Continental, Ciudad de Mexico*, 55-67.

General Carbon Office. (2022). *'Activated Carbon & Charcoal Frequently Asked Questions | FAQ Page'*. Ανάκτηση May 18, 2022, από General Carbon Corporation: https://generalcarbon.com/facts-about-activated-carbon/activated-carbon-faq/

Gerrard, M., & others. (2004). *'Environmental Law Practice Guide: State and Federal Law'.* New York: Matthew Bender.

Giuliano, Rosati, & Bramley. (2003). 'To dye or not to dye: Biochemistry of annatto unveiled'. *TRENDS in Biotechnology*, 513-16.

Godfrey, S. (2005, May). *'Water Quality and Water Safety Plans'*. Ανάκτηση από WELL FACTSHEET: https://www.lboro.ac.uk/orgs/well/resources/fact-sheets/fact-sheets-htm/Water%20quality.htm

Gonçalves, J., & others. (2020). 'Chitosan Hydrogel Scaffold Modified with Carbon Nanotubes and Its Application for Food Dyes Removal in Single and Binary Aqueous Systems'. *International Journal of Biological Macromolecules, τ. 142*, 85–93. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.074

Gonçalves, Janaína, & Others. (2015). 'Cyanoguanidine-Crosslinked Chitosan to Adsorption of Food Dyes in the Aqueous Binary System'. *Journal of Molecular Liquids, τ. 211*, 425-30. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.061

González, Mendez, Carnero, Gloria Lobo, & Afonso. (2002). 'Optimizing conditions for the extraction of pigments in cochineals (Dactylopius coccus Costa) using response surface methodology'. *Journal of agriculture and food chemistry 50*, 6968-74.

Goscianska, J., & Pietrzak, R. (2015). 'Removal of Tartrazine from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles'. *Catalysis Today, τ. 249*, 259–64. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.017

Gosetti, Chiuminatto, Mazzucco, Mastroianni, & Marengo. (2015). 'Ultra-highperformance liquid chromatography/tandem high-resolution mass spectrometry analysis of sixteen red beverages containing carminic acid: identification of degradation products by using principal component analysis/discriminant analysis'. *Food Chemistry, 167*, 454-62.

Griffiths. (2005). 'Coloring foods & beverages'. *Foodtechnology*, 38-44.

Guilherme, D., Vieira, M., & Pinto, L. (2012). 'Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan'. *Industrial & Engineering Chemistry Research, τ. 51, τχ. 19*, 6862–68. doi:https://doi.org/10.1021/ie2030757

Gunaratna, Garcia, Andersson, & Dalhammar. (2007). 'Screening and evaluation of natural coagulants for water treatment'. *Water science and technology: water supply, 7(5-6)*, 19-25.

Gupta, Suresh, & Babu. (2009). 'Removal of Toxic Metal Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Regeneration Studies'. *Chemical Engineering Journal, τ. 150, τχ. 2–3*, 352-65. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.013

Gupta, V., Jain, R., Shrivastava, M., & Nayak, A. (2010). 'Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of the Dye Tartrazine onto Waste "Coconut Husks" Carbon and Activated

Carbon'. *Journal of Chemical & Engineering Data, τ. 55, τχ. 11*, 5083–90. doi:https://doi.org/10.1021/je100649h

Hamer, Cord-Landwehr, Biarnés, Planas, Waegeman, & Moerschbacher. (2015). 'Enzymatic production of defined chitosan oligomers with a specific pattern of acetylation using a combination of chitin oligosaccharide deacetylases'. *Sci. Rep. 5*, 8716. doi:10.1038/srep08716

Han, Niu, & Ma. (2012). 'Adsorption characteristics of methylene blue on poplar leaf in batch mode: Equilibrium, kinetics and thermodynamics'. *Korean Journal of Chemical Engineering, 29(4)*, 494–502.

Han, Zhao, Gao, & Cui. (2013). 'Study on the factors affecting simultaneous removal of ammonia and manganese by pilot-scale biological aerated filter (BAF) for drinking water pre-treatment'. *Bioresour. Technol.*, 17-24.

Harada, & Others. (1931). 'Survey of compounds which have been tested for carcinogenicity activity'. *2nd Ed.*, 118.

Harris, R. (1974). *'The implications of cancer-causing substances in Mississippi River water'.* Washington: Environmental Defense Fund.

Hatami, H. (2013, Μάρτιος). 'Importance of water and water-borne diseases: on the occasion of the World Water Day'. *Int. J. Prev. Med. 4 (3)*, 243-45.

Havelaar, A. (1994). 'Application of HACCP to Drinking Water Supply'. *Food Control, τ. 5, τχ. 3*, 145-52. doi:https://doi.org/10.1016/0956-7135(94)90074-4

He, W., Amrose, S., Wright, N., Buonassisi, T., Peters, I., & Winter, A. (2020). 'Field demonstration of a costoptimized solar powered electrodialysis reversal desalination system'. *Desalination*, 114217.

Heldman, D., & Lund, D. (1992). *Handbook of Food Engineering, 2nd Edition.* New York: CRC Press, Taylor and Francis Group.

Hernandez, D., Boden, Paul, Bandaru, Mypati, & Others. (2019). 'Strategies for successful field deployment in a resource-poor region: arsenic remediation technology for drinking water'. *Dev. Eng*, 100045.

Ho, Y. (2004). 'Selection of optimum sorption isotherm'. *Carbon, 42(10)*, 2115-16.

Hoque, Abir, & Shourov. (2019). 'Solar still of saline water desalination for low-income coastal areas'. *Appl.Water Sci. 9*, 104.

Howe, Kerry, & Clark. (2006). 'Effect of Coagulation Pretreatment on Membrane Filtration Performance'. *Journal - American Water Works Association, τ. 98, τχ. 4*, 133-46. doi:https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2006.tb07641.x

Hu, & Zang. (2019). 'Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis'. *Journal of Molecular Liquids, 277*, 646-48.

Hu, Zhang, & others. (2006). 'The Sorption of Acid Dye onto Chitosan Nanoparticles'. *Polymer, τ. 47, τχ. 16*, 5838–42. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.071

Huizen, J. (2021, September 30). *MedicalNewsToday*. Ανάκτηση από What are the benefits of activated charcoal?: https://www.medicalnewstoday.com/articles/322609

Humbert, Hugues, & Others. (2005). ‘Performance of Selected Anion Exchange Resins for the Treatment of a High DOC Content Surface Water’. *Water Research, τ. 39, τχ. 9*, 1699–708. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.008

Ikeda, & Takeshi. (2014). ‘Fabrication and Characteristics of Chitosan Sponge as a Tissue Engineering Scaffold’. *BioMed Research International, τ. 2014*, 1–8. doi:https://doi.org/10.1155/2014/786892

ILSI. (2008). *'Considering Water Quality for Use in the Food Industry'.* Brussels: International Life Sciences Institute, Europe Expert Group on Water Safety.

Inamori, Y., & Fujimoto, N. (2004). 'PHYSICAL/MECHANICAL CONTAMINATION OF WATER'. *WATER QUALITY AND STANDARDS, Vol. 2*, 1-7.

Inglezakis, V. J. (2007). ‘Solubility-Normalized Dubinin–Astakhov Adsorption Isotherm for Ion-Exchange Systems’. *Microporous and Mesoporous Materials, τ. 103, τχ. 1–3*, 72–81. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.039

International Covenant on Civil and Political Rts. (1966). 'International Covenant on Civil and Political Rights'. *UNTS, vol. 999*, 171.

International Covenant on Economic. (1966). International Covenant on Economic, Social and Cultural Rights. *UNTS, vol.993*, 3.

Inyinbor, Adekola, & Olatunji. (2016). 'Liquid Phase Adsorption of Rhodamine B Dye onto Acid-treated Raphia hookeri Fruit Epicarp: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Studies'. *South African J. Chem., vol. 69, no. 2*, 218-26.

Iqbal, M., & Muhammad, A. (2007, January). ‘Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Activated Charcoal’. *Journal of Hazardous Materials, τ. 139, τχ. 1*, 57–66. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.007

Jadhav, S., Bringas, E., Yadav, G., Rathod, V., Ortiz, I., & Marathe, K. (2015). 'Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal'. *J. Environ. Manag*, 306-25.

Janiszevska-Turak, Pısarska, & Krolczyk. (2016). 'Natural food pigments application in food products'. *Nauka Przyroda Technologie*, 1-13.

Janoš, Kuráň, Kormunda, & Others. (2014). 'Cerium dioxide as a new reactive sorbent for fast degradation of parathion methyl and some other organophosphates'. *Journal of Rare Earths, vol. 32, no. 4*, 360-70.

Jasrotia, Kansal, & Kishore. (2013). 'Application of solar energy for water supply and sanitation in arsenic affected rural areas: a study for Kaudikasa village, India'. *J. Clean. Prod.*, 102-6.

JECFA. (2004). *JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)*. Ανάκτηση από 63rd meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Aluminium Lakes of Colouring Matters, General Specifications: http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/Monograph1/Additive-013.pdf

Jensen, Darby, Seidel, & Gorman. (2014). 'Nitrate in potable water supplies: alternative management strategies'. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 2203–86.

Johnson, A., & Bretzler, A. (2017). *'Geogenic Contamination Handbook: Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water'.* Dübendorf, Switz: Fed. Inst. Aquat. Sci. Technol.

Joseph, L., Jun, B., Flora, J., Park, C., & Yoon, Y. (2019). 'Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review'. *Chemosphere*, 142-59.

Ju, Šmíd, Johánek, & Others. (2021). 'Investigation of dextran adsorption on polycrystalline cerium oxide surfaces'. *Applied Surface Science, 544*, 148890. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148890

Kägi, Wüthrich, & Johansson. (1994). 'Campari-Orange anaphylaxis due to Carmine allergy'. *Lancet, 344*, 60-61.

Kamal, A., & Fawzia, S. (2018). 'Toxicological and safety assessment of tartrazine as a synthetic food additive on health biomarkers: A review'. *African Journal of Biotechnology, 17(6)*, 139-49.

Karaali, & Özçelik. (1993). 'Food additives, natural synthetic dyes used as food additives'. *Food Magazine*, 389-96.

Karathanos, & V.T. (1996, Αύγουστος). 'Development of Porous Structure during Air Drying of Agricultural Plant Products'. *Journal of Food Engineering, τ. 29, τχ. 2*, 167–83. doi:https://doi.org/10.1016/0260-8774(95)00058-5

Kassem, M., & El-Sayed, G. (2014). 'Adsorption of Tartrazine on Medical Activated Charcoal Tablets under Controlled Conditions'. *Journal of Environmental Analytical Chemistry, τ. 01, τχ. 01*, 1-7. doi:https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000102

Katsoyiannis, I., & Zouboulis, A. (2013). 'Removal of uranium from contaminated drinking water: a mini review of available treatment methods'. *Desalin.Water Treat*, 2915-25.

Kawasaki, Umemura, & Others. (1994). 'A 13-week toxicity study of simultaneous administration of Cochineal and aluminum potassium sulfate in rats'. *Eisei Shikenjo Hokoku, 112*, 48-56.

Kekes, Kolliopoulos, & Tzia. (2021). 'Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/β-cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination'. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4)*, 105581. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105581

Kekes, T., & Others. (2020, Δεκέμβριος). 'Use of δ-Manganese Dioxide for the Removal of Acetaminophen from Aquatic Environment: Kinetic – Thermodynamic Analysis and Transformation Products Identification'. *Journal of Environmental Chemical Engineering, τ. 8, τχ. 6*, 104565. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104565

Kekes, T., & Tzia, C. (2020, May). Adsorption of Indigo Carmine on Functional Chitosan and β-Cyclodextrin/Chitosan:Equilibrium, kinetics and mechanism studies. *Journal of Environmental Management*, 110372. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110372

Kheyrandish, Mohseni, & Taghipour. (2017). 'Development of a method for the characterization and operation of UV-LED for water treatment'. *Water Research, 122*, 570-79.

Kiefer, T., & Brölmann, C. (2005). 'Beyond State Sovereignty: The Human right to water'. *Non-State Actors and International Law, Vol, 5, issue 3*, 183-208.

Kim, & Seoung-Hyun. (2014, Απρίλιος). 'Study of New Adsorption Isotherm Model and Kinetics of Dissolved Organic Carbon in Synthetic Wastewater by Granular Activated Carbon'. *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, τ. 15, τχ. 4*, 2029–35. doi:https://doi.org/10.5762/KAIS.2014.15.4.2029

Kind, Bines, Staren, Templeton, & Economou. (1990). 'Chitosan: evaluation of a new hemostatic agent'. *Curr Surg. 47(1)*, 37-39.

Kobylewski, Sarah, & Jacobson, M. F. (2012). 'Toxicology of Food Dyes'. *International Journal of Occupational and Environmental Health, τ. 18, τχ. 3*, 220–46. doi:https://doi.org/10.1179/1077352512Z.00000000034

Kordas, K., Ravenscroft, J., Cao, Y., & McLean, E. (2018). 'Lead exposure in low and middle-income countries: Perspectives and lessons on patterns, injustices, economics, and politics'. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2351.

Kumar, A., & others. (2016, June). 'Intensive Insight into the Enhanced Utilization of Rice Husk Ash: Abatement of Rice Mill Wastewater and Recovery of Silica as a Value Added Product'. *Ecological Engineering, τ. 91*, 270–81. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.034

Kumar, Selvarajan, & Balasubramanian. (2010). 'PREPARATION AND STUDIES OF CERIUM DIOXIDE(CeO2) NANOPARTICLES'. *Science and Technology 2010, 2(4)*, 37-41.

Kume, Fujimoto, & Others. (1997). 'A case of Type I allergy due to Cochineal and Carmine extract'. *Program and Abstracts of the 22nd Annual Meeting of Japanese Society for Contact Dermatitis*, Abstract.

Kyros, P. (1974). 'Legislative history of the Safe Drinking Water Act'. *J Am Water Works Assoc*, 566-69.

Lakshmi. (2014). 'Food coloring: the natural way'. *Research Journal of Chemical Sciences*, 87-96.

Larsen. (2008). 'Legal and illegal colours'. *Trends in Food Science & Technology 19*, 64-69.

Laufenberg, S. (1998). 'The struggle of cities to implement the Safe Drinking Water Act in the context of intergovernmental relations'. *Drake J Agric Law*, 495-545.

Lehto, Buchweitzb, Klimmb, Straßburgerb, Bechtolda, & Ulbertha. (2017). 'Comparison of food colour regulations in the EU and the US'. *Food Additives & Contaminants*, 335-55.

Lenntech. (2022). *Lenntech*. Ανάκτηση από WHO/EU drinking water standards comparative table: https://www.lenntech.com/who-eu-water-standards.htm

Lester, Sharpless, Mamane, & Linden. (2013). 'Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment'. *Environmental science & technology, 47(20)*, 11726-33.

Leulescu, Rotaru, & Pălărie. (2018). Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. *J Therm Anal Calorim 134*, 209–231. doi:https://doi.org/10.1007/s10973-018-7663-3

Li, & Ling. (2016, April). ‘Adsorption of Azo Dyes from Aqueous Solution by the Hybrid MOFs/GO’. *Water Science and Technology, τ. 73, τχ. 7*, 1728–37. doi:https://doi.org/10.2166/wst.2016.009

Liang, Hu, Hatat-Fraile, & Zhou. (2014). 'Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment'. *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, 1-45. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6_1

Lima, Dehghani, Guleria, Sher, Karri, Dotto, & Tran. (2021). 'CHAPTER 3 - Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment'. *Green Technologies for the Defluoridation of Water*, 41-88.

Lipczynska-Kochany, E. (2018). . Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: a review'. *Sci. Total Environ*, 1548-65.

Liu, & Guanxiong. (2017, Ιούνιος). ‘Removal of Carmine from Aqueous Solution by Carbonated Hydroxyapatite Nanorods’. *Nanomaterials, τ. 7, τχ. 6*, 137. doi:https://doi.org/10.3390/nano7060137

Liu, Y. (2009). 'Is the free energy change of adsorption correctly calculated?'. *J Chem Eng Data 54*, 1981–85.

López-Luna, Jaime, & Others. (2019). ‘Linear and Nonlinear Kinetic and Isotherm Adsorption Models for Arsenic Removal by Manganese Ferrite Nanoparticles’. *SN Applied Sciences, τ. 1, τχ. 8*, 950. doi:https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3

Mahmoud, M., & others. (2020). ‘Adsorption of Negatively Charged Food Tartrazine and Sunset Yellow Dyes onto Positively Charged Triethylenetetramine Biochar: Optimization, Kinetics and Thermodynamic Study’. *Journal of Molecular Liquids, τ. 318*, 114297. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114297

Makara, Y. (1995). ‘Application of Ozone to Water Treatment and Power Consumption of Ozone Generating Systems’. *Progress in Nuclear Energy, τ. 29*, 175-82. doi:https://doi.org/10.1016/0149-1970(95)00041-H

Margozata, N., & others. (2014, December). 'Adsorption of C.I. Natural Red 4 onto Spongin Skeleton of Marine Demosponge'. *Materials*, 96–116. doi:10.3390/ma8010096

Martini, & Karling, B. (2018). ‘Methyl Orange and Tartrazine Yellow Adsorption on Activated Carbon Prepared from Boiler Residue: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics Studies and Material Characterization’. *Journal of Environmental Chemical Engineering, τ. 6, τχ. 5*, 6669–79. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.013

Martins, Roriz, Morales, & Barros. (2016). 'Food colorants: challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices'. *Trend in Food Science*, 1-72.

Mater, M. H., & Samer, A.-A. S. (2021). ‘Kinetics and Thermodynamics of Enhanced Adsorption of E120 Dye Using Activated Carbon’. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research, τ. 20, τχ. 3*, 585–92. doi:https://doi.org/10.4314/tjpr.v20i3.21

McCaffery, S. (2003). *'The Law of International Watercourses: Non-Navigational Uses'.* Oxford: Oxford University Press. Ανάκτηση από Global Health Observatory Data per 2020.

McCann, Barrett, Cooper, & Others. (2007). 'Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial'. *The Lancet 370*, 1560-67.

McCann, Donna, & Others. (2007). 'Food Additives and Hyperactive Behaviour in 3-Year-Old and 8/9-Year-Old Children in the Community: A Randomised, Double-Blinded, Placebo-Controlled Trial'. *The Lancet, τ. 370, τχ. 9598*, 1560–67. doi:https://doi.org/10.1016/S0140-6736(07)61306-3

McKay, & Gordon. (2007). 'Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies'. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, τ. 32, τχ. 7–12*, 759–72. doi:https://doi.org/10.1002/jctb.5030320712

Mercadelli, Ghetti, Sanson, Bonelli, & Albonetti. (2013). 'Synthesis of CeO2 nano-aggregates of complex morphology'. *Ceramics International, vol. 39, no. 1*, 629-34.

Meshkat, & Seyyed, S. (2019, June). 'Investigation of Carmine Dye Removal by Green Chitin Nanowhiskers Adsorbent'. *Emerging Science Journal, τ. 3, τχ. 3*, 187–94. doi:https://doi.org/10.28991/esj-2019-01181

Mezenner, Yeddou, N., & Bensmaili, A. (2009, Απρίλιος). 'Kinetics and Thermodynamic Study of Phosphate Adsorption on Iron Hydroxide-Eggshell Waste'. *Chemical Engineering Journal, τ. 147, τχ. 2–3*, 87–96. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.024

Miklos, Hartl, Michel, Linden, & Drewes. (2018). 'UV/H2O2 process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents'. *Water Res.*, 169-79.

Miralles-Cuevas, Darowna, Wanag, Mozia, Malato, & Oller. (2017). 'Comparison of UV/H2O2, UV/S2O2−, solar/Fe(II)/H2O2 and solar/Fe(II)/S2O2−at pilot plant scale for the elimination of microcontaminants in natural water: an economic assessment'. *Chemical Engineering Journal*, 514-24.

Misriyani , M., Tutik , S., & Darjito, D. (2020, February). 'Effect of Carbonization Time of Mesoporous Carbon in the Dyes Adsorption: Rhodamine B, Methylene Blue and Carmine'. *Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry, τ. 5, τχ. 1*, 1-6. doi:https://doi.org/10.24845/ijfac.v5.i1.1

Mittal, A., & others. (2007). 'Freundlich and Langmuir Adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using Hen Feathers'. *Journal of Hazardous Materials, τ. 146, τχ. 1–2*, 243–48. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.012

Mittal, Gupta, Panja, Prajapati, & Yadav. (2021). 'Conventional wastewater treatment technologies'. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 47-75. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821009-3.00012-9

Moffat, I., Martinova, N., Seidel, C., & Thompson, C. (2018). 'Hexavalent chromium in drinking water'. *Water Works Assoc*, 22-35.

Morais, W., & Others. (2007). 'Sorption Studies of a Model Anionic Dye on Crosslinked Chitosan'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, τ. 310, τχ. 1–3*, 20-31. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.05.055

Mori, Iwata, Tanaka, Morishita, Kojim, & Okumura. (1991). 'Carcinogenicity study of Cochineal in B6C3F1 mice'. *Food and Chemical Toxicology, 29*, 585-88.

Mortensen, A. (2006). 'Carotenoids and other pigments as natural colorants'. *Pure and Applied Chemistry, 78(8)*, 1477-91. doi: https://doi.org/10.1351/pac200678081477

Moussa, D., El-Naas, M., Nasser, M., & Al-Marri, M. (2017). 'A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges'. *J. Environ. Manag.*, 24-41.

Moutinho, Bertges, & Assis. (2007). 'Prolonged use of the food dye Tartrazine (FD&C yellow no 5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats'. *Braz. J. Biol. 67(1)*, 141-45.

Naiya, Tarun Kumar, & Others. (2009). 'The Sorption of Lead(II) Ions on Rice Husk Ash'. *Journal of Hazardous Materials, τ. 163, τχ. 2–3*, 1254–64. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.119

NATCOL (Natural Food Colours Association). (2012, April). *NATCOL (Natural Food Colours Association),;*. Ανάκτηση από Reply to EFSA: Cochineal, Carminic acid, Carmine (E 120).

New York State Department of Health. (2011). *New York State Department of Health*. Ανάκτηση από Response information public health professional: https://www.health.ny.gov/environmental/water/drinking/boilwater/response_information_public_health_professional.htm

Nguyen, Loganathan, Kandasamy, Naidu, & Vigneswaran. (2018). 'Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash'. *Environ. Sci. Pollut. Res. 25*, 20430–38. doi:https://doi.org/10.1007/s11356-017-9610-4

Nielsen, & Holst. (2002). *'Developments in natural colourings'.* Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.

Nishad, Padala, & Abdul. (2021, Φεβρουάριος). 'New Insight into the Role of Crosslinkers and Composition on Selectivity and Kinetics of Antimony Uptake by Chitosan-Titania Composite Beads'. *SN Applied Sciences, τ. 3, τχ. 2*, 166. doi:https://doi.org/10.1007/s42452-021-04158-7

Nitzsche, Lan, Trang, & Others. (2015). 'Arsenic removal from drinking water by a household sand filter in Vietnam—effect of filter usage practices on arsenic removal efficiency and microbiological water quality'. *Sci. Total Environ*, 526-36.

Oe, Koide, Hirokawa, & Okukawa. (1996). 'Performance of membrane filtration system used for water treatment'. *Desalination, 106(1-3)*, 107-13.

Oikonomou, V. (2011). 'The Influence of Freeze Drying Conditions on Microstructural Changes of Food Products'. *Procedia Food Science, τ. 1*, 647–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.097

Osmonics. (1997). *Pure Water Handbook.* Minnetonka: Osmonics Inc.

Özcan, & Akgül. (1995). 'Natural colorants for foods 1'. *FOOD JOURNAL 20(4)*, 365-69.

Pambayun, Yulianto, Rachimoellah, & Putri. (2013). 'Pembuatan karbon aktif dari arang tempurung kelapa dengan aktivator ZnCl2 dan Na2CO3 sebagai adsorben untuk mengurangi kadar fenol dalam air limbah' . *Jurnal Teknik POMITS Vol. 2(1)*, 116-20.

Pandey, & Upadhyay. (2012). 'Food additive'. *InTech. İndia*, 1-31.

Paredes, González, Torres, & Carriazo. (2021). 'Removal of a Textile Azo-Dye (Basic Red 46) in Water by Efficient Adsorption on a Natural Clay'. *Water, Air, & Soil Pollution 232(1)*, 1-19. doi:https://doi.org/10.1007/S11270-020-04968-2

Parker, & Garth. (1995). 'Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueous 1,1,2-Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents'. *Adsorption, τ. 1, τχ. 2*, 113-32. doi:https://doi.org/10.1007/BF00705000

Patel, H. (2019). 'Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review'. *Applied Water Science, 9(3)*, 1–17. doi:https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7

Piccin, Dotto, Vieira, & Pinto. (2011). 'Kinetics and mechanism of the food dye FD&C red 40 adsorption onto chitosan'. *J Chem Eng Data 56*, 3759–65.

Piccin, J., Dotto, G., & Pinto, L. (2011). 'Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan'. *Brazilian Journal of Chemical Engineering, τ. 28, τχ. 2*, 295–304. doi:https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014

Pietrelli, L., & others. (2015, May). 'Dyes Adsorption from Aqueous Solutions by Chitosan'. *Separation Science and Technology, τ. 50, τχ. 8*, 1101–07. doi:https://doi.org/10.1080/01496395.2014.964632

Podder, M., & Majumder, C. (2016). 'Studies on the Removal of As(III) and As(V) through Their Adsorption onto Granular Activated Carbon/MnFe2O4 Composite: Isotherm Studies and Error Analysis'. *Composite Interfaces, τ. 23, τχ. 4*, 327–72. doi:https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1137715

Pollock, & Warner. (1990). 'Effect of artificial food colours on childhood behaviour archives of disease in childhood'. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 65-74.

Pompei, Ciric, Canales, Karu, Vieira, & Campos. (2017). 'Influence of PPCPs on the performance of intermittently operated slow sand filters for household water purification'. *Sci. Total Environ*, 174-85.

Pontius, F. (1993). Legislation/regulation—SDWA: a look back. *J Am Water Works Assoc.*, 94-95.

Pota, & Mathews. (2000). 'Adsorption dynamics in a stratified convergent tapered bed'. *Chem Eng Sci 55*, 1399-1409.

Poul, Jarry, & Elhkim. (2009). 'Lack of genotoxic effect of food dyes amaranth, sunset yellow and Tartrazine and their metabolites in the gut micronucleus assay in mice'. *Food and Chemical Toxicology, 47*, 443-48.

Prozis, & milhão, m. (2022, May 24). *Prozis*. Ανάκτηση από Activated charcoal 60 caps: https://www.prozis.com/gr/en/prozis/activated-charcoal-60-caps

Prüss-Ustün, A., Vickers, C., Haefliger, P., & Bertollini, R. (2011). 'Knowns and unknowns on burden of disease due to chemicals: a systematic review'. *Environ*, 9-24.

Qian, Chen, Hu, Hanigan, Westerhoff, & An. (2021). 'Formation and control of C-and N-DBPs during disinfection of filter backwash and sedimentation sludge water in drinking water treatment'. *Water Research, 194*, 116964.

Qian, Hu, Chen, An, Westerhoff, Hanigan, & Chu. (2020). 'Haloacetonitriles and haloacetamides precursors in filter backwash and sedimentation sludge water during drinking water treatment'. *Water Research, 186*, 116346.

Quesada, Baptista, Cusioli, Seibert, de Oliveira Bezerra, & Bergamasco. (2019). 'Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review'. *Chemosphere 222*, 766–80.

Race, S. (2012). *'Tartrazine'.*

Rahman, M., Yanful, E., & Jasim, S. (2009). 'Occurrences of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: challenges in the context of the developing world'. *Desalination*, 578-85.

Rajbhandari, Rinita, & Others. (1970). ‘Preparation of Activated Carbon from Lapsi Seed Stone and its Application for the Removal of Arsenic from Water’. *Journal of the Institute of Engineering, τ. 8, τχ. 1–2*, 211-18. doi:https://doi.org/10.3126/jie.v8i1-2.5113

Rajiv, Gandhi, & Muniyappan. (2010, Αύγουστος). ‘Preparation and Application of Alumina/Chitosan Biocomposite’. *International Journal of Biological Macromolecules, τ. 47, τχ. 2*, 146–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.05.008

Rakib, M., Sasaki, J., Matsuda, H., & Fukunaga, M. (2019). 'Severe salinity contamination in drinking water and associated human health hazards increase migration risk in the southwestern coastal part of Bangladesh'. *J. Environ. Manag.*, 238-48.

Rana, Singh, Kandar, Dobhal, & Gupta. (2007). 'A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries’ wastewater: an Indian perspective'. *Appl. Water Sci., vol. 7, no. 1*, 1-12.

Reck, I., Paixao, R., Bergamasco, R., Viera, M., & Viera, A. (2018, January). ‘Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using Adsorbents Based on Activated Carbon and Moringa Oleifera Seeds’. *Journal of Cleaner Production, τ. 171*, 85–97. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.237

Rego, & T.V. (2013, December). ‘Statistical Optimization, Interaction Analysis and Desorption Studies for the Azo Dyes Adsorption onto Chitosan Films’. *Journal of Colloid and Interface Science, τ. 411*, 27–33. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051

Renuka, Praveen, & Aniz. (2013). 'Ceria rhombic microplates: synthesis, characterization and catalytic activity'. *Microporous and Mesoporous Materials, vol. 169*, 35-41.

Rezaei, & Mowla. (2012). 'Aqueous phase adsorption of organic compounds on activated carbon in fluidized bed'. *New Pub: Balaban, 28(1–3)*, 35-41. doi:https://doi.org/10.5004/DWT.2011.2197

Rezvani, Sarrafzadeh, Ebrahimi, & Oh. (2019). 'Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review'. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 26*, 1124–41.

Richardson, Thruston, Caughran, & Others. (2000). 'Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine'. *Water, air, and soil pollution, 123(1)*, 95-102.

Rodríguez, A., & Others. (2008). 'Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment'. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste, τ. 5S/2*, 127-75. doi:https://doi.org/10.1007/698_5_103

Rose, Joan, & Others. (1996). 'Removal of Pathogenic and Indicator Microorganisms by a Full-Scale Water Reclamation Facility'. *Water Research, τ. 30, τχ. 11*, 2785–97.

Ross, J. (2019). 'Chapter 2 - Surfaces and Adsorption'. *Contemporary Catalysis*, 39-68. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63474-0.00002-3

Rostami, Elham, & Others. (2013). 'The Effect of Ultrasound Wave on Levothyroxine Release from Chitosan Nanoparticles'. *Advanced Materials Research, τ. 829*, 284-88. doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.284

Ruthven, D. (1984). 'Principles of adsorption and adsorption processes'. *Arab J Chem 7*, 109–13.

Sabnis, Pfizer, & Madison. (2010). *'Biolojical dyes and stains, synthesis and industrial applications'.* Montreal, Canada: Wiley Publication.

Saeed, Naeem, Mahmood, Ahmad, & Others. (2021). 'Comparative study for removal of cationic dye from aqueous solutions by manganese oxide and manganese oxide composite'. *International Journal of Environmental Science and Technology, 18(3)*, 659-72.

Saeidi, & Parvini. (2016). 'Accuracy of Dubinin-Astakhov and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm models in evaluating micropore volume of bentonite'. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 60(2)*, 123-29.

Saheed, Da, & Suah. (2021). 'Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review'. *Journal of Hazardous Materials, 408*, 124889. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889

Sahin, Serpil, & Servit Gulum Sumnu. (2006). *Physical properties of foods.* New York: Springer.

Sahnoun, S., Boutahala, M., Tiar, C., & Kahoul, A. (2018). 'Adsorption of Tartrazine from an Aqueous Solution by Octadecyltrimethylammonium Bromide-Modified Bentonite: Kinetics and Isotherm Modeling'. *Comptes Rendus Chimie, τ. 21, τχ. 3–4*, 391–98. doi:https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.01.008

Saini, Kumar, Choudhary, Nitesh, & Budhwar. (2017). 'Microspheres as controlled drug delivery system: An updated review'. *Int J Pharm Sci Res 2018, 9(5)*, 1760-68. doi:10.13040/IJPSR.0975-8232.9(5).1760-68

Saldamlı. (1998). *'Food Chemistry'.* Ankara: Hacettepe University Press.

Saleem, Umar, & Khan. (2013). 'Survey on the use of synthetic food colors in food samples procured from different educational institutes of Karachi city'. *The Journal of Tropical Life Science 3(1)*, 1-7.

Salih, & Shameran, J. (2017, Δεκέμβριος). ‘A Biosorption of Mercury from Wastewater Using Isolated Aspergillus Sp. Modified 1,10-Phenanthroline: Hill Isotherm Model’. *Science Journal of University of Zakho, τ. 5, τχ. 4*, 288. doi:https://doi.org/10.25271/2017.5.4.379

Samari, Hemmateenejad, & Shamsipur. (2010). 'Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit'. *Analytica Chimica Acta, 667*, 49-56.

Sani. (2011). 'Pembuatan Karbon Aktif Dari Tanah Gambut'. *Jurnal Teknik Kimia 5(2)*, 400-06.

Sasaki, Kawaguchi, Kamaya, Ohshita, Kabasawa, Iwama, . . . Tsuda. (2002). 'The Comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives'. *Mutat. Res. 519*, 103-19.

Satyanarayana, & Rao. (2010). 'Influence of source and quality on the color characteristics of annatto dyes and formulations'. *Food Science and Technology*, 1456-60.

Schmidt-Radefeldt, R. (2000). *'Ecological Human Rights, Ecologic Interpretation of the Human Rights Guaranteed by the ECHR and Their Relevance for the Fundamental Rights Protecting the Environment in the German Basic Law.* Baden-Baden: Nomos.

Scotter. (2011). 'Methods for the determination of European Union-permitted added natural colours in foods: a review'. . *Food Additives and Contaminants: Part A, 28*, 527-96.

Scotter, & Castle. (2004). 'Chemical interactions between additives in foodstuffs: a review'. *Food Addit Contam, 2*, 93-124.

Selvi, S. (2018). 'Effective Utilization of Eichhornia Crassipes in Decolourisation of Cationic dyes from aqueous solution'. *Chem Sci Rev Lett, 7(25)*, 201-13.

Şenol, Gürsoy, Şimşek, Özer, & Karakuş. (2020). 'Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads'. *International journal of biological macromolecules, 148*, 635-46.

Shahbeig, H., Bagheri, N., & others. (2013). 'A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated'. *World Journal of Modelling and Simulation*, 243-54.

Shammi, M., Rahman, M., Bondad, S., & Others. (2019). 'Impacts of salinity intrusion in communityhealth: a review of experiences on drinking water sodium from coastal areas of Bangladesh'. *Healthcare*, 50.

Shiralipour, R., & Arash, L. (2017). ‘Pre-Concentration and Determination of Tartrazine Dye from Aqueous Solutions Using Modified Cellulose Nanosponges’. *Ecotoxicology and Environmental Safety, τ. 135*, 123–29. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.038

Silva, G. A. (2006). 'Nanomedicine: seeing the benefits of ceria'. *Nature Nanotechnology, vol. 1, no. 2*, 92-94.

Singh, R., & Heldman, D. (2004). *Food emulsions: principles, practices, and techniques.* Introduction to Food Engineering, 4th Edition.

Solymosi, Latruffe, Morant-Manceau, & Schoefs. (2015). *'Food colour additives of natural origin'.* Oxford: Woodhead Publishing.

Somayeh, M., & Siyamak, S. (2017, June). ‘Dual-Mode Adsorption of Cochineal Natural Dye on Wool Fibers: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies’. *Fibers and Polymers, τ. 18, τχ. 6*, 1134–45. doi:https://doi.org/10.1007/s12221-017-6923-3

Song, & Yinghua. (2016, Αύγουστος). ‘Adsorption Study for Removal of Sunset Yellow by Ethylenediamine-Modified Peanut Husk’. *Desalination and Water Treatment, τ. 57, τχ. 37*, 17585–92. doi:https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1086897

Song, Y., & Liu, Y. (2014, November). 'Carmine Adsorption from Aqueous Solution by Crosslinked Peanut Husk'. *Chemical Engineering Journal*, 133-36.

Steiger, H. (1973). *'The Right to A Human Environment, Proposition for an Additional Protocol to the European Convention of Human Rights'.* Berlin: Erich Schmidt.

Subramanyam, & Ashutosh. (2012). 'Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils–applicability of various isotherm models'. *International Journal of environmental Research, 6(1)*, 265-76.

Suresh, Ponnuswamy, & Mariappan. (2013). 'Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO2 nanoparticles by chemical precipitation method'. *Applied Surface Science, vol. 273*, 457-64.

Surkatti, Ibrahim, & El-Naas. (2021). 'Chapter 7 - Date pits activated carbon as an effective adsorbent for water treatment. In A. Núñez-Delgado (Ed.)'. *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution*, 135-61. doi:https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820042-1.00007-9

Swarnalakshmi, & K.S. (2018). ‘Use of Rice Husk Ash as an Adsorbent to Remove Contaminants in Water and Comparison with Advanced Oxidation Process – a Study’. *Materials Today: Proceedings, τ. 5, τχ. 11*, 24248–57. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.220

Sze, & McKay. (2012). 'Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns'. *Water Res 46*, 700-10.

Tang, Zhijian, & Others. (2009). ‘Enhanced Performance of Crumb Rubber Filtration for Ballast Water Treatment’. *Chemosphere, τ. 74, τχ. 10*, 1396–99.

Tanyildizi, & Şaban, M. (2011, Απρίλιος). ‘Modeling of Adsorption Isotherms and Kinetics of Reactive Dye from Aqueous Solution by Peanut Hull’. *Chemical Engineering Journal, τ. 168, τχ. 3*, 1234–40. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.021

Tarnavölgyl. (2003). 'Analysis of consumers attitudes towards food additives using focus group survey'. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 193-6.

Taylor, & Baumert. (2014). 'FOOD TOXICOLOGY'. *ENCYCLOPEDIA OF AGRICULTURE AND FOOD SYSTEMS*, 894-96.

Tchounwou, P., Yedjou, C., Udensi, U., Pacurari, M., & Stevens, J. (2019). 'State of the science review of the health effects of inorganic arsenic: perspectives for future research'. *Environ. Toxicol.*, 188-202.

Teh, Chee Yang, & Others. (2014). ‘Potential Use of Rice Starch in Coagulation–Flocculation Process of Agro-Industrial Wastewater: Treatment Performance and Flocs Characterization’. *Ecological Engineering, τ. 71*, 509-19. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.005

Teng, Hsisheng, & Chien-To Hsieh. (1999, Ιανουάριος). ‘Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures’. *Industrial & Engineering Chemistry Research, τ. 38, τχ. 1*, 292–97. doi:https://doi.org/10.1021/ie980107j

Teodosiu, C., Gilca, A., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). 'Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment'. *Clean Prod. 197*, 1210-21.

Terzyk, & Artur. (2003, Οκτώβριος). 'Developing the Solution Analogue of the Toth Adsorption Isotherm Equation'. *ournal of Colloid and Interface Science, τ. 266, τχ. 2*, 473–76. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00569-1

THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. (1998). *'COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption'.* EU: OJ L 330, 5.12.1998, p. 32.

Tiemann, M. (2017, March 1). *Congressional Research Service*. Ανάκτηση από Safe Drinking Water Act (SDWA): a summary of the act and its majorrequirements: https://sgp.fas.org/crs/misc/RL31243.pdf

Tkaczyk, Mitrowska, & Posyniak. (2020). 'Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review'. *Science of the total environment, 717*, 137222.

Torğut, & Gulben. (2020, Αύγουστος). 'Modeling and Optimization of Indigo Carmine Adsorption from Aqueous Solutions Using a Novel Polymer Adsorbent: RSM-CCD'. *Chemical Engineering Communications, τ. 207, τχ. 8*, 1157–70. doi:https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1731480

Tzia, C., & Tsiapouris, A. (1996). *'Application of the Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP) System in the Food Industry'.* Athens: Papasotiriou.

Umweltbundesamt. (2003). 'Water Safety'. *Federal Environmental Agency*, 28-30.

UN GA Resolution. (1999, December 17). *United Nations.* Ανάκτηση από The Right to Development: UN Doc. A/RES/54/175

UN GA Resolution. (2000, September 18). *United Nations.* Ανάκτηση από United Nations Millennium Declaration: UN. Doc. A/RES/55/2

UN General Assembly. (1948, December 10). *UN General Assembly*. Ανάκτηση από Universal Declaration on Human Rights.

UNEP. (2016). *'A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a Global Assessment'.* Nairobi: United Nations Environment Programme.

United Nations Conference. (1972, June 16). *United Nations.* Ανάκτηση από Declaration of the United Nations Conference on the Human Environment: A/CONF.48/14/Rev.1

United Nations Environment Programme. (2021). *Progress on ambient water quality.* Nairobi: Tracking SDG 6 series: global indicator 6.3.2 updates and acceleration needs.

United States Envirnmental Protection Agency, E. (2021, October 4). *Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems*. Ανάκτηση από Drinking Water Regulations: https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations

United States v Midway Heights County Water. (1988). *United States v Midway Heights County Water District*. Ανάκτηση από 695 F Supp 1072 (ED Cal 1988).

US Environmental Protection Agency. (2016, November 1). *US Environmental Protection Agency*. Ανάκτηση από Safe Drinking Water Act (SDWA) and federal facilities: enforcement: https://www.epa.gov/enforcement/safe-drinking-water-act-sdwa-and-federal-facilities

US Environmental Protection Agency. (2017, April 4). *US Environmental Protection Agency*. Ανάκτηση από EPA HISTORY: https://www.epa.gov/history

US_Environmental Protection Agency. (2004, June 1). *US Environmental Protection Agency*. Ανάκτηση από Understanding the Safe Drinking Water: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/epa816f04030.pdf

USA Environmental Protection. (2016, September 6). *US Environmental Protection Agency*. Ανάκτηση από The guardian: origins of the EPA: https://archive.epa.gov/epa/aboutepa/guardian-origins-epa.html

Vakili, & Mohammadtaghi. (2018, September). 'Novel Crosslinked Chitosan for Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium in Acidic Solution'. *Chemical Engineering Journal, τ. 347*, 782–90. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.181

van Weert, F., van der Gun, J., & Reckman, J. (2009). *'Global overview on saline groundwater occurrence and genesis'.* Delft, Neth: Int. Groundw. Resour. Assess. Cent.

Vargas, Cazetta, Martins, Moraes, Garcia, & Others. (2012). 'Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods'. *Chemical engineering journal, 181*, 243-50.

Vinceti, M., Crespi, C., & Others. (2013). 'The need for a reassessment of the safe upper limit of selenium in drinking water'. *Sci. Total Environ.*, 633-42.

Wan Ngah, W., Ariff, N., & Hanafiah, M. (2010). 'Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions'. *Water, Air, and Soil Pollution, τ. 206, τχ. 1–4*, 225–36. doi:https://doi.org/10.1007/s11270-009-0098-5

Wang, S., & Zhu, Z. (2007). 'Effects of Acidic Treatment of Activated Carbons on Dye Adsorption'. *Dyes and Pigments, τ. 75, τχ. 2*, 306–14. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.005

Ward, M., Jones, R., & Others. (2018). 'Drinking water nitrate and human health: an updated review'. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 1557.

Warner, K. L., & Others. (2016). 'Interactions of Water Quality and Integrated Groundwater Management: Examples from the United States and Europe'. (A. J. Jakeman, Επιμ.) *Integrated Groundwater Management*, 347-76. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-319-23576-9_14

Waseem, A., Ullah, H., Rauf, M., & Ahmad, I. (2015). 'Distribution of natural uranium in surface and groundwater resources: a review'. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2391-423.

Washington, C. (1996). *'Medical microbiology'.* Galveston: Legionella, Chapter 40. fourth ed. University of Texas Medical Branch.

Water Governance Facility. (2022, March 17). *Water Governance Facility*. Ανάκτηση από World Water Day 2022: Groundwater and water-related human rights:

https://siwi.org/latest/world-water-day-2022-groundwater-and-water-related-human-rights/?iproject=undp-siwi-water-governance-facility

WHO. (2013). *Water Sanitation Health, Burden of disease and cost-effectiveness estimates.* Ανάκτηση από World Health Organization: http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/burden/en/index.html

WHO. (2015). *WHO Estimates of the Global Burden of Foodborne Diseases: Foodborne Disease Burden.* Geneva: Epidemiology Reference Group 2007-2015, World Health Organization.

WHO. (2017). *WHO Methods and Data Sources for Global Burden of Disease Estimates 2000-2015.* Geneva: World Health Organization.

WHO. (2022). *'A global overview of national regulations and standards for drinking water quality, second edition'.* Geneva: World Health Organization, CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Williams, Botes, Maleke, Ojo, & DeFlaun. (2014). 'Effective bioreduction of hexavalent chromium–contaminated water in fixed-film bioreactors'. *Water SA 40*, 549-54.

Wimona. (2021). *lectures/ecode*. Ανάκτηση από Food Colour Additives: http://wwwchem.uwimona.edu.jm/lectures/ecode.html

Worch, E. (2012). 'Adsorption dynamics in fixed-bed adsorbers'. *Adsorption Technology in Water Treatment*, 169-95. doi:https://doi.org/10.1515/9783110240238

WorldOfChemicals. (2022, Μάιος 24). *WorldOfChemicals*. Ανάκτηση από Tartrazine Properties, Molecular Formula, Applications: https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/tartrazine.html

Wright, N. (2018). *'Design of cost-optimized village-scale electrodialysis systems for brackish water desalination'.* Cambridge: MIT, Cambridge,MA.

Wu, & Feng-Chin. (2010, Αύγουστος). ‘A New Linear Form Analysis of Redlich–Peterson Isotherm Equation for the Adsorptions of Dyes’. *Chemical Engineering Journal, τ. 162, τχ. 1*, 21–27. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006

Wu, & Juang. (2000). 'Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead – types of chitosans prepared from fishery wastes'. *Journal of Hazardous Materials, 73(1)*, 63-75.

Yadav, K., Kumar, S., Pham, Q., Gupta, N., & Rezania, S. (2019). 'Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: a comprehensive review'. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 109362.

Yang, She, Wan, & Others. (2017). 'Removal of haloacetic acids from swimming pool water by reverse osmosis and nanofiltration'. *Water Research, 116*, 116-25.

Yan-zhuo, Z., & Jun, L. (2016, December). ‘Adsorption Behavior of Modified Iron Stick Yam Skin with Polyethyleneimine as a Potential Biosorbent for the Removal of Anionic Dyes in Single and Ternary Systems at Low Temperature’. *Bioresource Technology, τ. 222*, 285–93. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.108

Yassine, & Wafaa. (2019, July). ‘A Study of Olive Mill Waste Water Removal by a Biosorbent Prepared by Olive Stones’. *Mediterranean Journal of Chemistry, τ. 8, τχ. 5*, 420–34. doi:https://doi.org/10.13171/mjc851907138wy

Yilmaz, & Ergun. (2014). 'Determination of the food dye carmine in milk and candy products by differential pulse polarography'. *Journal of Food and Drug Analysis, 22*, 329-35.

Yokogawa, Yoshiyuki, & Others. (2017). 'Kinetic modelling of cytochrome c adsorption on SBA-15'. Bio-Medical Materials and Engineering'. *Kimihiro Yamashita και Masayuki Okazaki, τ. 28, τχ. 1*, 37-46. doi:https://doi.org/10.3233/BME-171654

Younes, & Rinaudo. (2015). 'Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications'. *Mar. Drugs. 13*, 1133-74. doi:10.3390/md13031133

Yu, Z., & Zhihai, X. (2016, April). 'Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles for the Fast and Highly Selective Adsorption of Sunset Yellow: Other Techniques'. *Journal of Separation Science, τ. 39, τχ. 8*, 1559–66. doi:https://doi.org/10.1002/jssc.201501295

Zabel, T. (1985). 'The advantages of dissolved-air flotation for water treatment'. *Journal-American Water Works Association, 77(5)*, 42-46.

Zarkin b, M. (2015). 'Unconventional pollution control politics: the reformation of the US'. *Electronic Green J*, 1-38. Ανάκτηση από http://escholarship.org/uc/item/69s0f9s0

Zarkin, M. (2015). 'Unconventional pollution control politics: the reformation of the US Safe Drinking Water Act'. *Electronic Green J*, 38.

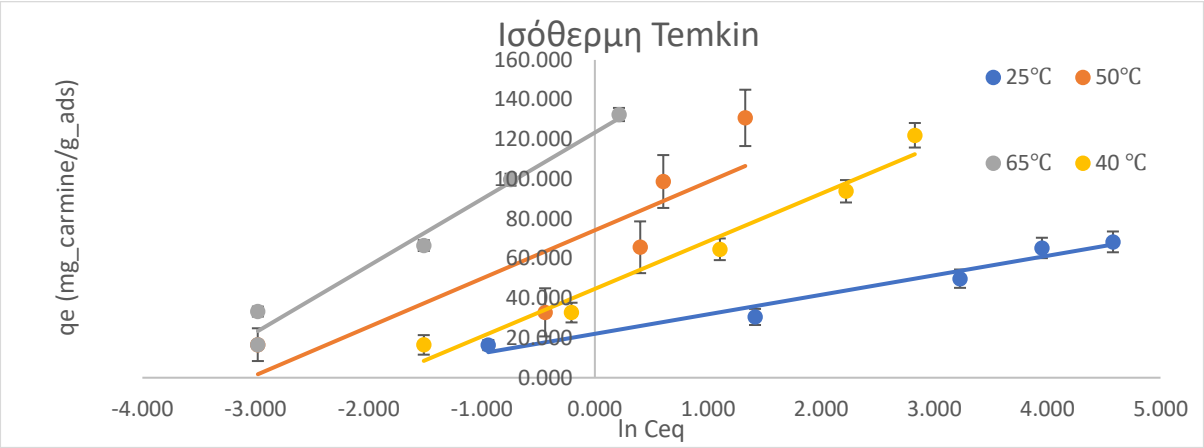
Zhang, L., & others. (2020, February). 'Adsorption of Dyes Brilliant Blue, Sunset Yellow and Tartrazine from Aqueous Solution on Chitosan: Analytical Interpretation via Multilayer Statistical Physics Model'. *Chemical Engineering Journal, τ. 382*, 122952. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122952

Zhu, & Tianyi. (2017, Φεβρουάριος). 'Enhanced Adsorption of Fluoride by Cerium Immobilized Cross-Linked Chitosan Composite'. *Journal of Fluorine Chemistry, τ. 194*, 80–88. doi:https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.01.002

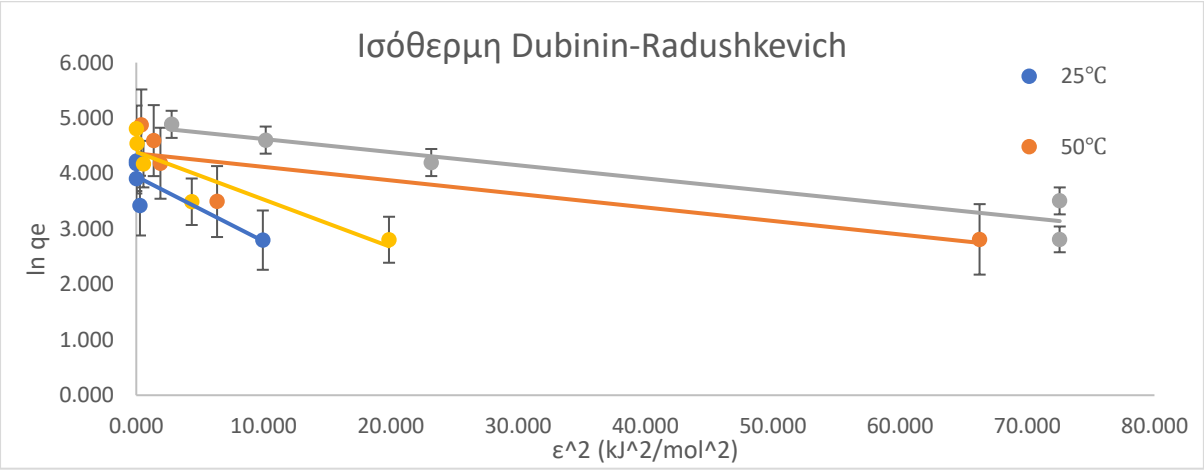
Zularisam, Ismail, & Salim. (2006). ' Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review'. *Desalination, 194(1-3)*, 211-31.

Zygmunt, M., & Balcerzak, M. (2000). *ScienceDirect Topics*. Ανάκτηση από Carminic Acid - an overview : https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/carminic-acid

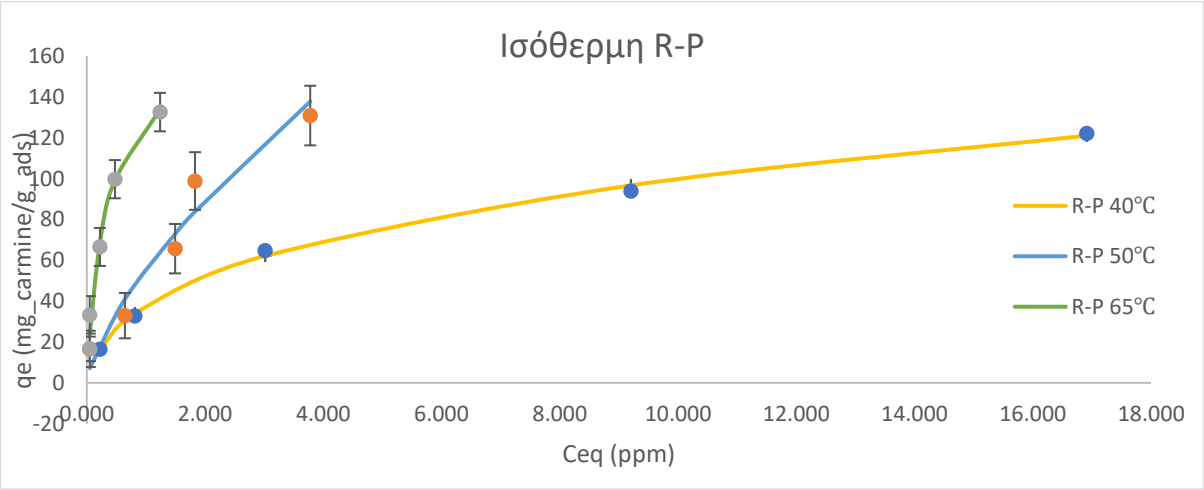
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



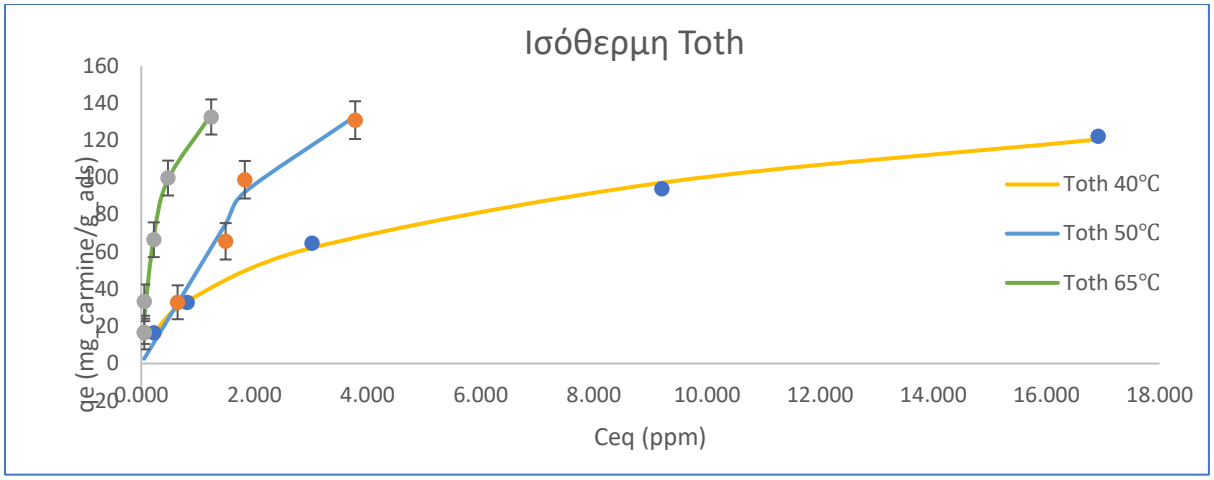
Διάγραμμα 53: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



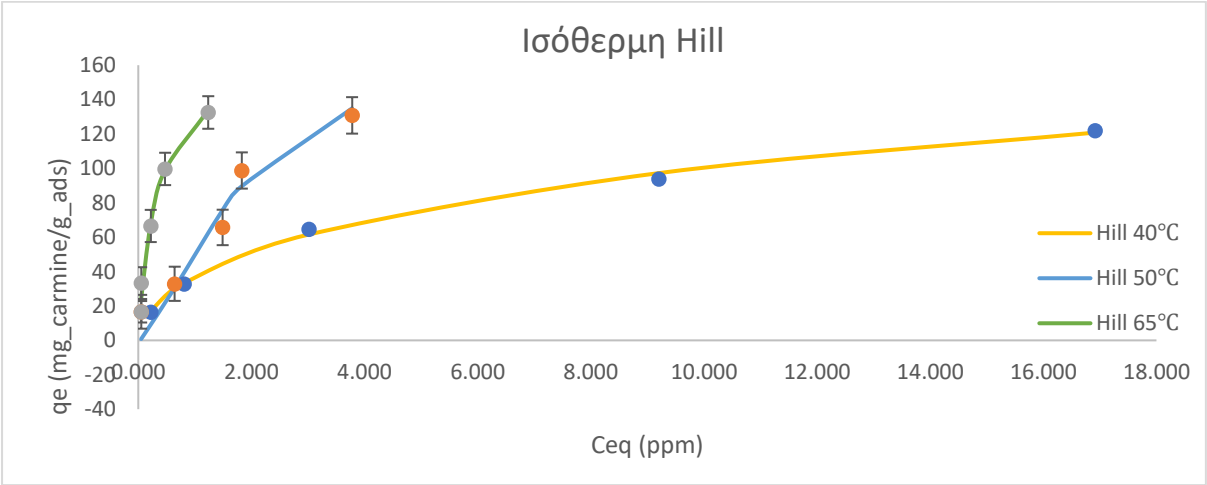
Διάγραμμα 54: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



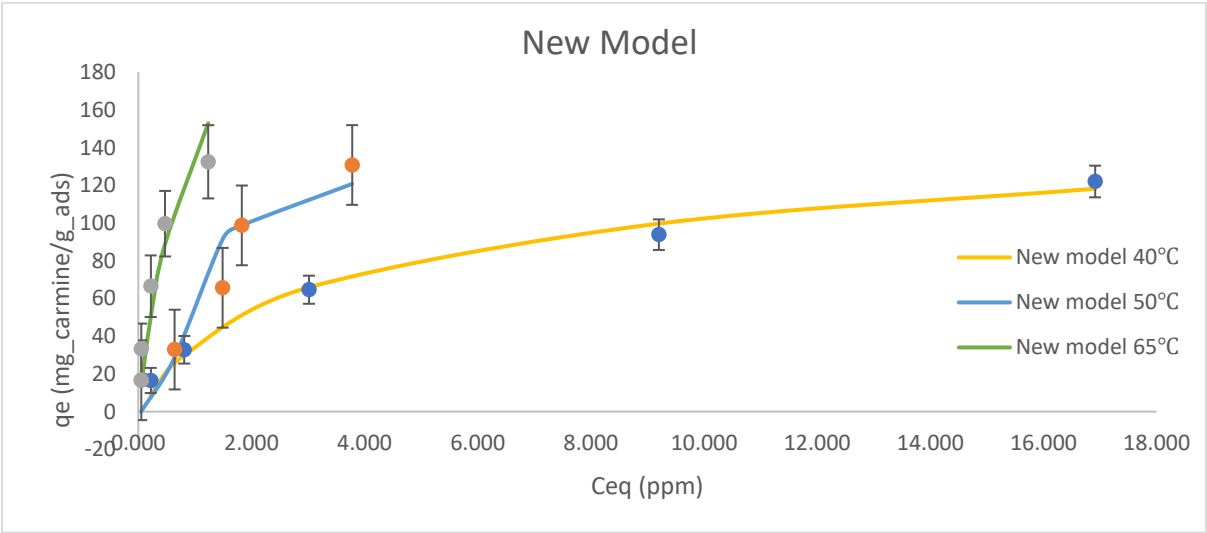
Διάγραμμα 55: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



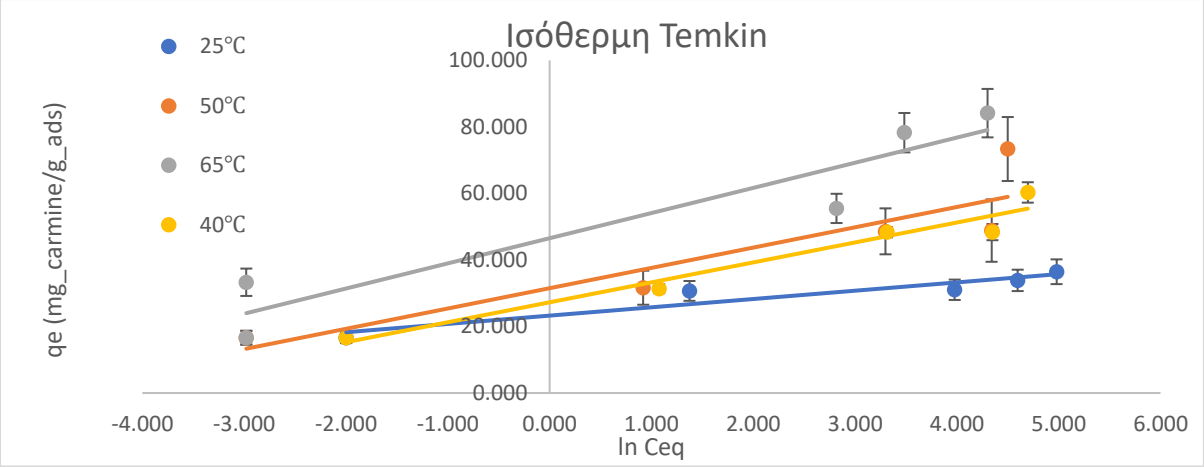
Διάγραμμα 56: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



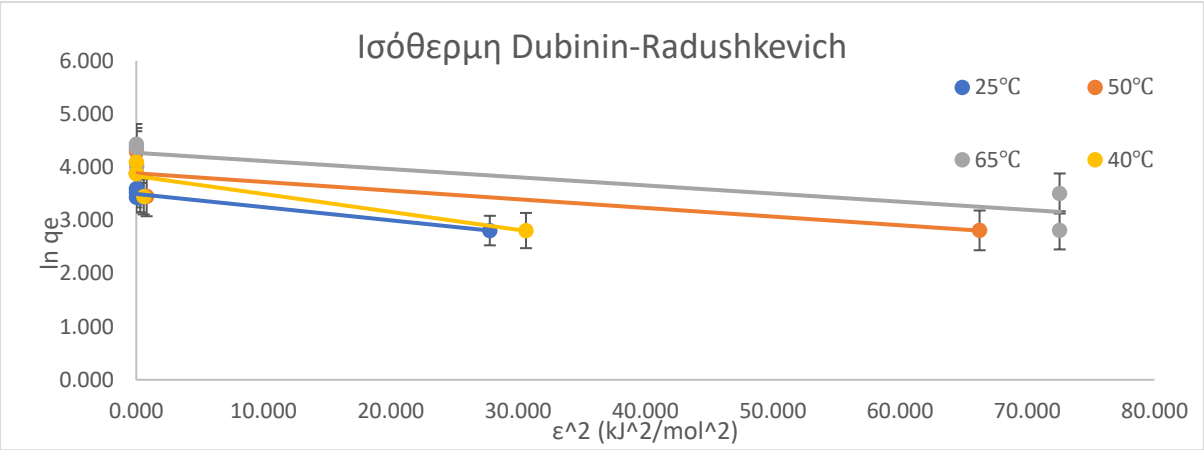
Διάγραμμα 57: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



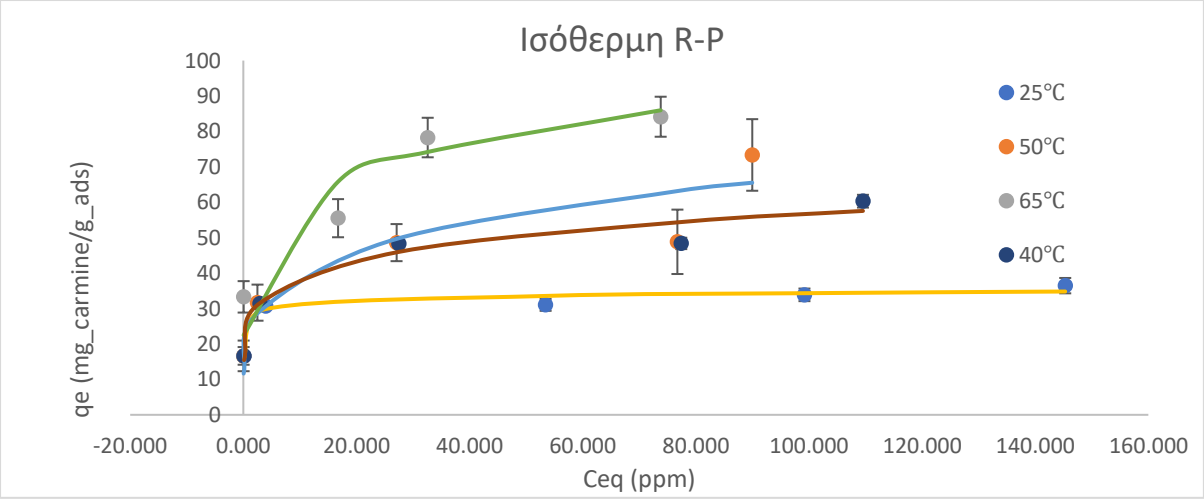
Διάγραμμα 58: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



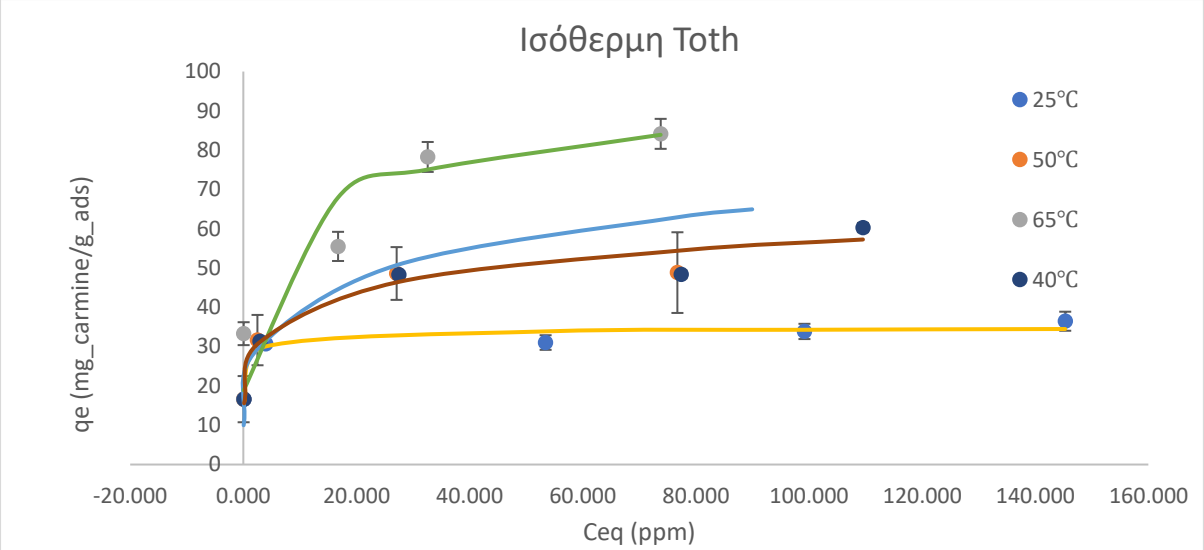
Διάγραμμα 59: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



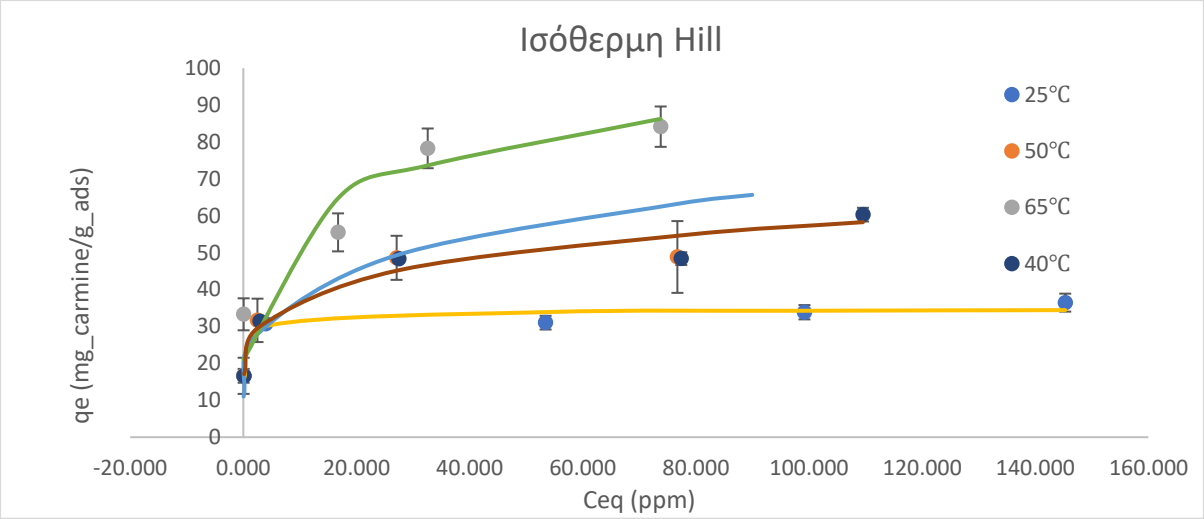
Διάγραμμα 60: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



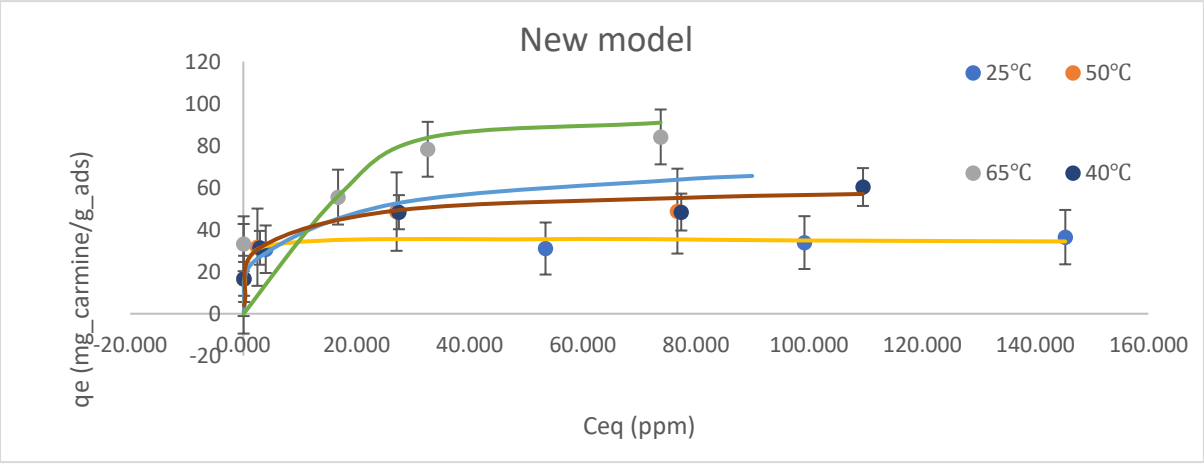
Διάγραμμα 61: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



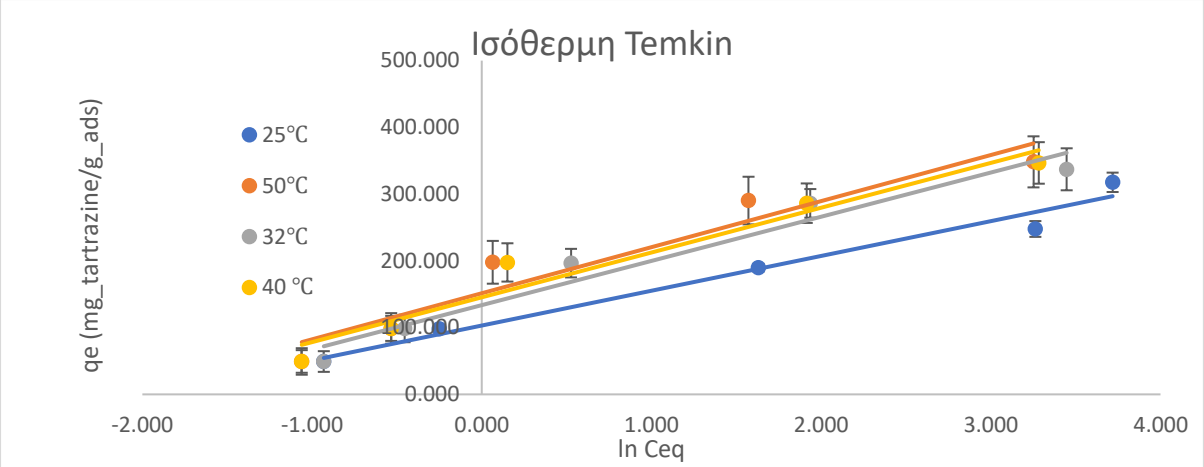
Διάγραμμα 62: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



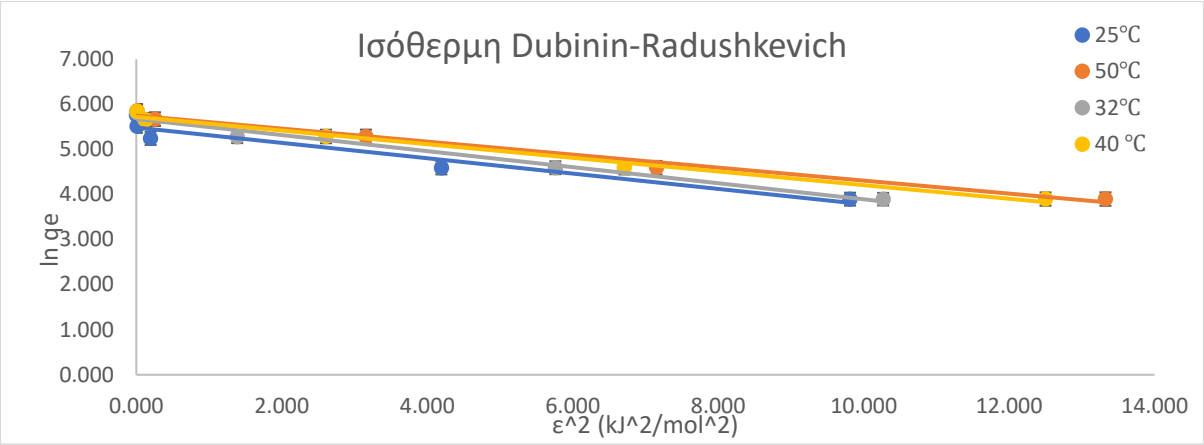
Διάγραμμα 63: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



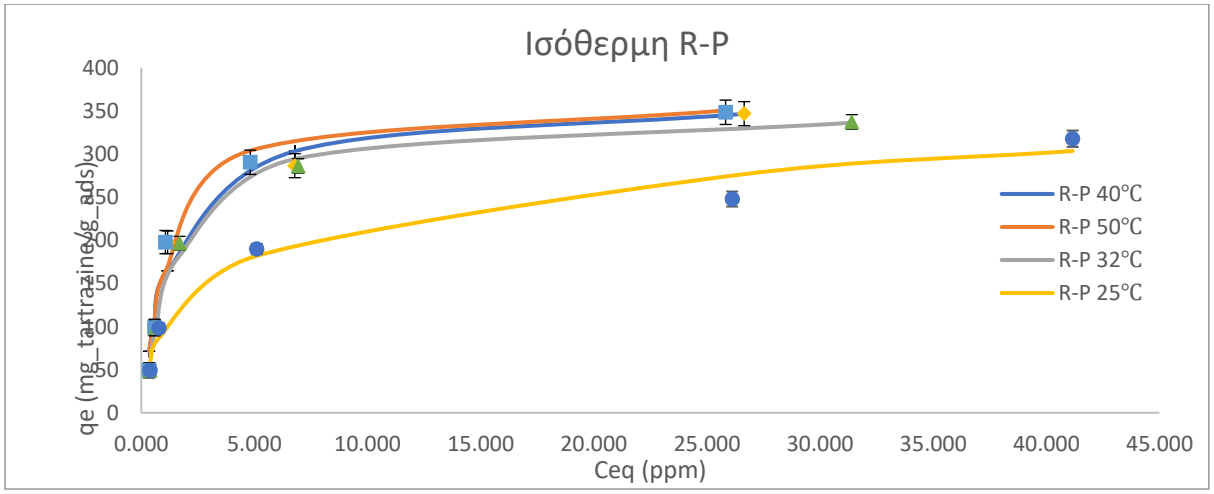
Διάγραμμα 64: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της καρμίνης από σκόνη ενεργού άνθρακα



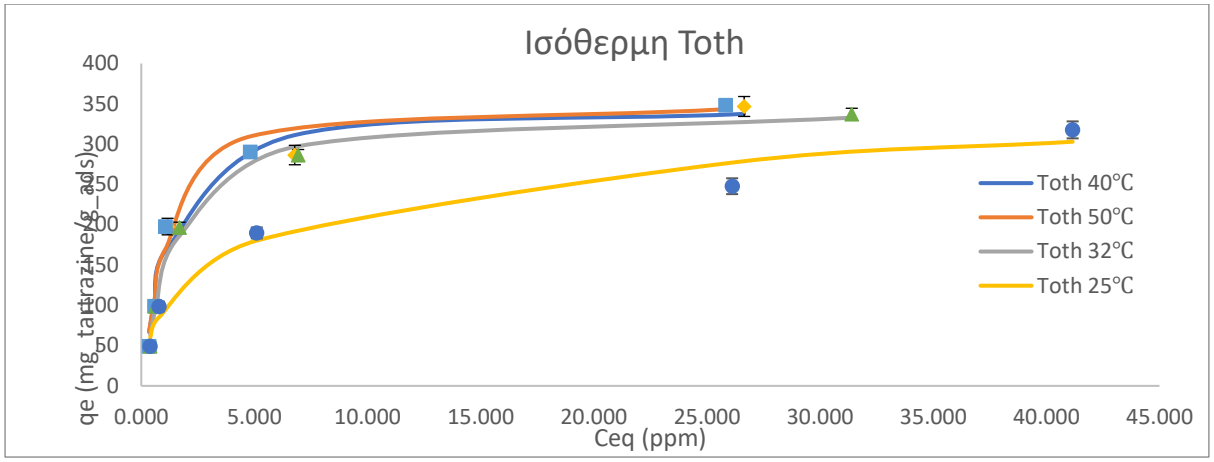
Διάγραμμα 65: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Temkin για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



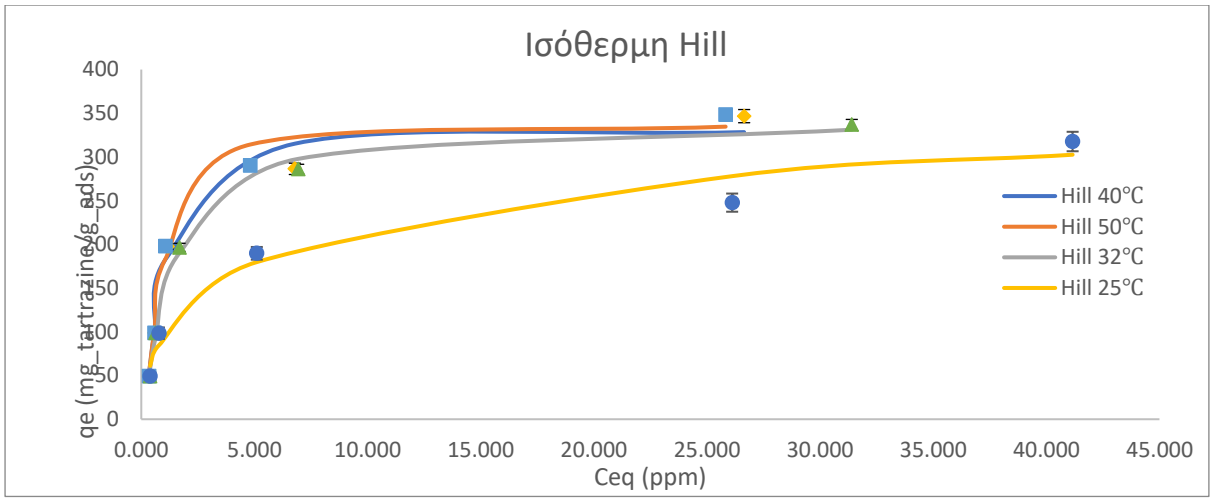
Διάγραμμα 66: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης D-R για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



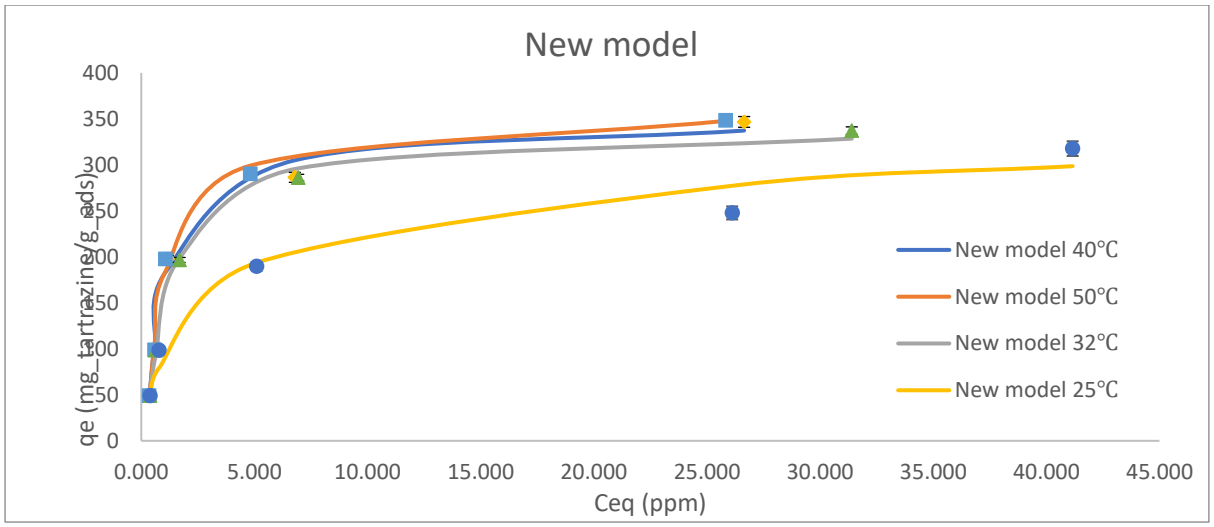
Διάγραμμα 67: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης R-P για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 68: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Toth για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 69: Μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Hill για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου



Διάγραμμα 70: Νέο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης για την περίπτωση προσρόφησης της ταρτραζίνης από κόκκους χιτοζάνης/διοξειδίου του δημητρίου