Αθήνα 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

[ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ ΕΦΗΜΕΡΙΔΑΣ ΩΣ ΜΕΣΟΥ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ]

Τσουφάκης Ευάγγελος
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μ. Λοϊζίδου

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Νοιώθω την υποχρέωση να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου σε όλα τα άτομα που με συνέδραμαν στην εκπόνησή της.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υπεύθυνη Καθηγήτρια, κ. **Μαρία Λοϊζίδου**, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για τη χρήσιμη καθοδήγηση που μου έδωσε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλονται επίσης στην υποψήφια Διδάκτορα κ. **Στέλλα Πιτσαρή** για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε κατά τον σχεδιασμό, την πραγματοποίηση των ερευνών και τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες με τους οποίους συνυπήρξαμε στο εργαστήριο καθώς και όλο το προσωπικό για το κλίμα συναδελφικότητας που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 11
1.1 Στόχοι Ερευνητικής Εργασίας. 11
1.2 Περίληψη. 11
1.3 Abstract. 12
2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ 13
2.1 Εισαγωγή. 13
2.2 Μόλυβδος. 15
2.2.1 Φυσικές και χημικές Ιδιότητες. 16
2.2.2 Χρήσεις. 16
2.2.3 Ανθρωπογενείς πηγές. 17
3. ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ 21
3.1 Ορισμός του χαρτιού. 21
3.1.1 Παραγωγή και κατανάλωση. 21
3.1.2 Πηγές ινών. 23
3.1.3 Κατηγορίες προϊόντων χαρτιού. 24
3.2 Χημική σύσταση του χαρτιού 25
3.2.1 Κυτταρίνη. 25
3.2.2 Ημικυτταρίνη. 27
3.2.3 Ξυλάνη. 27
3.2.4 Λιγνίνη. 28
3.2.5 Πρόσθετα υλικά. 30
3.3 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού. 31
3.3.1 Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας. 32
3.3.2 Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας. 35
3.3.3 Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT 36
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ 37
4.1 Εισαγωγή. 37
4.1.1 Ορισμός. 37
4.1.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση. 38
4.1.3 Διαφορές ανάμεσα στη φυσική και τη χημική προσρόφηση. 38
4.1.4 Προσροφητικά μέσα. 39
4.1.5 Κινητική του φαινομένου. 40
4.2 Μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης. 41
4.2.1 Ισόθερμη Langmuir 42
4.2.2 Ισόθερμη Freundlich. 43

4.3 Κινητικές προσρόφησης. 45
4.3.1 Τάξεις της αντίδρασης. 45
4.3.2 Πρώτη τάξη (Pseudo-first order). 46
4.3.3 Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order) 46
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 47
5.1 Ανασκόπη χρήσης λιγνινοκυτταρινούχων υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. 47
5.2 Ανασκόπηση χρήσης κιτρικού οξέος ως μέσο τροποποίησης για την χημική κατεργασία λιγνινοκυτταρινούχων υλικών. 49
5.3 Χρήση χαρτόμαζας από χαρτί εφημερίδας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. 51
5.4 Πειράματα διαλείποντος έργου. 51
5.4.1 Ορισμός συστήματος 51
5.4.2 Διαχωρισμός Φάσεων 51
5.4.3 Ανάλυση Δειγμάτων 52
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 53
6.1 Παρασκευή - Προετοιμασία προσροφητικού μέσου. 53
6.1.1 Παρασκευή φυσικά κατεργασμένης Χαρτόμαζας. 53
6.1.2 Παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας. 54
6.2 Χαρακτηρισμός προσροφητικού μέσου. 55
6.2.1 Ανάλυση SEM. 55
6.2.2 Ανάλυση XRF 58
6.3 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου από υδατικά διαλύματα, με χρήση φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας. 59
6.3.1 Εύρεση βέλτιστου pH για την απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+}. 59
6.3.2 Εύρεση βέλτιστης αναλογίας χαρτόμαζας - διαλύματος μολύβδου. 62
6.3.3 Εύρεση χρόνου ισορροπίας προσρόφησης ιόντων μολύβδου (Κινητική προσρόφησης). 65
6.3.4 Εξέταση της ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης (ισόθερμες) 68
6.4 Μελέτη αναγέννησης προσροφητικού μέσου και ανάκτηση μετάλλου. 76
6.4.1 Επιλογή Μέσου Προσρόφησης. 76
6.4.2 Εύρεση Βέλτιστου Όγκου Εκρόφησης. 79
6.4.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου στην αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. 81
6.4.4 Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης μη απομελανωμένης χαρτόμαζας και ανάκτηση μολύβδου. 84
6.5 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου από αστικά λύματα πρωτοβάθμιας καθίζησης. 88
6.5.1 Ταυτοποίηση αστικού λύματος 89

6.5.2 Επίδραση του pH στη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων του μολύβδου.....90
6.5.3 Επίδραση της ποσότητα του προσροφητικού μέσου στην απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου.....92
6.5.4 Εξέταση της ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης (ισόθερμες).....95
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 103

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Στόχοι Ερευνητικής Εργασίας.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της περιβαλλοντικής επιστήμης στον τομέα των υγρών αποβλήτων είναι η ύπαρξη των βαρέων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά λύματα.

Για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων έχουν βρει εφαρμογή πολλές μέθοδοι, αρκετές εκτός οποίως χαρακτηρίζονται από υψηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος. Παρόλα αυτά σε μεγάλους όγκους απορροής, στους οποίους οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλές, η χρήση των παραπάνω μεθόδων δεν είναι αποδοτική από τεχνοοικονομική άποψη. Συνεπώς, η αναζήτηση για νέες βιώσιμες και αποδοτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα έχει κατευθυνθεί προς την έρευνα χαμηλού κόστους ανανεώσιμων υλικών, όπως τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, τα βιολογικά και τα κυτταρινούχα υλικά.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μη απομελανωμένο χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα) ως προσροφητικό μέσο, για την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου από υδατικά διαλύματα. Το χαρτί εφημερίδας αποτελεί ένα φθηνό, σε αφθονία και ανανεώσιμο υλικό, που θεωρείται απόρριμμα μετά το πέρας της πρωταρχικής του χρήσης. Διάφορα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά παρουσιάζουν ροφητικές ιδιότητες λόγω της κυτταρινούχου δομής τους. Ένα τέτοιο υλικό είναι και το χρησιμοποιημένο χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα), το οποίο επιλέχθηκε ως ροφητικό μέσο στην παρούσα εργασία. Η χαρτόμαζα παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα λόγω της κυτταρινούχου δομής της, απομακρύνοντας ιόντα μολύβδου μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης. Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκαν οι παράμετροι της προσρόφησης, τα μοντέλα ισόθερμων του μηχανισμού και οι κινητικές του φαινομένου.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν επίσης τόσο η δυνατότητα ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας μέσω χημικής και μηχανικής κατεργασίας, όσο και η αναγέννηση αυτής ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί σε πολλαπλούς κύκλους ρόφησης - εκρόφησης. Στη μελέτη εκρόφησης των προσροφηθέντων ιόντων μολύβδου από μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα ερευνήθηκε η εκροφητική ικανότητα επιλεγμένων μέσων εκρόφησης.

1.2 Περίληψη.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η λειτουργία και η απόδοση του μηχανισμού απομάκρυνσης των ιόντων μολύβδου με χρήση μη απομελανωμένης φυσικά (ή μηχανικά) κατεργασμένης χαρτόμαζας από υδατικά διαλύματα και αστικά υγρά απόβλητα.

Διεξήχθησαν πειράματα καθορισμού των βέλτιστων συνθηκών σε υδατικά διαλύματα, όπου προέκυψαν το βέλτιστο pH στην τιμή 6, ο χρόνος ισορροπίας στις 2 ώρες καθώς και η αναλογία ποσότητας προσροφητικού μέσου ανά όγκο αρχικού διαλύματος μολύβδου σε 1g/100ml. Η εξέταση του φαινομένου της ισορροπίας του

συστήματος προσρόφησης, πραγματοποιήθηκε μέσω της μεταβολής της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου.

Ποσότητα μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας υπέστη χημική κατεργασία με κιτρικό οξύ. Μελετήθηκε η επίδραση του pH, του χρόνου επαφής και της ποσότητας της χαρτόμαζας για τις χημικά κατεργασμένες χαρτόμαζες και στη συνέχεια διεξήχθη πείραμα προσδιορισμού των ισοθέρμων, κατά το οποίο η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας παρουσίασε μέγιστη αύξηση 49% και 103% για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,5N και 1N αντίστοιχα.

Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν και για τα τρία είδη χαρτόμαζας, προσαρμόστηκαν στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich, εμφανίζοντας υψηλούς συντελεστές συσχέτισης και στις δύο περιπτώσεις.

Στην περίπτωση των αστικών υγρών αποβλήτων μελετήθηκαν η επίδραση κάθε παραμέτρου στο μηχανισμό της απομάκρυνσης των ιόντων του μολύβδου απ' τη χαρτόμαζα. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόυθηκε στην επίδραση του pH, όπου, σε εύρος 6 έως 9, το μερίδιο της προσρόφησης στον μηχανισμό της απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου ήταν μηδενικό, καθώς όλη η ποσότητα απομακρυνόταν με καθίζηση. Η επίδραση του pH στον μηχανισμό απομάκρυνσης εξετάστηκε τόσο για διηθημένο όσο και αδιήθητο αρχικό διάλυμα μολύβδου. Η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας σε εύρος pH 3 έως 6 ήταν 20-50% υψηλότερη για το αδιήθητο αρχικό διάλυμα. Συνεπώς, τα αιωρούμενα στερεά ευνοούν την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου. Για τα αστικά υγρά απόβλητα, τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων προσρόφησης προσαρμόστηκαν καλύτερα στο μοντέλο προσρόφησης του Freundlich.

Μελετήθηκε η αναγέννηση της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και η ανάκτηση του μολύβδου με χρήση HCl, HNO_3 και κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,1N, σε δέκα διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης- εκρόφησης, όπου διαπιστώθηκε μικρή μείωση στην προσροφητική ικανότητα.

1.3 Abstract.

The potential to remove lead ions from both aqueous solutions and wastewater effluents, using newspaper pulp was investigated in batch experiments. Optimal values for the influencing parameters of adsorption were selected. Experimental data were fitted in Langmuir and Freundlich equilibrium isotherm models. In the case of aqueous solutions, the correlation of the fit was very good for both models, contrary to wastewater, where Freundlich isotherm was better fitted.

A method to enhance the metal ion absorption of modified with citric acid (0,5N and 1N) newspaper pulp, was also studied. The modification led to significantly higher adsorption capacities (up to 103%).

The possibility of reusing the absorbent was investigated as well. HCl 0,1N was chosen, among other reagents, to regenerate the newspaper pulp and regain the lead ions from it. After ten adsorption - desorption regeneration cycles just a 16% and a 22% decline in the adsorption capacity of the newspaper was noted for HCl 0,1N and HNO_3 0,1N respectively.

2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Εισαγωγή.

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

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

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε ένα βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση.Τα βαρέα μέταλλα ως ιχνοστοιχεία αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα μέσα από διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις.

Σε μεγάλο ποσοστό η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς πηγές ρύπανσης από μέταλλα λόγω της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ (Πίνακας 1).[3,4]

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

Πίνακας 1: Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων

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

Η παράμετρος θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Η αύξηση της

θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ο βαθμός της οποίας εξαρτάται απο το είδος του οργανισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου.[5]

Επίσης, το pH είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμός στο έδαφος και επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στα νερά οφείλεται αρκετές φορές στις όξινες εναποθέσεις, η οποίες οδηγούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές.[6]

Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, όπως είναι φυσικό με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς, τα μίγματα μετάλλων παρουσιάζουν συνεργική δράση και ορισμένα μέταλλα μπορούν να εκτοπίσουν άλλα χρήσιμα μέταλλα για τη λειτουργία των οργανισμών.[7] Τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν καρκινογόνο δράση μέσω οξειδωτικών μηχανισμών στο κυτταρικό DNA.[8]

2.2 Μόλυβδος.

Ο μόλυβδος χημικό στοιχείο που διεθνώς συμβολίζεται με τα λατινικά γράμματα Pb, είναι ένα αρκετά μαλακό και εύκαμπτο μέταλλο, χρώματος γκρίζου-μπλε, με ειδικό βάρος 13 φορές μεγαλύτερο του νερού, που αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας μια θαμπή γκρίζα οξειδωμένη επιφάνεια.

Υπάρχει φυσικά στο φλοιό της γης, ωστόσο, σπάνια βρίσκεται στη φύση ως «αυτοφυές» μέταλλο. Συνήθως συναντάται συνδυασμένο με δύο ή περισσότερα άλλα στοιχεία διαμορφώνοντας ενώσεις μολύβδου.

Ο μεταλλικός μόλυβδος είναι ανθεκτικός στην διάβρωση. Όταν εκτίθεται στον αέρα ή το νερό, σχηματίζονται λεπτά στρώματα από ενώσεις του μολύβδου, που προστατεύουν το μέταλλο από περεταίρω επιπτώσεις. Ο μόλυβδος χαλκεύεται εύκολα και εξίσου εύκολα του δίνεται σχήμα. Ο μόλυβδος και τα κράματά του συνήθως εντοπίζονται σε σωλήνες, μπαταρίες αποθήκευσης, βαρίδια, σφαίρες και πυρομαχικά, καλύμματα καλωδίων και φύλλα που χρησιμοποιούνται για προστασία από την ραδιενέργεια. Η μεγαλύτερη χρήση για τον μόλυβδο είναι στις μπαταρίες, σε αυτοκίνητα και άλλα οχήματα.

Ενώσεις του μολύβδου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε χρώματα, βαφές και κεραμικές επιστρώσεις. Το ποσό του μολύβδου που χρησιμοποιείται σε αυτά τα προϊόντα έχει μειωθεί τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να μειωθούν οι βλαπτικές συνέπειες του μολύβδου στους ανθρώπους και στα ζώα. Γενικά η χρήση του μολύβδου περιορίζεται λόγω της βλάβης που προκαλεί στο περιβάλλον.[9,10]

Όπως προαναφέρθηκε ο στοιχειακός μόλυβδος βρίσκεται στη φύση σπάνια. Ο μόλυβδος είναι παρών σε μεταλλεύματα όπως ο γαληνίτης (PbS), ο αγγλεζίτης ($PbSO_4$), το μίνιο (Pb_3O_4), ο κερουσίτης ($PbCO_3$) και άλλα ορυκτά. Ο γαληνίτης είναι η πιο σημαντική πηγή μολύβδου.[11]

2.2.1 Φυσικές και χημικές Ιδιότητες.

Ο μόλυβδος ανήκει στην IV-A του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό βάρος 207.2, σημείο τήξης 328 ^{o}C και πυκνότητα 11.34 g/cm^3. Έχει φυσικές ιδιότητες όμοιες με αυτές των άλλων μετάλλων: έχει μεταλλική στιλπνότητα με γυαλιστερές τμημένες επιφάνειες, μεγάλη πυκνότητα, χαμηλό σημείο τήξης, είναι αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας και είναι υλικό μαλακό, ελατό και όλκιμο [9]. Ο μόλυβδος συναντάται στη φύση σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, τις II και IV. Στις περισσότερες ανόργανες ενώσεις, είναι στην οξειδωτική κατάσταση II. Τα χλωρικά και βρωμικά άλατα είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό, ενώ τα ανθρακικά και υδροξειδικά άλατα του μολύβδου είναι σχεδόν όλα αδιάλυτα.

Η χημεία του μολύβδου στα εδάφη επηρεάζεται από τρεις κύριους παράγοντες: α) την ειδική προσρόφηση σε ποικίλες στερεές φάσεις β) την καθίζηση ελάχιστα διαλυτών ή υψηλά σταθερών ενώσεων και γ) τον σχηματισμό σχετικά σταθερών συμπλόκων ή χηλικών που προκύπτουν από αλληλεπίδραση με οργανική ύλη του εδάφους. Πάνω από pH 9, ο σχηματισμός του $Pb(OH)_2$ είναι σημαντικός ενώ το $Pb(OH)^+$ είναι κυρίαρχο σε pH μεταξύ 6 και 10. Η παρουσία οξειδίων του Mn και Fe μπορεί να ασκήσει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση του Pb σε εδάφη.

Τα φωσφορικά άλατα του μολύβδου έχει δειχθεί ότι είναι μία πολύ σταθερή περιβαλλοντική μορφή του μολύβδου με χαμηλές διαλυτότητες, ένα γεγονός, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με μόλυβδο [12].

Ο μόλυβδος διαλύεται εύκολα σε αραιωμένο (1:1) νιτρικό οξύ, όπως και σε διαλύματα καυστικών αλκαλίων. Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).

Επίσης υπάρχει και η οξειδωτική κατάσταση Pb(IV), που δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Τυπική ένωση του Pb(IV) είναι το PbO_2 (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο).Ο Pb προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατά του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου άλατος που τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή.

Ο Pb(II) δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την NH_3 και τα ιόντα CN^- (χαρακτηριστική διαφορά από τα Cu(II) και Cd(II)), αντίθετα σχηματίζει αρκετά σταθερά σύμπλοκα με οξικά ιόντα, CH_3COO^-, όπως και με άλλα ανιόντα οργανικών οξέων (τρυγικών, κιτρικών, κ.λπ.), γεγονός που επιτρέπει τη διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων αλάτων του, όπως του $PbSO_4$, με πυκνό διάλυμα CH_3COONH_4.

2.2.2 Χρήσεις.

Ο μόλυβδος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στη μορφή του μετάλλου, είτε καθαρός είτε σε κράμα με άλλα μέταλλα, ή ως χημικές ενώσεις. Η εμπορική σπουδαιότητα του μολύβδου βασίζεται στην ευκολία χύτευσης, στην υψηλή πυκνότητα, στο χαμηλό σημείο τήξης, στην ευκολία χάλκευσης, στην αντοχή στα οξέα, στην ηλεκτροχημική αντίδραση με το θειικό οξύ και τη χημική σταθερότητα στον αέρα, το νερό και το έδαφος.[10]

Χρησιμοποιείται σε μονώσεις, στις μπαταρίες αυτοκινήτων στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό και σε διάφορα κράματα. Θεωρείται αξιόλογο προστατευτικό

απέναντι στη ραδιενέργεια. Επίσης χρησιμοποιείται πολύ στη βιομηχανία για την κατασκευή σωλήνων, φύλλων μολύβδου, χρωμάτων και σμάλτων. Στη βιομηχανία αυτοκινήτων χρησιμοποιείται στην κατασκευή των μπαταριών και οι αλκυλενώσεις του προστίθενται στη βενζίνη για τη μείωση των κραδασμών.

Η χρησιμοποίηση του μολύβδου σήμερα στην παρασκευή χρωμάτων έχει σημαντικά μειωθεί μετά την εμφάνιση των χρωμάτων που έχουν βάση το Latex. Το ερυθρό όμως του μολύβδου παραμένει αναντικατάστατο ειδικά ως προστατευτικό της επιφάνειας των μετάλλων από τη σκουριά. Η χρήση του μολύβδου ως πρόσθετο της βενζίνης εγκαταλείπεται προοδευτικά επειδή προκαλεί μόλυνση του περιβάλλοντος.

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, την κάλυψη καλωδίων, την κατασκευή βλημάτων, ηλεκτρικών συσσωρευτών, για την προστασία από τη ραδιενέργεια στα κέντρα πυρηνικών ερευνών. Χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ουσιών, όπως το μίνιο, το στουπέτσι κ.λ.π.

2.2.3 Ανθρωπογενείς πηγές.

Εξόρυξη μολύβδου.

Ο μόλυβδος παράγεται από μεταλλεύματα και από ανακυκλωμένα προϊόντα μολύβδου. Ο μόλυβδος συναντάται σε μια ποικιλία από ορυκτά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με κυριότερο από αυτά τον γαληνίτη. Ο γαληνίτης είναι μακράν η πιο σημαντική πηγή πρωτογενούς μολύβδου. Συνήθως συναντάται σε κοιτάσματα που σχετίζονται με άλλα ορυκτά, κυρίως με αυτά που περιέχουν ψευδάργυρο. Μεταλλεύματα με αναμεμιγμένο μόλυβδο και ψευδάργυρο υπολογίζονται στο 70% των ολικών πρωτογενών ποσοτήτων σε μόλυβδο.

Απομόνωση με τήξη (smelting) και εξευγενισμός (refining).

Η καμίνευση και ο εξευγενισμός ταξινομούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή, στη πρώτη κατηγορία παράγεται εξευγενισμένος μόλυβδος από συμπυκνώματα (πρωτογενής μόλυβδος) , ενώ στη δεύτερη κατηγορία, ο μόλυβδος ανακτάται από τα απορριπτόμενα προϊόντα μολύβδου (δευτερογενής μόλυβδος). Οι πρώτες ύλες για τον δευτερογενή μόλυβδο είναι απορριπτόμενα (νέα) προϊόντα διεργασιών που προκύπτουν κατά τη διάρκεια των βιομηχανικών διεργασιών και ανακυκλωμένα (παλαιά) απορριπτόμενα προϊόντα που προκύπτουν όταν βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν μόλυβδο απορρίπτονται.[13]

Η παγκόσμια παραγωγή με εξόρυξη μολύβδου το 2007 αυξήθηκε κατά 120000 t, ή περίπου 3%, από το 2006, σε 3.77 Mt.

Η παγκόσμια παραγωγή εξευγενισμένου μολύβδου αυξήθηκε σχεδόν 5%, σε 8.28 Mt, το 2007, από 7.89 Mt το 2006. Σύμφωνα με στατιστικές που δημοσιεύτηκαν από το ILZSG (International Lead and Zinc Study Group), η δευτερογενής (ανακυκλωμένη) παραγωγή μολύβδου αντιπροσωπεύει περίπου το 54% της ολικής παραγωγής εξευγενισμένου μολύβδου, παγκοσμίως το 2007.[14]

Συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον.

Αναλύσεις των υπόγειων υδάτων έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ποικίλουν από 1 έως 60 μg/l. Τα περισσότερα δεδομένα αφορούν νερό το οποίο έχει διηθηθεί για να απομακρυνθεί η σωματιδιακή ύλη [13]. Στις Ηνωμένες Πολιτείες τα επίπεδα του μολύβδου στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, τυπικά κυμαίνονται μεταξύ 5 και 30 μg/l.

Με την μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών του μολύβδου από τότε που καθιερώθηκε περιβαλλοντική νομοθεσία που απαγορεύει την χρήση του στα καύσιμα, το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται πλέον στο νερό για την περιεκτικότητά του σε μόλυβδο.

Ο μόλυβδος είναι παρών στο νερό της βρύσης, μέχρι ενός σημείου, ως αποτέλεσμα της διάλυσής του από φυσικές πηγές αλλά κατά κύριο λόγο από τις υδραυλικές εγκαταστάσεις των οικιών στις οποίες οι σωλήνες, τα μέσα συγκόλλησης, τα εξαρτήματα και οι συνδέσεις στα σπίτια περιέχουν μόλυβδο. Οι σωλήνες από PVC, επίσης περιέχουν ενώσεις του μολύβδου που μπορούν να φύγουν από αυτούς και να έχουν ως αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό. Η ποσότητα του μολύβδου της υδραυλικής εγκατάστασης που διαλύεται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το επίπεδο του μολύβδου στο πόσιμο νερό μπορεί να μειωθεί με μέτρα ελέγχου της διάβρωσης, όπως η πρόσθεση άσβεστου και η ρύθμιση του pH στο σύστημα διανομής από μικρότερο του 7 σε 8 - 9.

Σε περιοχές που δέχονται όξινη βροχή, η οξύτητα του πόσιμου νερού μπορεί να αυξηθεί. Αυτό αυξάνει τη διαβρωτικότητα του νερού, που μπορεί με τη σειρά της να συμβάλει στην απελευθέρωση του μολύβδου από τα υδραυλικά συστήματα, ιδιαίτερα αυτά που είναι παλαιά.[15]

Επίδραση στους ανθρώπους.

Ο κύριος κίνδυνος από τον μόλυβδο είναι η τοξικότητά του. Ο κατ' εξοχήν κίνδυνος στη βιομηχανία προέρχεται από την εισπνοή σκόνης ή καπνού του μετάλλου. Η κατάποση του μετάλλου δεν αποτελεί μεγάλο κίνδυνο στο περιβάλλον της βιομηχανίας όσο στο γενικότερο αστικό περιβάλλον. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου απορροφώνται από το δέρμα.

Ο μόλυβδος εφόσον εκτεθεί στην φύση και έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε νεφρά, συκώτι, αίμα, δερματίτιδες - αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες - μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογενέσεις. Για αυτό τα υλικά τα οποία περιέχουν μόλυβδο, όπως οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, επιβάλλεται να ανακυκλώνονται.

Η δηλητηρίαση από μόλυβδο, γνωστή και ως μολυβδίαση, ήταν πάντοτε η περισσότερο ενδιαφέρουσα από τις επαγγελματικές ασθένειες. Η συστηματική πρόληψη, όμως, από ιατρικής και τεχνικής πλευράς συνετέλεσε ώστε να μειωθούν οι περιπτώσεις δηλητηριάσεως.

Κατά την τελευταία δεκαετία πάντως έγινε εμφανές ότι νευροφυσιολογικές δυσλειτουργίες, μειωμένη ταχύτητα αγωγής των περιφερικών νεύρων, ακόμη παρατηρούνται σε βαθμούς έκθεσης που μέχρι τώρα εθεωρούντο παραδεκτοί. Επίσης, οι πιθανές επιπτώσεις στα έμβρυα εγκύων γυναικών οδήγησε στην έκδοση χωριστών οδηγιών για την έκθεση των γυναικών κατά την παραγωγική τους (γόνιμη) ηλικία.

Μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες τοξικές επιδράσεις του μολύβδου είναι εκείνη που αφορά τον σχηματισμό της αίμης. Ο μόλυβδος επεμβαίνει σε δύο ένζυμα στη βιοσύνθεση της αίμης, της δεϋδράσης του δ-αμινολεβουλινικού οξέος και της σιδηροτσελατάσης (πρωτοαιμική σιδηρολυάση κωδ. 4.99.11). Για τον λόγο αυτό το αιμοποιητικό σύστημα θεωρήθηκε ανέκαθεν ως κριτικό όργανο στη δηλητηρίαση από μόλυβδο.

Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊνικά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊνικών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί επαρκώς για τον άνθρωπο.

Διαλυτοποίηση Μολύβδου.

Ο μόλυβδος προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατα του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου άλατος που τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή. Ο $Pb(NO_3)_2$ είναι διαλυτός στο νερό, αλλά επειδή είναι ένα από τα λιγότερο διαλυτά νιτρικά άλατα δεν διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ και για το λόγο αυτό ο Pb διαλύεται ευκολότερα σε αραιό HNO_3:

$$3Pb + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Pb^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Ωστόσο, δεν προσβάλλεται από το αραιό υδροχλωρικό οξύ, λόγω του δυσδιάλυτου $PbCl_2$, ενώ το πυκνόθερμό HCl διαλυτοποιεί τον Pb επειδή σχηματίζεται διαλυτό χλωριοσύμπλοκο:

$$Pb + 3HCl \longrightarrow H[PbCl_3] + H_2 \uparrow$$

Επιπλέον, ο μόλυβδος διαλύεται και σε πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση υδρογόνου σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, όπως $[Pb(OH)_4]^{2-}$ και $[Pb(OH)_3]^-$, που βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):

$$Pb + OH^- + 2H_2O \longrightarrow [Pb(OH)_3]^- + H_2 \uparrow$$

$$[Pb(OH)_3]^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

Ωστόσο, τα ιόντα Pb^{2+} δεν υδρολύονται εύκολα και τα διαλύματά τους παραμένουν διαυγή κατά την αραίωση, ωστόσο είναι απαραίτητη η οξίνιση των διαλυμάτων τους για να περιοριστεί η έστω και σε μικρό βαθμό υδρόλυσή τους. Σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζεται δυσδιάλυτο $Pb(OH)_2$, το οποίο, ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται σε περίσσεια βάσης σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, που βρίσκονται σε ισορροπία με τις αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):[15]

$$Pb^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2$$
$$Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_3]^-$$
$$[Pb(OH)_3]^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

3. ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ

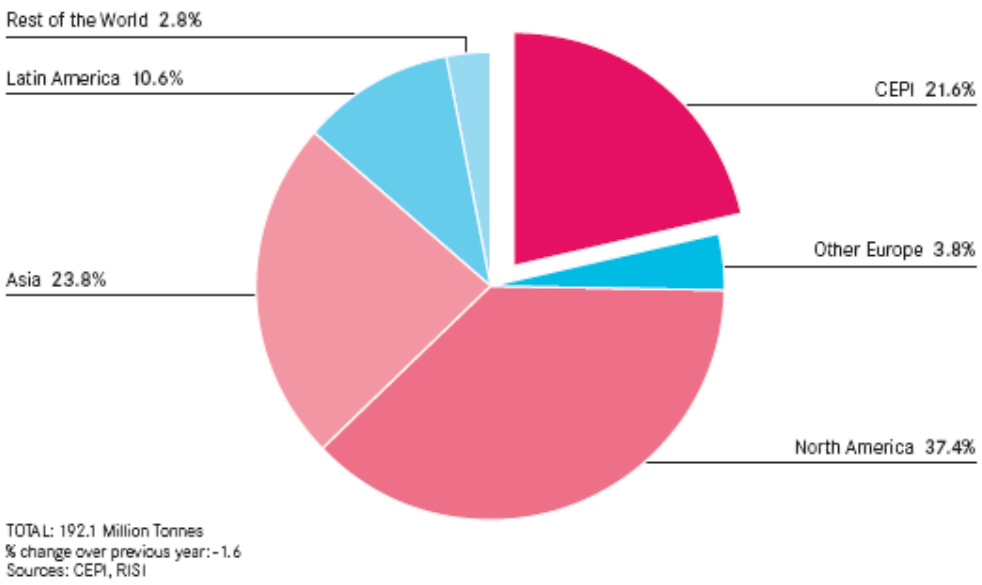
3.1 Ορισμός του χαρτιού.

Το χαρτί χρησιμοποιείται σαν μέσο γραφής και εκτύπωσης αλλά και σαν υλικό συσκευασίας. Λόγω του γεγονότος ότι το χαρτί που παράγεται με μια και μόνο αλληλουχία διεργασιών χρησιμοποιείται και για μια ποικιλία σκοπών όπως για παράδειγμα χαρτοπετσέτες, χαρτόνια, διηθητικό χαρτί, χειρουργικός εξοπλισμός, κρίνεται αναγκαίο να δοθεί ένας γενικότερος ορισμός. Έτσι το χαρτί ορίζεται βάσει της μεθόδου παραγωγής του. Είναι ένα φύλλο υλικού το οποίο αποτελείται από ένα δίκτυο φυσικών κυτταρινικών ινών οι οποίες προέρχονται από ένα υδατικό αιώρημα. Το προϊόν που λαμβάνεται είναι ένα δίκτυο αλληλοσυνδεόμενων ινών που αποτελείται από διαδοχικά επίπεδα συνολικού πάχους 30-300 μm. Το πλάτος κάθε ίνας κυμαίνεται από 10 έως 50 μm και ένα φύλλο χαρτιού γραφής πάχους 100 μm αναμένεται να έχει πάχος 5 με 10 ίνες.[17]

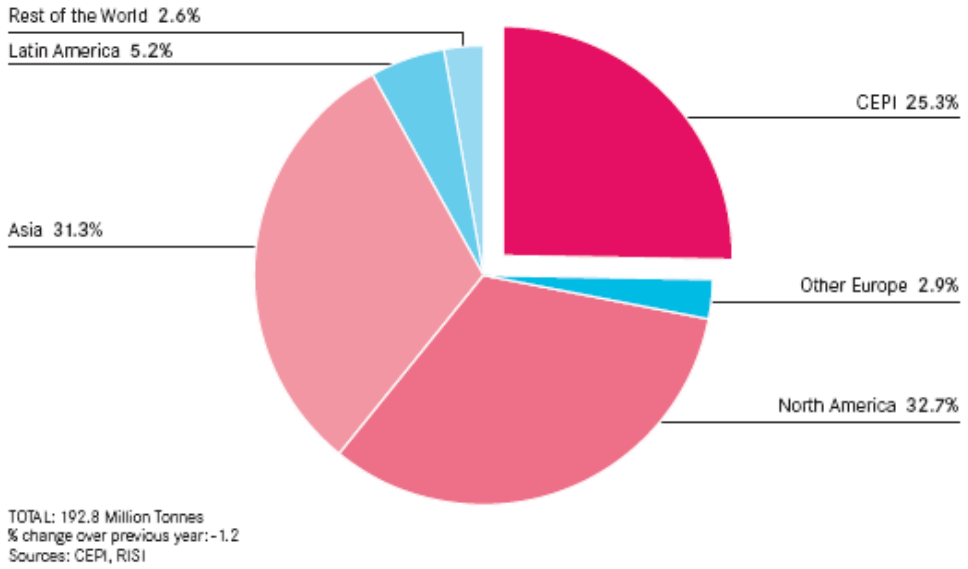
3.1.1 Παραγωγή και κατανάλωση.

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή χαρτιού είναι περίπου 250 εκατομμύρια τόνοι και περισσότερη από τη μισή ποσότητα παράγεται στις Η.Π.Α. και στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Μόλις 1,2 εκατομμύρια τόνοι παράγονται στην Αφρική. Οι ποσότητες αυτές καταναλώνονται σχεδόν εξ ολοκλήρου στον ανεπτυγμένο κόσμο και η κατά κεφαλήν κατανάλωση χαρτιού και προϊόντων χαρτονιού ποικίλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή.[17]

Στα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζεται η ετήσια παραγωγή και ετήσια κατανάλωση χαρτοπολτού αντίστοιχα, ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. Τα στοιχεία έχουν ληφθεί από την CEPI (Confederation of European Paper Industry). Όπως παρατηρείται και στο σχήμα 3.1 το μεγαλύτερο μέρος της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από τη Β. Αμερική και ακολουθούν η Ασία και τα κράτη που απαρτίζουν τη CEPI. Αντίστοιχα στο σχήμα 3.2 παρατηρείται ότι οι χώρες που παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες χαρτιού είναι και οι κύριοι καταναλωτές αυτού.[18]



Σχήμα 1: Ετήσια παραγωγή χαρτοπολτού ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. [18]



Σχήμα 2: Ετήσια κατανάλωση χαρτοπολτού ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2008. [18]

Εκτός από τις ίνες οι οποίες λαμβάνονται απευθείας από τα φυτά με χημική ή μηχανική επεξεργασία, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και οι ανακυκλωμένες ίνες για την παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού.[17]

Οι ανακυκλωμένες ίνες αποτελούν το ένα τρίτο της ακατέργαστης ύλης και η χρήση τους αυξάνεται σταθερά τα τελευταία χρόνια, αφού στην Ευρώπη η παραγωγή

παρθένου χαρτιού παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Οι ποσότητες χρήσης ανακυκλωμένων ινών διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Στην Ευρώπη, όπου υπάρχει έλλειψη ινών, οι ανακυκλώσιμες ίνες αποτελούν τη μισή ακατέργαστη ποσότητα από την οποία παρασκευάζεται το χαρτί ενώ στη Β. Αμερική και τον Καναδά, όπου υπάρχει αφθονία, τα επίπεδα ανακύκλωσης είναι πολύ χαμηλότερα. Οι ανακυκλωμένες ίνες δεν εμφανίζουν την ίδια κατανομή στα προϊόντα αφού για παράδειγμα κάποιοι τύποι χαρτονιού χρησιμοποιούν 100% ανακυκλωμένο υλικό ενώ άλλα είδη χαρτιού όπως το χαρτί γραφής δεν χρησιμοποιούν καθόλου.[18]

3.1.2 Πηγές ινών.

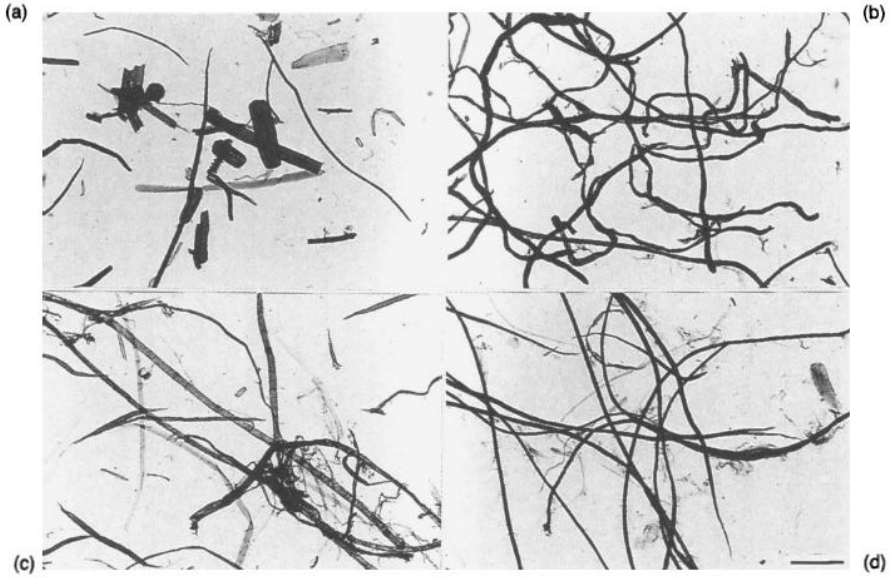
Αν και η ποσότητα των ανακυκλωμένων ινών αυξάνει, υπάρχει αβεβαιότητα για το κατά πόσο αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν πλήρως. Οι περισσότερες νεοεισαχθείσες ίνες είναι πιθανό να συνεχίζουν να προέρχονται από ξύλο αν και οι ετήσιες καλλιέργειες αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο.[17]

Σχεδόν το 30% του εδάφους της Γης καλύπτεται από δάση και σχεδόν το μισό από αυτό βρίσκεται υπό εμπορική εκμετάλλευση. Πάνω από 80% του ξύλου βιομηχανικής χρήσεως προέρχεται από τη Β. Αμερική, την Ευρώπη και την πρώην Σοβιετική Ένωση. Σχεδόν τα δύο τρίτα του ξύλου είναι πριονισμένο ή αποφλοιωμένο. Το χαρτί προέρχεται κυρίως από κορμούς, οι οποίοι είναι συνήθως ακατάλληλοι για πριόνισμα ή αποφλοίωση.[17]

Για την παραγωγή του χαρτιού χρησιμοποιούνται σκληρά ή μαλακά ξύλα τα οποία έχουν διαφορετική χημική σύσταση και μορφολογία ινών άρα προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο χαρτί. Οι ίνες των μαλακών ξύλων είναι μεγαλύτερες σε μήκος και ισχυρότερες από αυτές των σκληρών ξύλων και από αυτές προέρχεται ο κύριος όγκος από τον οποίο παρασκευάζεται το χαρτί παγκοσμίως. Ωστόσο, κατά την παρασκευή του χαρτιού, τα σκληρά ξύλα δημιουργούν μακροσκοπικές νιφάδες ή μπλεγμένες ίνες. Έτσι το προϊόν είναι ένα φύλλο με σχετικά ανομοιογενή κατανομή μάζας με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χαμηλότερη ποιότητα στην εμφάνιση του. Για το λόγο αυτό συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται μίγματα σκληρού και μαλακού χαρτιού προκειμένου να επιτευχθεί ο βέλτιστος συνδυασμός μεταξύ αντοχής και εμφάνισης.[17]

Οι μη ξυλώδεις ίνες, αν και το ποσοστό χρησιμοποιήσεώς τους είναι μικρό σε σύγκριση με αυτό των ξυλωδών , έχουν εξαιρετική σημασία σε όλο τον ανεπτυγμένο κόσμο όπου η χρήση των εγχώριων ακατέργαστων πρώτων υλών μπορεί να μειώσει αισθητά το κόστος εισαγωγής ξυλοπολτού. Οι κύριες πηγές των ινών αυτών είναι το μπαμπού, το λινάρι, το καννάβι και το βαμβάκι καθώς και τα διάφορα άχυρα των αγρωστωδών όπως του σιταριού του ρυζιού και του κριθαριού. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών έναντι του ξύλου είναι ότι έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε περιοχές όπου δεν μπορούν να αναπτυχθούν δέντρα ή σε εδάφη κακής ποιότητας ή με χαμηλή βροχόπτωση. Γενικά, η ετήσια παραγωγή των εγχώριων προϊόντων σε αυτές τις περιοχές είναι μεγαλύτερη από αυτή του ξύλου. Γι παράδειγμα, το άχυρο παράγεται σε ποσότητες της τάξεως των 20 τόνων ανά εκτάριο (10.000 m^2), ποσότητα πολύ μεγαλύτερη από την ετήσια ανάπτυξη των περισσότερων ειδών δέντρων. Επιπλέον, τα μη ξυλώδη φυτά μπορούν να θεριστούν σχετικά σύντομα-συνήθως ένα ή δύο χρόνια μετά τη φύτευσή τους- ενώ τα δέντρα χρειάζονται δέκα με είκοσι χρόνια προκειμένου να ωριμάσουν επαρκώς.[17]

Οι ιδιότητες που προσδίδουν στο χαρτί όλες αυτές οι ίνες διαφέρουν μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με τις ιδιότητες του ξύλου. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη διαφορετική μορφολογία και σε κάποιο βαθμό και στη διαφορετική χημεία των κυτταρικών ινών. Στην παρακάτω φωτομικρογραφία (Σχήμα 3) συγκρίνονται οι διάφοροι τύποι μη ξυλωδών ινών.[17]



Σχήμα 3: Φωτομικρογραφία απεικόνισης μορφολογικών διαφορών των μη ξυλωδών ινών. α) άχυρου, β) βαμβακιού, γ) λιναριού, δ) κανναβιού [17]

3.1.3 Κατηγορίες προϊόντων χαρτιού.

Το 40% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής χρησιμοποιείται για επικοινωνιακούς σκοπούς και πάνω από 50% για συσκευασία αλλά και ως απορροφητικό χαρτί (tissue). Η υπόλοιπη ποσότητα χρησιμοποιείται σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπως διηθητικά μέσα, σακουλάκια τσαγιού, ως μονωτικό υλικό σε μετασχηματιστές κ.ά.[17]

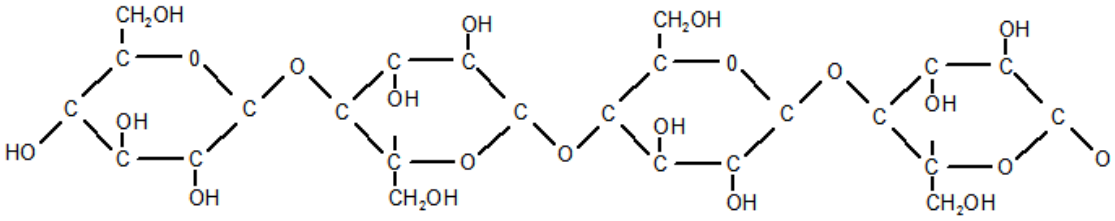
Το χαρτί ταξινομείται σε κατηγορίες ανάλογα με το βάρος του. Το απορροφητικό χαρτί ζυγίζει συνήθως 10-40 g/m^2, το χαρτί εφημερίδας 40-50 g/m^2, το χαρτί γραφής και εκτύπωσης γύρω στα 60-90 g/m^2 και τα χαρτόνια πάνω από 100 g/m^2. Λόγω της ανάγκης επίτευξης συγκεκριμένων χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος όπως για παράδειγμα απορροφητικότητα και αντοχή, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση ως προς τη χημεία αλλά και τη μέθοδο παραγωγής της κάθε κατηγορίας χαρτιού.[17]

3.2 Χημική σύσταση του χαρτιού

3.2.1 Κυτταρίνη.

Η κυτταρίνη αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό των πολυσακχαριτών των κυτταρικών τοιχωμάτων και ονομάστηκε έτσι από τον Anselme Payen (19^{ος} αιώνας) που τον όρισε σαν τον πολυσακχαρίτη που αποτελούσε στοιχειώδη και ομοιόμορφο συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων και έτσι τον ονόμασε cellulose (cell = κύτταρο).

Η κυτταρίνη (εικόνα 1) είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο $[C_6H_{10}O_5]_ν$ και ανήκει στην κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών [19,20,21,22,23]. Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από ν μόρια β-D-γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ που συνδέονται μεταξύ τους με 1→4 β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση ν-1 μορίων νερού. Στην κατεύθυνση της αλυσίδας, η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα μόριο κελλοβιόζης (2 μόρια γλυκόζης, μήκος 1,03 nm). Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης έχει ένα εύρος από 70000 έως 15000 μονάδες γλυκόζης. Τα μόρια της γλυκόζης στην αλυσίδα της κυτταρίνης, όπως έχει δειχθεί από μελέτες NMR (Nuclear Magnetic Resonance) και XRD (X-Ray Diffraction), βρίσκονται σε διαμόρφωση 4C1 ανακλίντρου, με τα υδροξύλια να κατέχουν ισημερινές και τα υδρογόνα αξονικές θέσεις.[22]



Εικόνα 1: Μακρομόριο κυτταρίνης

Η διαμόρφωση της ραχοκοκαλιάς της κυτταρίνης είναι κεκαμμένη και καθορίζεται από τις γωνίες και τα μήκη των δεσμών της γέφυρας οξυγόνου του γλυκοζιτικού δεσμού. Η διαμόρφωση του C-6 (στην ομάδα CH_2OH) θεωρείται σήμερα ότι είναι t – g (trans-gauche).[22,23,24]

Η ύπαρξη ενδομοριακών δεσμών Η μεταξύ των O-3-H και O-5 και μεταξύ των O-6 και O-2-H δύο διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκοπυρανόζης στο μακρομόριο της φυσικής κρυσταλλικής κυτταρίνης έχει διαπιστωθεί από δεδομένα XRD, NMR και IR (Infra Red Spectroscopy) και θεωρείται καθοριστική για την διαμόρφωση της αλυσίδας της, που μπορεί προσεγγιστικά να παρασταθεί με μια 1,2 έλικα [24,26]. Οι δεσμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για την ακαμψία της αλυσίδας και σταθεροποιούν τη διαμόρφωση της κρυσταλλικής κυτταρίνης.

Οι αλυσίδες της κυτταρίνης, λόγω της χημικής τους σύστασης και της διαμόρφωσής τους, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματώνονται, δημιουργώντας περιοχές

υψηλής τάξης. Η μοριακή βάση της τάσης αυτής είναι το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τόσο των ενδομοριακών όσο και των διαμοριακών. Οι αλυσίδες δημιουργούν ένα επίπεδο (a-b κρυσταλλογραφικό επίπεδο), όπου συγκρατούνται μαζί με δεσμούς υδρογόνου από το O-3 της μιας αλυσίδας στο O-6-H της άλλης (Εικόνα 1). Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου στην κυτταρίνη I ανάμεσα στα επίπεδα, μόνο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals στην κατεύθυνση του c-άξονα.[22,23,26,27]

Οι υδρογονικοί δεσμοί διευθετούν τις αλυσίδες της κυτταρίνης σε παράλληλη επίπεδη διάταξη (Σχήμα 4.3) προκαλώντας ταυτόχρονα και το σχηματισμό υδρογονικών δεσμών μεταξύ των παράλληλων επιπέδων κυτταρίνης, δημιουργώντας έτσι συμπαγείς και δύσκολα αποικοδομήσιμες, κρυσταλλικές περιοχές..

Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης (μοντέλο θυσανωτού ινιδίου, fringed fibril model, εικόνα 2.[22,28]

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες) περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές χαμηλής κρυσταλλικότητας (άμορφες περιοχές, Emsley et al, 1994).[29]

Εικόνα 2: Μοντέλο Θυσανωτού Ινιδίου.

Στα σημεία εκείνα που ο παραλληλισμός των μακρομορίων της κυτταρίνης είναι μεγάλος σχηματίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές. Οι υπόλοιπες περιοχές χαρακτηρίζονται ως άμορφες. Όπως συμπεραίνεται από φάσματα στερεάς κατάστασης ^{13}C NMR, στις άμορφες περιοχές υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις από την ελικοειδή δομή των αλυσίδων της κυτταρίνης λόγω της ολικής θραύσης των διαμοριακών και της μερικής θραύσης των ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου. Η ευκινησία των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές χαρίζει ευκαμψία στο χαρτί, ενώ η σταθεροποίηση των αλυσίδων στις κρυσταλλικές προσφέρει στην αντοχή και την ελαστικότητα (Whitmore et al.1994). Οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή, επειδή οι κρυσταλλικές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές [23,31,32]. Το σχετικό ποσοστό του πολυμερούς στις περιοχές υψηλής τάξης ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας και υπολογίζεται συνήθως με WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering), XRD (Segal et al. 1959) ή τελευταία από το φάσμα CPMAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) στερεάς κατάστασης NMR του ^{13}C. Οι κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης έχουν ένα βαθμό κρυσταλλικότητας περίπου 70% (ποσοστό βάρους ή όγκου κρυσταλλικών περιοχών

σε σχέση με το σύνολο του πολυμερούς το οποίο περιέχει και άμορφες περιοχές). Οι άμορφες περιοχές είναι πολύ υγροσκοπικές. Τέλος, η κυτταρίνη διογκώνεται απεριόριστα και διαλύεται πλήρως από θεϊκό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και φωσφορικό οξύ.[32,33]

3.2.2 Ημικυτταρίνη.

Ο όρος «ημικυτταρίνη» είναι λανθασμένος, αφού υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ημικυτταρινών. Μπορούμε να τις ορίσουμε σαν το μίγμα συμπολυμερών ουσιών που μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία τους στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη.

Το ποσοστό τους στα φυτικά είδη ποικίλλει εξαιρετικά (17 -42%) ωστόσο σε ξύλο πλατυφύλλων υπάρχουν κατά κανόνα περίπου 30% περισσότερες ημικυτταρίνες απ' ότι σε ξύλο κωνοφόρων. Είναι άμορφες (όχι κρυσταλλικές), έχουν χαμηλό βαθμό πολυμερισμού (150-300), είναι έντονα υγροσκοπικές και παρουσιάζουν υψηλή χημική δραστικότητα.

Πιο αναλυτικά, η ημικυτταρίνη είναι ένα πλέγμα διασταυρωμένων φυτικών μη-κυτταρινικών πολυσακχαριτών, οι οποίοι αποτελούνται από πεντόζες όπως D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-φουκόζη, από εξόζες όπως D-μαννόζη, D-γλυκόζη, D-γαλακτόζη και ουρονικά οξέα όπως D-γλυκουρονικό οξύ, D-4-O-μεθυλ-γλυκουρονικό οξύ και D-γαλακτουρονικό οξύ. Η κατηγοριοποίηση των ημικυτταρινών συνήθως γίνεται με βάση το κυριότερο μονομερές σάκχαρο. Έτσι οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε γλυκάνες, μαννάνες, αραβινάνες, γαλακτάνες και ξυλάνες. Στη φύση, οι ημικυτταρίνες σπάνια αποτελούνται από ένα μόνο τύπο μονοσακχαρίτη. Συνήθως έχουν μια πολύπλοκη δομή που περιλαμβάνει πάνω από ένα τύπο πολυσακχαριτών όπως η γλυκουρονοξυλάνη (ξυλόζη και ουρονικό οξύ), η αραβινογλυκουρονοξυλάνη (αραβινόζη, ξυλόζη και ουρονικό οξύ), η γλυκομαννάνη (ετεροπολυμερές αραβινόζης και γαλακτόζης), η ξυλογλυκάνη (ετεροπολυμερές ξυλόζης και γλυκόζης) και η γαλακτογλυκομαννάνη (ετεροπολυμερές γαλακτόζης, γλυκόζης και μαννόζης).

Η ξυλάνη αποτελεί το κυριότερο συστατικό της ημικυτταρίνης και αποτελεί το δεύτερο πιο άφθονο πολυσακχαρίτη στη φύση μετά την κυτταρίνη. Περίπου το ένα τρίτο της ανανεώσιμης πηγής άνθρακα στον πλανήτη βρίσκεται στη μορφή της ξυλάνης. [33]

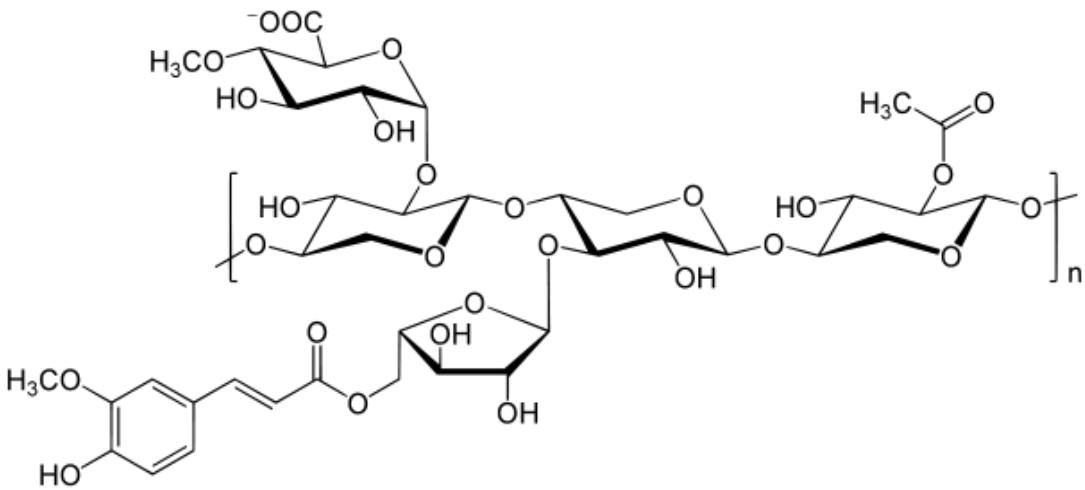
3.2.3 Ξυλάνη.

Η ξυλάνη βρίσκεται στα ξύλα των φυλλοβόλων δέντρων (αγγειόσπερμα), σε μεγάλη περιεκτικότητα (15 με 30% του συνολικού ξηρού βάρους τους), στα ξύλα των κωνοφόρων (γυμνόσπερμα) σε μικρότερη περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 7 έως 12% του ξηρού βάρους τους και στα μονοετή φυτά με περιεκτικότητες που φτάνουν το 30%. Εντοπίζεται κυρίως στην ενδιάμεση περιοχή ανάμεσα στην κυτταρίνη και τη λιγνίνη των δευτεροταγών κυτταρικών τοιχωμάτων τους, αν και περιέχεται και στα πρωτοταγή κυτταρικά τους τοιχώματα, κυρίως στα μονοκοτυλήδονα.

Ανεξάρτητα από το είδος του κυτταρικού τοιχώματος στο οποίο βρίσκεται, η ξυλάνη αλληλεπιδρά με τα άλλα δομικά συστατικά του και συγκεκριμένα με μικροϊνίδια

κυτταρίνης, πρωτεϊνες, πηκτινικούς πολυσακχαρινες, με άλλα μη κυτταρινικά πολυμερή και τις περισσότερες φορές με λιγνίνη. Συνήθως συνδέεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με τη λιγνίνη μέσω φαινολικών οξέων και με μη ομοιπολικούς δεσμούς (δεσμούς υδρογόνου) με τους άλλους πολυσακχαρίτες. Οι ξυλάνες ουσιαστικά λειτουργούν ως συνδετικός ιστός ανάμεσα στην κυτταρίνη και τη λιγνίνη ώστε να εξασφαλιστεί η συνεκτικότητα και η ακεραιότητα των κυτταρικών τοιχωμάτων.

Η ξυλάνη αποτελείται από μια κεντρική αλυσίδα μορίων D-ξυλοπυρανόζης ενωμένων μεταξύ τους με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η δομή της ξυλάνης έχει εξαιρετική ποικιλομορφία και εξαρτάται από την πηγή προέλευσής της. Η δομή της μπορεί να είναι από μια απλή, σχεδόν γραμμική, μη υποκατεστημένη αλυσίδα, όπως σε μερικά ποώδη φυτά, μέχρι ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα ετεροπολυσακχαριτών με πολύ υψηλό βαθμό διακλαδώσεων, όπως αυτή που περιέχεται στους σπόρους των δημητριακών. Στην Εικόνα 3, παρουσιάζεται σχηματικά η δομή της φυτικής ξυλάνης, στην οποία φαίνονται τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά της. Οι σακχαρικοί υποκαταστάτες συνδέονται με τον κύριο κορμό της ξυλάνης, μέσω γλυκοζιτικών δεσμών, στους άνθρακες 2 και 3 των ξυλοπυρανοζών της. Η κύρια αλυσίδα συνήθως είναι υποκατεστημένη σε ποικίλο βαθμό από μονάδες μορίων 4-O-μεθυλ-D-γλυκουρονικού οξέος, D-γλυκουρονικού οξέος, ή L-αραβινοφουρανόζης που σε μερικές περιπτώσεις είναι εστεροποιημένες με ομάδες οξικού οξέος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υποκατεστημένες μονάδες L-αραβινοφουρανοζών μπορεί να είναι εστεροποιημένες με κινναμικά (φαινολικά) οξέα. Το φερουλικό και το π-κουμαρικό οξύ συνδέονται μέσω εστερικών δεσμών στον άνθρακα C(O)-5 της αραβινόζης.[33]



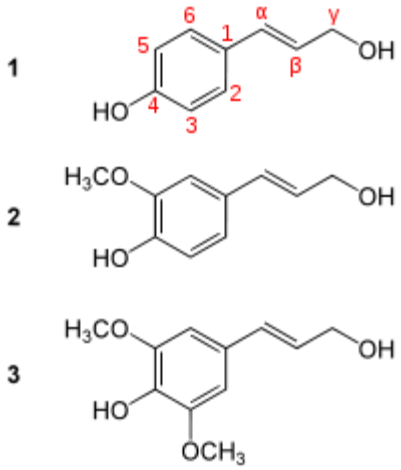
Εικόνα 3: Δομή της Ξυλάνης

3.2.4 Λιγνίνη.

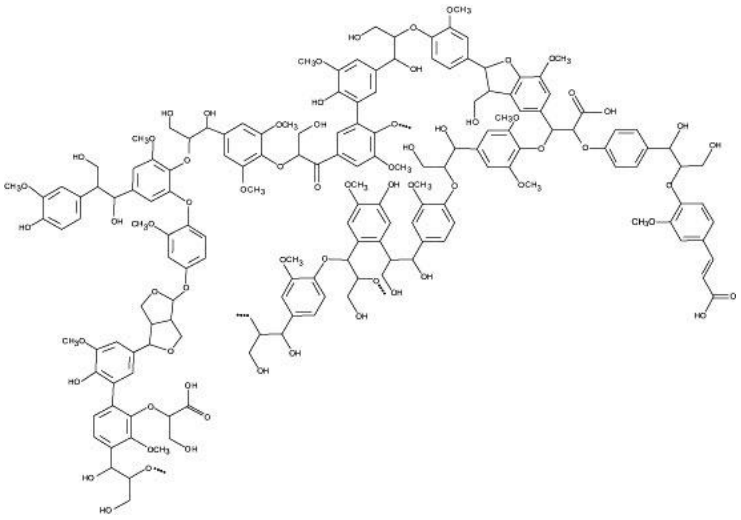
Η Λιγνίνη είναι ένα από τα σπουδαιότερα και πιο άφθονα συστατικά της φυτικής βιομάζας. Η παρουσία της στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη. Δεν βρίσκεται όμως σ' όλα τα φυτικά είδη (π.χ βρύα, λειχήνες, φύκη).

Το ποσοστό της στα είδη ξύλου ποικίλλει (17-35%), ωστόσο, σε ξύλο κωνοφόρων υπάρχει κατά κανόνα περίπου 20-30% περισσότερη λιγνίνη απ' ότι σε ξύλο πλατυφύλλων.

Είναι άμορφη και έχει πολύ υψηλό βαθμό πολυμερισμού (100.000 – 300.000). Είναι πολύπλοκο τρισδιάστατο πολυμερές με βασική δομική μονάδα το φαινυλοπροπάνιο. Στη λιγνίνη υπάρχουν τρία διαφορετικά φαινυλοπροπάνια και αυτό κάνει τη χημική διαφορά μεταξύ κωνοφόρων και πλατυφύλλων (Εικόνα 4). Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι έντονα υδρόφοβη ουσία αδιάλυτη στο νερό. Η λιγνίνη στα κωνοφόρα έχει 2 έως 5 φορές μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού απ' ότι στα πλατύφυλλα. Οι δεσμοί στη λιγνίνη είναι αιθερικοί δεσμοί καθώς και δεσμοί άνθρακα – άνθρακα (Εικόνα 5). Η λιγνίνη ενώνεται με χημικού δεσμούς και με τις ημικυτταρίνες και με την κυτταρίνη. Η διόγκωση της είναι χαμηλή. Υδρολύεται δύσκολα κυρίως με αλκαλικά διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες (150-180° C). Τέλος πρέπει να σημειωθεί όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ότι η λιγνίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση.[33]



Εικόνα 4: Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης



Εικόνα 5: Μοντέλο λιγνίνης

3.2.5 Πρόσθετα υλικά.

Η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη αποτελούν τα κύρια συστατικά του χαρτιού. Στο χαρτί μπορεί να περιέχονται και διάφορα πρόσθετα όπως:[21,34,35]

- Τα πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά (fillers - coatings), καολίνης, ανθρακικό ασβέστιο, οξείδιο του τιτανίου. Χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το βάρος και την αδιαφάνεια και για να μειώσουν το πορώδες του χαρτιού βελτιώνοντας έτσι την απόθεση των μελανιών εκτύπωσης και γραφής. Η χρήση τους προσδίδει λεία επιφάνεια, κατάλληλη για γραφή ή εκτύπωση. Την τελευταία δεκαετία, με τη σταδιακή στροφή στην παραγωγή αλκαλικού χαρτιού καθιερώνεται η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου, με εξαιρετικά αποτελέσματα τόσο στην απόδοση αλλά και την αντοχή στο χρόνο.

- Υλικά υδροφοβίωσης (Sizing agents, φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο, ζελατίνη, DeCew et al. 1951, Roberts 1996). Ελαττώνουν την απορρόφηση των μελανιών. Η παραγωγή όξινου χαρτιού (19ος – 20ος αιώνας) έχει συνδεθεί με τη χρήση φυσικής ρητίνης (rosin, με κύριο συστατικό το abietic acid: $C_{20}H_{29}COOH$). Για την παραγωγή σύγχρονου αλκαλικού χαρτιού χρησιμοποιείται συνήθως ASA (alkenyl succinic anhydride) ή AKD (alkyl ketene dimmer).

- Στυπτηρία K-Al ($K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ - Alum) ή Θειικό Αργίλιο (Papermakers Alum, DeCew et al. 1951, Roberts 1996). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την καθίζηση των ρητινών. Για αιώνες θεωρήθηκε ότι η χρήση τους αποτελούσε τη λύση σε κάθε πρόβλημα που παρουσιαζόταν κατά την παραγωγή του χαρτιού. Στην χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών.

- Χρωστικές.

- Ενισχυτικά Λαμπρότητας (Optical Brighteners, μπλε χρωστικές ή φθορίζουσες ουσίες). Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τη λαμπρότητα χαρτιών που αλλιώς θα εμφανίζονταν υποκίτρινα. Οι Leclerc et al. (1992) συμπέραναν ότι η χρήση τους δεν επιταχύνει τη γήρανση του χαρτιού, αλλά προτείνουν την αποφυγή της χρήσης τους σε χαρτί υψηλής ποιότητας.[37]

Σαν προσμείξεις και ακαθαρσίες μπορεί επίσης να περιέχονται:[36]

- Ιόντα Βαρέων Μετάλλων (κυρίως Fe, Cu). Πολύ βλαπτικά, καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης.

- Ανθρακικό ασβέστιο και Μαγνήσιο. Προέρχονται από την σκληρότητα των νερών επεξεργασίας ή από την κατεργασία των κουρελιών (πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού μέχρι το τέλος του 18ου αιώνα) με υδροξείδιο του ασβεστίου.

Στην παρουσία τους κυρίως αποδίδεται η άριστη αντοχή στο χρόνο πολλών ιστορικών χαρτιών.

3.3 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού.

Κατά την παραγωγή του χαρτιού επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης από την ομοαξονική διάταξή τους μέσα στη φυτική ύλη και η διευθέτησή τους σε επίπεδο. Η απελευθέρωση αυτή επιτυγχάνεται με μηχανική ή χημική διάσπαση και μερική ή ολική απομάκρυνση κυρίως της λιγνίνης και εν μέρει και της ημικυτταρίνης. Οι πολυμερείς αυτές ενώσεις δρουν σαν συγκολλητικές ύλες που συγκρατούν τις ίνες της κυτταρίνης στην αρχική ομοαξονική τους διάταξη.

Οι ίνες της κυτταρίνης αποτελούνται από θυσάνους ομοαξονικών ινιδίων, είναι εύκαμπτες και έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό (όπως ακριβώς οι ίνες του βαμβακιού που αποτελούνται από καθαρή κυτταρίνη). Οι ίνες της κυτταρίνης που έχουν διασκορπιστεί σε νερό, έχουν την ιδιότητα να συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους κατά την απομάκρυνση του νερού και την ξήρανσή τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο μεγάλο πλήθος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών των ινών. Αυτό το φαινόμενο είναι πλήρως αντιστρεπτό. Με την προσθήκη του νερού, τα μόριά του παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και οι δεσμοί υδρογόνου αίρονται. (Στο γεγονός αυτό οφείλεται η μεγάλη ελάττωση της μηχανικής αντοχής του χαρτιού όταν βρέχει). Έτσι, όταν το χαρτί προστεθεί σε μεγάλη ποσότητα νερού και ανακατευτεί ισχυρά οι ίνες της κυτταρίνης απελευθερώνονται και πάλι. Για το λόγο αυτό είναι θεωρητικά τουλάχιστον δυνατή επ' άπειρον η ανακύκλωση του χαρτιού και η επαναχρησιμοποίηση του.

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

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

Με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης είναι ουσιαστικά μηδενικό, ενώ η μετατροπή των ινών σε λεπτά ινίδια περιορισμένη. Έτσι, η επιφάνεια των ινών δεν αυξάνεται πολύ, ενώ το μήκος τους συχνά είναι μειωμένο εξαιτίας της μηχανικής τους καταπόνησης κατά την τριβή. Για τους λόγους αυτούς η μηχανική χαρτόμαζα έχει συγκριτικά μικρή μηχανική αντοχή και (κατά τη μετατροπή της σε χαρτί) πρέπει να αναμιγνύεται-για ενίσχυση των αντοχών της-με χημική χαρτόμαζα. Αντίθετα, οι χημικές μέθοδοι παραγωγής χαρτόμαζας έχουν σαν αποτέλεσμα την

πλήρη σχεδόν απομάκρυνση της λιγνίνης και τη μερική της ημικυτταρίνης χωρίς σημαντική μηχανική καταπόνηση των ινών της κυτταρίνης. Για τους λόγους αυτούς οι χημικές χαρτόμαζες παρουσιάζουν συγκριτικά μεγάλη μηχανική αντοχή. [17]

3.3.1 Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας.

Μηχανική Μέθοδος (GW): [17]

Σύμφωνα με την κλασσική μέθοδο, η παραγωγή της μηχανικής χαρτόμαζας γίνεται με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της μηχανικής ινοποίησης της φυτικής ύλης για την παραγωγή ινοσανίδων. Η μηχανική ινοποίηση του ξύλου γίνεται με συμπίεση των ξεφλουδισμένων κορμών πάνω σε κυλίνδρους που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα. Οι κορμοί τοποθετούνται και συμπιέζονται πάνω στην επιφάνεια των κυλίνδρων, έτσι ώστε ο άξονας του κάθε κορμού να είναι παράλληλος προς τον άξονα περιστροφής του κυλίνδρου. Οι κύλινδροι κατασκευάζονται από SiC, ή Al_2O_3 που συγκρατούνται από μια υαλοποιημένη συγκολλητική ύλη. Το ύψος των ανωμαλιών του κυλίνδρου (ή το μέγεθος των τεμαχιδίων του SiC και του Al_2O_3) καθορίζει το πόσο χονδρές θα είναι οι ίνες του ξύλου που θα ελευθερωθούν. Επίσης, οι παραγόμενες ίνες γίνονται χονδρότερες όσο αυξάνει η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου ή η πίεση που ωθεί τους κορμούς πάνω σε αυτόν. Για τις σχετικά χονδρές ίνες των ινοσανίδων χρησιμοποιούνται κύλινδροι με μεγαλύτερες ανωμαλίες, ενώ για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας οι ανωμαλίες είναι πολύ μικρές. Η κίνηση του κυλίνδρου απαιτεί μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, η μάζα των κορμών καθώς και η επιφάνεια των κυλίνδρων ψύχονται συνεχώς με μεγάλη ποσότητα νερού, γιατί διαφορετικά από την τριβή αναπτύσσονται τόσο υψηλές θερμοκρασίες που οι κορμοί θα έπαιρναν φωτιά. Το νερό επίσης απομακρύνει από τον κύλινδρο και παρασύρει τις απελευθερωμένες ίνες προς το επόμενο στάδιο κατεργασίας. Επιδιώκεται δηλαδή η απελευθέρωση των ινών με μηχανικό τρόπο. Οπωσδήποτε όμως επιδιώκεται η παραγωγή ινών με χαρακτηριστικά κατάλληλα όχι για την παραγωγή ινοσανίδων, αλλά χαρτιού. Έτσι οι ίνες πρέπει να είναι λεπτότερες και να έχουν υποστεί μεγαλύτερο βαθμό κατεργασίας. Για τον λόγο αυτό, η ταχύτητα και οι επιφανειακές ανωμαλίες των περιστρεφόμενων κυλίνδρων είναι μικρότερες, όπως μικρότερη είναι και η δύναμη με την οποία οι κορμοί πιέζονται πάνω στους περιστρεφόμενους κυλίνδρους. Επίσης, η ψύξη πρέπει να είναι περισσότερο αποτελεσματική, γιατί η υπερθέρμανση του ξύλου μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή χαρτόμαζας κατώτερης ποιότητας από πλευράς χρώματος και μηχανικών αντοχών.

Έτσι οι κορμοί τρίβονται πάνω σε περιστρεφόμενο κύλινδρο που έχει σχετικά λεία επιφάνεια και στρέφονται με ταχύτητα 200 στροφών ανά λεπτό. Η πίεση των κορμών πάνω στον κύλινδρο και η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία διατηρούνται σε σχετικά χαμηλές τιμές. Χρησιμοποιούνται συνήθως οι κορμοί κωνοφόρων δέντρων, γιατί το ξύλο των φυλλοβόλων έχει κυτταρινικές ίνες μικρότερου μήκους που οδηγούν στην παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας με πολύ χαμηλές μηχανικές αντοχές.

Μηχανική χαρτόμαζα μπορεί να γίνει όχι μόνο από τους ξεφλουδισμένους κορμούς αλλά και από κατατεμαχισμένα ραβδάκια ξύλου. Στην περίπτωση αυτή, οι κυτταρινικές ίνες απελευθερώνονται με τη βοήθεια ειδικών μηχανημάτων που είναι γνωστά σαν “disc refiners”. Τα μηχανήματα αυτά αποτελούνται από ένα ακίνητο και

ένα περιστρεφόμενο δίσκο που απέχουν λίγο μεταξύ τους. Οι επιφάνειες των δίσκων έχουν ακτινικές ραβδώσεις. Τα ραβδάκια του ξύλου τροφοδοτούνται στο κέντρο των δίσκων και κατά την κίνησή τους προς την περιφέρεια διασπώνται σε ελεύθερες ίνες. Η μηχανική χαρτόμαζα που παράγεται έτσι απαιτεί ελαφρά ψηλότερα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας από ότι αυτή που παράγεται με τη βοήθεια των περιστρεφόμενων κυλίνδρων. Το κλειστό όμως σύστημα των δίσκων επιτρέπει την ταυτόχρονη θερμική ή χημική κατεργασία της παραγόμενης μηχανικής χαρτόμαζας.

Ένας σημερινός κύλινδρος που τρίβει τα ξύλα για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας κατεργάζεται έως 120.000 τόνους ξύλου την ημέρα με απόδοση σε μηχανική χαρτόμαζα 99-100%. Η μηχανική μέθοδος παραγωγής χαρτόμαζας έχει κόστος παραγωγής σημαντικά μικρότερο από ότι οι χημικές μέθοδοι. Παρουσιάζει όμως μεγάλη κατανάλωση σε ηλεκτρική ενέργεια, από 1300 μέχρι 1600 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Γι' αυτό το λόγο η μηχανική μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε χώρες που έχουν εκτός από τα δάση, άφθονη και φθηνή ηλεκτρική ενέργεια, όπως η Σουηδία.

Η μηχανική χαρτόμαζα (γνωστή και σαν ξυλοπολτός) έχει σε σύγκριση με τις χημικές χαρτόμαζες (αυτές δηλαδή που παράγονται από τη φυτική ύλη με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας) μικρή μηχανική αντοχή. (Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι ουσιαστικά είναι ένα μίγμα που αποτελείται από ελεύθερες ίνες, θυσάνους ινών, ινίδια και κομμάτια ινών που περιέχουν όλα τα συστατικά του αρχικού ξύλου). Έτσι το χαρτί που παράγεται από αυτήν, έχει πολύ μικρή μηχανική αντοχή. Επίσης κιτρινίζει και χάνει τη μηχανική αντοχή του με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, το κυριότερο πλεονέκτημά του, εκτός από το μικρότερο κόστος, είναι ότι έχει εξαιρετική συμπεριφορά κατά την εκτύπωση.

Για τους παραπάνω λόγους, η μηχανική χαρτόμαζα χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα ενισχυμένη με χημική χαρτόμαζα στην παραγωγή φθηνού χαρτιού που συνήθως θα χρησιμοποιηθεί για μικρό και μόνο χρονικό διάστημα.

Το δημοσιογραφικό χαρτί περιέχει 80-70% μηχανική χαρτόμαζα και το υπόλοιπο είναι κυρίως χαρτόμαζα θειωδών με μικρότερα ποσά χαρτόμαζας Kraft. Οι τηλεφωνικοί κατάλογοι, τα περιοδικά και τα ανάλογα έντυπα περιέχουν από 30 έως 70% μηχανική χαρτόμαζα.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα της παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας (μικρό κόστος, πλήρης αξιοποίηση της φυτικής ύλης, μηδενική ρύπανση του περιβάλλοντος) με μια αύξηση της μηχανικής αντοχής του προϊόντος. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που συνδυάζουν τη μηχανική με τη θερμική και τη χημική κατεργασία. Οι κατεργασίες αυτές γίνονται σχεδόν πάντα στα κλειστά δοχεία της μηχανικής κατεργασίας με "disc refiners" που επιτρέπουν την παροχή ατμού και χημικών αντιδραστηρίων. Οι κυριότερες από τις μεθόδους αυτές είναι:

Η υπό πίεση μηχανική μέθοδος (P.G.W.P.):[17]

Είναι μια αρκετά παλαιά μέθοδος που από το 1979 έχει ξαναέρθει στην επικαιρότητα από σκανδιναβικές κυρίως εταιρείες. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την κλασική μέθοδο στο ότι η τριβή των ξεφλουδισμένων κορμών με τους περιστρεφόμενους κυλίνδρους γίνεται σε κλειστό χώρο και κάτω από πίεση 2 έως 3 atm. Η πίεση αυτή δημιουργείται από πεπιεσμένο αέρα που εισάγεται στον κλειστό χώρο, καθώς και από ατμό που παράγεται από το νερό που ψύχει τις επιφάνειες τριβής. Η λειτουργία υπό

πίεση επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυλίνδρων πάνω από τη θερμοκρασία των 100 ^{0}C (όπου κανονικά βράζει το νερό ψύξης). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η λιγνίνη παρουσιάζει κάποια θερμοπλαστική συμπεριφορά και μαλακώνει, επιτρέποντας την αποκόλληση χωρίς έντονη καταπόνηση σχετικά μεγάλων και ακέραιων ινών. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα είναι πιο μαλακή και έχει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από αυτή της G.W. Σε σύγκριση με την Τ.Μ.Ρ. έχει μικρότερη μηχανική αντοχή αλλά καλύτερη ικανότητα ανάκλασης του φωτός και απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή επιτρέπει τη χρήση της χαρτόμαζας αυτής στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων, περιοδικών, τηλεφωνικών καταλόγων κ.ά. μετά την ανάμιξή της με μικρότερη ποσότητα χημικής χαρτόμαζας. Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι ίδιες ή λίγο μεγαλύτερες από αυτές της G.W. δηλαδή 1400 έως 1600 KWh ανά τόνο παραγόμενης χαρτόμαζας.

Η θερμομηχανική μέθοδος (Τ.Μ.Ρ.):[17]

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

Η Χημικοθερμομηχανική μέθοδος C.T.M.P.:[17]

Επιτρέπει την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας από το ξύλο τόσο των αειθαλών όσο και των φυλλοβόλων δέντρων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη χημική κατεργασία με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας με δίσκους. Η χημική κατεργασία μπορεί να προηγηθεί ή και να γίνει ταυτόχρονα με τη μηχανική κατεργασία με δίσκους. Τα χημικά αντιδραστήρια (συνήθως NaOH, Na_2SO_3, ή NaOH και ανθρακινόνη) χρησιμοποιούνται σε μικρή αναλογία, 1 έως 2% και για μικρό χρονικό διάστημα, 3 με 10 λεπτά σε θερμοκρασίες 135 με 170 ^{0}C. Η χημική κατεργασία επιτυγχάνει τη διαλυτοποίηση μέρους της λιγνίνης και επιτρέπει την ευκολότερη ελευθέρωση των ινών. Έτσι, η χημικοθερμομηχανική μέθοδος έχει μικρότερη απόδοση σε χαρτόμαζα (85-95%) σε σύγκριση με τις άλλες μηχανικές μεθόδους (που έχουν απόδοση 99-100%) αλλά και μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται από 1450 έως 2000 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Η

χαρτόμαζα που παράγεται με τη μέθοδο αυτή έχει λευκότητα μικρότερη της κοινής μηχανικής χαρτόμαζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (χωρίς ενίσχυση με χημική χαρτόμαζα), χαρτιών υγείας (που όμως θα μειονεκτούν ως προς τη λευκότητα σε σχέση με τη χαρτόμαζα θειωδών), χάρτινων δοχείων συσκευασίας φρέσκου γάλακτος κ.ά.

3.3.2 Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας.

Η μέθοδος θειικών.

Η μέθοδος αυτή είναι η φθηνότερη και η περισσότερο διαδεδομένη από τις χημικές μεθόδους. Παράγει χαρτόμαζα πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής, που όμως έχει σκούρο καφέ-λαδί χρώμα και απόδοση μόνο 48%. Επίσης η λεύκανση της παραγόμενης χαρτόμαζας είναι δύσκολη και η λειτουργία των εργοστασίων KRAFT προκαλεί συχνά σοβαρά προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας από δύσοσμα αέρια. Ακόμα, το οικονομικό μέγεθος των εργοστασίων αυτών είναι μεγάλο, γεγονός που επιβάλει την επένδυση πολύ μεγάλου κεφαλαίου.

Η μέθοδος KRAFT προσαρμόζεται εύκολα και μπορεί να χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη μαλακά ή σκληρά ξύλα, ακόμα και αυτά που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ρητινικών συστατικών, καθώς και άλλα μη ξυλώδη φυτικά υλικά. Από την αλεύκαστη χαρτόμαζα KRAFT (κυρίως από μαλακά ξύλα) παράγονται χαρτοκιβώτια, ανθεκτικές χαρτοσακούλες, όπως αυτές της μαναβικής και σάκοι συσκευασίας (π.χ. τσιμέντου και λιπασμάτων). Όταν η χαρτόμαζα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί λευκασμένη (π.χ. για χαρτί γραφής) τότε η πρώτη ύλη μπορεί να είναι ξύλο φυλλοβόλων δέντρων σε ποσοστό άνω του 50%. Η παραγωγή λευκασμένης χαρτόμαζας επιβάλλει την, κατά το δυνατόν, πληρέστερη απομάκρυνση της λιγνίνης που είναι έγχρωμη. Όμως με τη μέθοδο KRAFT το ποσοστό της απομάκρυνσης της λιγνίνης δεν επιτρέπεται να ξεπερνά το 90-95%, γιατί αλλιώς προσβάλλεται έντονα και η κυτταρίνη.

Τα εργοστάσια που ακολουθούν τη μέθοδο των θειικών έχουν σήμερα πετύχει τη σχεδόν πλήρη ενεργειακή τους αυτοδυναμία, (με την καύση των φλοιών των δένδρων). Το μόνο χημικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το θειικό νάτριο και από αυτό προέρχεται και η ονομασία της μεθόδου. (Η άλλη της ονομασία οφείλεται στη γερμανική λέξη KRAFT που σημαίνει δύναμη-αντοχή και αναφέρεται στην εξαιρετική μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας).[17]

Μέθοδος των θειωδών

Η μέθοδος αυτή έχει σήμερα πολύ μικρότερη διάδοση από αυτή που είχε στο παρελθόν. Είναι δύσκολο να παραβλεφθεί εξαιτίας της μεγάλης ευκαμψίας που παρουσιάζει και λόγω και μεγάλης καθαρότητας της χαρτόμαζας που παράγει.[42]

Οι συνθήκες κατεργασίας είναι ισχυρά όξινες, με διάλυμα SO_2 σε θερμοκρασία 140 ^{0}C και πίεση 4-6 atm. Η αδυναμία ανακύκλωσης σημαντικού ποσοστού του χρησιμοποιούμενου SO_2 και η αύξηση του κόστους παραγωγής του (από καύση του

θείου) έχει οδηγήσει στη βαθμιαία και σχεδόν πλήρη εξαφάνιση όλων των εργοστασίων που χρησιμοποιούσαν $Ca(OH)_2$ για τη δέσμευση μέρους του SO_2.[42]

Οι νεότερες μέθοδοι (γνωστές σαν θειωδών-Bisulphate) χρησιμοποιούν σαν βάσεις το $Mg(OH)_2$, το NaOH ή διάλυμα αμμωνίας. Στις περιπτώσεις αυτές, οι συνθήκες κατεργασίας είναι λιγότερο όξινες και ο χρόνος κατεργασίας αρκετά μικρότερος, ενώ η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει σε σύγκριση με αυτή των όξινων θειωδών μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί με τροποποίηση της μεθόδου των θειωδών είναι: Η μέθοδος θειωδών μεγάλης απόδοσης (HYS), η ουδέτερη ημιχημική μέθοδος των θειωδών (NSSC) και η ημιαλκαλική μέθοδος θειωδών-Ανθρακινόνης (SAP-AQ).[17]

3.3.3 Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT

<u>Μέθοδος θειικών ανθρακινόνης (KRAFT-AQ):</u>

Παρουσιάζει σε σχέση με την κανονική μέθοδο KRAFT τουλάχιστον έναν ή δύο συνδυασμούς από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: μικρότερο χρόνο κατεργασίας, μεγαλύτερη απόδοση, χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας, μικρότερη κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το μεγάλο κόστος της ανθρακινόνης, για την οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα ικανοποιητική μέθοδος ανάκτησης.[17]

<u>Μέθοδος θειικών-οξυγόνου (KRAFT-O):</u>

Το οξυγόνο μέχρι σήμερα έβρισκε εφαρμογή στη λεύκανση της χαρτόμαζας (κατά τη λεύκανση απομακρύνονται με οξείδωση οι μικρές ποσότητες λιγνίνης που έχουν απομείνει στη χαρτόμαζα, καθώς και άλλες έγχρωμες ενώσεις). Πρόσφατα, η κατεργασία με οξυγόνο άρχισε να χρησιμοποιείται και για την παραγωγή χαρτόμαζας σε συνδυασμό με τη μέθοδο KRAFT. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: η αύξηση της απόδοσης σε χαρτόμαζα, η μικρή βελτίωση της (ήδη μεγάλης) μηχανικής της αντοχής, η μείωση της κατανάλωσης χημικών αντιδραστηρίων, καθώς και η μείωση των αποβλήτων τα οποία παράγονται κατά την επακολουθούσα λεύκανση.[17]

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

4.1 Εισαγωγή.

Η περιβαλλοντική ρύπανση, ως συνέπεια της βιομηχανικής δραστηριότητας, είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που απαιτεί έλεγχο και λύσεις. Τα βαρέα μέταλλα, επειδή δεν είναι βιοδιασπώμενα, θεωρούνται οικοτοξικολογικός κίνδυνος υψηλής προτεραιότητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις βλαβερές συνέπειες που αυτά προκαλούν στη φυσιολογία του ανθρώπου καθώς και σε άλλα βιολογικά συστήματα, όταν υπερβαίνουν τα όρια ανοχής. Με την πάροδο των ετών, αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνολογίες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Οι πιο σημαντικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν τη χημική καθίζηση, τη διήθηση, την ιονανταλλαγή και την αντίστροφη ώσμωση.[37] Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι η επίπλευση, η χρήση μεμβρανών, ηλεκτροχημικές τεχνικές, βιολογικές διεργασίες αλλά και χημικές αντιδράσεις. Όμως οι διεργασίες αυτές δεν χρησιμοποιούνται εκτενώς λόγω του μεγάλου κόστους εφαρμογής τους.[38] Όλες αυτές οι τεχνικές εμφανίζουν πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς κατά την εφαρμογή τους. Η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος καθαρισμού και διαχωρισμού η οποία χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και ειδικότερα στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Συχνά, η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ρύπων ή τοξικών υλικών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, από υδατικά αλλά και μη υδατικά διαλύματα.[42] Ωστόσο, οι περισσότερες σημαντικές εφαρμογές του φαινομένου της προσρόφησης βασίζονται στην εκλεκτικότητα, δηλαδή στη διαφοροποίηση της συγγένειας των επιφανειών μεταξύ διαφορετικών συστατικών.[39]

4.1.1 Ορισμός.

Ως προσρόφηση ορίζεται η διαδικασία της συσσώρευσης ουσιών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό της υγρής φάσης μεταφέρεται στη στερεή. Το προσροφούμενο υλικό (adsorbate) είναι η ουσία που αφαιρείται από την υγρή φάση κατά την αλληλεπίδραση, και συγκρατείται από το προσροφητικό μέσο. Το προσροφητικό μέσο (adsorbent) είναι το στερεό, υγρό ή αέριο, πάνω στο οποίο συσσωρεύεται το προσροφούμενο υλικό. Η διεργασία της προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται εντατικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όμως η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και μείωσης της τοξικότητας αυτών οδήγησε στην εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης. [40]

Ο όρος προσρόφηση πρέπει να διακρίνεται από τον όρο απορρόφηση, αφού η δεύτερη είναι μια διεργασία κατά την οποία τα άτομα ή τα μόρια μετακινούνται προς το εσωτερικό ενός πορώδους υλικού, όπως είναι για παράδειγμα η απορρόφηση του νερού από ένα σπόγγο. Η ρόφηση θεωρείται μια γενικότερη έννοια που συμπεριλαμβάνει την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση. Ο όρος εκρόφηση αναφέρεται ως αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης, κατά την οποία τα μόρια που έχουν προσροφηθεί σε μια επιφάνεια μεταφέρονται στο εσωτερικό της αρχικής τους

φάσης. Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται συχνότερα στο πλαίσιο της αλληλεπίδρασης μιας στερεής επιφάνειας με υγρά ή αέρια.[41]

4.1.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες: τη χημειορρόφηση και τη φυσική ρόφηση, ανάλογα με τις δυνάμεις που ασκούνται στις επιφάνειες. Στη φυσική ρόφηση, οι δυνάμεις είναι σχετικά ασθενείς και περιλαμβάνουν κυρίως δυνάμεις Van der Waals (διπόλου-διπόλου) και συμπληρωματικά σε αρκετές περιπτώσεις αλληλεπιδράσεις πεδίου-διπόλου ή τετραπόλου-διπόλου. Αντίθετα, στη χημική ρόφηση πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων, ισοδύναμη με το σχηματισμό χημικού δεσμού ανάμεσα στην προσροφούμενη ουσία και την επιφάνεια του στερεού. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες και πιο συγκεκριμένες από τις δυνάμεις της φυσικής ρόφησης, αλλά είναι περιορισμένες κυρίως στη μονοστρωματική επικάλυψη. Οι διαφορές στα γενικά χαρακτηριστικά της φυσικής και της χημικής ρόφησης (Πίνακας 2) γίνονται καλύτερα κατανοητές εάν ληφθούν υπόψη οι διαφορές στη φύση των δυνάμεων που ασκούνται στις επιφάνειες.[39]

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

Πίνακας 2: Παράμετροι της φυσικής και της χημικής προσρόφησης[39]

4.1.3 Διαφορές ανάμεσα στη φυσική και τη χημική προσρόφηση.

Λόγω της διαφορετικής φύσεως και του μεγέθους των ασκούμενων δυνάμεων στη φυσική προσρόφηση και τη χημειορρόφηση, υπάρχουν ορισμένες βασικές διαφορές μεταξύ τους:

Στη φυσική προσρόφηση οι θερμότητες που εκλύονται είναι της τάξεως των 8-40 kJ/mol, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις θερμότητες υγροποίησης. Στη

χημειορρόφηση η εκλυόμενη θερμότητα είναι της τάξης των 40-800 kJ/mol, δηλαδή της τάξης των θερμοτήτων των χημικών αντιδράσεων.

Στη φυσική ρόφηση, ο αριθμός των καλυπτόμενων επιπέδων ενός στερεού μπορεί να είναι άπειρος, ενώ στη χημειορρόφηση τα μόρια καλύπτουν ένα μονομοριακό στρώμα.

Στη φυσική προσρόφηση τα μόρια δεν ενεργοποιούνται καθόλου ή ενεργοποιούνται πολύ λίγο, ενώ στη χημειορρόφηση υφίστανται ενεργειακές ή και χημικές μεταβολές, με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστικότητάς τους.

Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθός της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια που πρόκειται να προσροφηθούν, να υγροποιηθούν και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών. Η χημειορρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία. Έτσι το υδρογόνο χημειορροφάται από το βολφράμιο και το νικέλιο αλλά όχι από το χαλκό ή το οξείδιο του αργιλίου και το οξυγόνο χημειορροφάται από τον ενεργό άνθρακα αλλά όχι και από το οξείδιο του μαγνησίου.

Η φυσική προσρόφηση δεν συνδέεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και συνεπώς τα μόρια προσροφούνται φυσικά με μεγάλες ταχύτητες και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η χημειορρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ποσό ενέργειας απαραίτητο για να χημειοροφηθεί ένα μόριο, που λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης.[42]

Η ετερογενής κατάλυση γενικά, περιλαμβάνει χημειορρόφηση των αντιδρώντων, ενώ αντίθετα η φυσική λαμβάνει χώρα στις περισσότερες εφαρμογές που πραγματοποιείται προσρόφηση, κυρίως κατά τα στάδια του διαχωρισμού και του καθαρισμού. Η χημειορρόφηση χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση ακαθαρσιών που βρίσκονται σε ίχνη, επειδή χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα. Ωστόσο, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η χαμηλή χωρητικότητα που οφείλεται στο μονοστρωματικό, όριο αλλά και η δυσκολία αναγέννησης του προσροφητικού μέσου που έχει δαπανηθεί υπερνικούν το παραπάνω πλεονέκτημα που εμφανίζει η χημειορρόφηση. Οι υψηλότερες τιμές χωρητικότητας που μπορούν να επιτευχθούν κατά τη φυσική ρόφηση προέρχονται από τον πολυστρωματικό σχηματισμό, γεγονός που λαμβάνεται σοβαρά υπόψη σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων, αλλά και στις περισσότερες διεργασίες που περιλαμβάνουν προσρόφηση αφού το κόστος της διεργασίας αυτής σχετίζεται ευθέως με τη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου.[39]

Όταν το προσροφητικό μέσο έχει πολύ μικρούς πόρους, τα μόρια δεν μπορούν να διαφύγουν από τις δυνάμεις του πεδίου που δημιουργείται στο τοίχωμα του κάθε πόρου, ακόμα και από το κέντρο του πόρου. Στην περίπτωση αυτή, δεν λαμβάνονται υπόψη οι θεωρίες της μονοστρωματικής ή πολυστρωματικής ρόφησης και είναι προτιμότερο η ρόφηση να θεωρείται απλώς σαν διαδικασία πλήρωσης των πόρων.[39]

4.1.4 Προσροφητικά μέσα.

Προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, ένα προσροφητικό μέσο πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που συνεπάγεται υψηλώς

πορώδη δομή με πολύ μικρούς πόρους. Τέτοια μικροπορώδη στερεά παράγονται με διαφορετικούς τρόπους. Προσροφητικά μέσα όπως το silica gel και η ενεργή αλουμίνα (activated alumina) λαμβάνονται με καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων ακολουθούμενη από αφυδάτωση. Τα προσροφητικά μέσα που περιέχουν άνθρακα παρασκευάζονται με ελεγχόμενη καύση ανθρακούχων υλικών όπως είναι το κάρβουνο, ο λιγνίτης και το κέλυφος της καρύδας. Αυτές οι διεργασίες επιτυγχάνουν μεγάλη κατανομή ως προς τα μεγέθη των πόρων που λαμβάνονται. Τα κρυσταλλικά προσροφητικά μέσα (όπως π.χ. ο ζεόλιθος) διαφέρουν στο ότι οι διαστάσεις των πόρων καθορίζονται από την κρυσταλλική δομή και για το λόγο αυτό δεν υπάρχει ουσιαστικά ποικιλία στο μέγεθος των πόρων. Αν και τα μοριακά κόσκινα (molecular sieves) διαφέρουν πολύ από τα κρυσταλλικά και ανθρακικά προσροφητικά μέσα, εμφανίζουν επίσης μικρή ποικιλία μεγέθους πόρων. Η προσροφητική ικανότητα εξαρτάται από το μέγεθος του πόρου, από τη κατανομή του μεγέθους των πόρων αλλά και από τη φύση της στερεής επιφάνειας. Παρά τη διαφορετική φύση της επιφάνειάς τους, η προσροφητική συμπεριφορά των μοριακών κοσκίνων είναι όμοια με αυτή των μικροποροδών ζεόλιθων. Ο διαχωρισμός με τη χρήση μοριακών κόσκινων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί στα προσροφητικά μέσα που επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς το ρυθμό προσρόφησης, ο οποίος μπορεί να συνεπάγεται την πλήρη αδυναμία ρόφησης.[39] Επιπροσθέτως, ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά χαμηλότερου κόστους, όπως είναι τα φυσικά προϊόντα αλλά και τα βιολογικά απόβλητα.[43]

4.1.5 Κινητική του φαινομένου.

Σε μοριακό επίπεδο, η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην επιφάνεια και στο συστατικό που προσροφάται. Το μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων καλύπτει περίπου δύο τάξεις μεγέθους (8-800 kJ/mol), ομοίως με το εύρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε άτομα και μόρια της φάσης η οποία περιβάλλει το ροφητικό μέσο (bulk phase). Παραδοσιακά, η προσρόφηση κατηγοριοποιείται ανάλογα με το μέγεθος των δυνάμεων ρόφησης. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις (< 40 kJ/mol) που αναλογούν σε μόρια υγρών δημιουργούν φυσική ρόφηση. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις (> 40 kJ/mol), όμοιες με αυτές που πραγματοποιούνται μεταξύ των ατόμων στο εσωτερικό ενός μορίου δημιουργούν τη χημειορρόφηση. Το μέγεθος της προσρόφησης εξαρτάται από φυσικές παραμέτρους όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση της κύριας φάσης και η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, αλλά και από χημικές παραμέτρους όπως είναι η φύση της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Γενικά, η προσρόφηση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλές πιέσεις, μεγάλες επιφάνειες και πολύ δραστικά προσροφητικά μέσα και προσροφούμενες ουσίες.

Μια θερμοδυναμική περιγραφή της προσρόφησης ποσοτικοποιεί τις δυνάμεις που παίρνουν μέρος στην προσρόφηση όσον αφορά κάποιες παραμέτρους. Ένα σημαντικό μέγεθος εν προκειμένω, είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που αφορά την επιφάνεια-άρα η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας. Για ένα σύστημα που περιέχει ένα συστατικό, η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας ονομάζεται επιφανειακή τάση και αντιστοιχεί στην αντίστροφη διεργασία που απαιτείται για τη δημιουργία μιας επιφάνειας. Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια είναι ανάλογη της πίεσης και ενώ η

πίεση υπολογίζεται σαν δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, η επιφανειακή ενέργεια υπολογίζεται σαν δύναμη ανά μονάδα μήκους.

Ένας κοινός τρόπος που βοηθά στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων της προσρόφησης είναι ο σχηματισμός των ισόθερμων προσρόφησης. Ένα τέτοιο διάγραμμα απεικονίζει την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας σε σταθερή θερμοκρασία, σε συνάρτηση με την πίεση ή τη συγκέντρωση της υγρής φάσης.[41]

4.2 Μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης.

Η ποσότητα προσροφούμενου υλικού που μπορεί να δεχτεί το προσροφητικό μέσο είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών όσο και της συγκέντρωσης του προσροφούμενου υλικού αλλά και της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι: η διαλυτότητα των σωματιδίων που πρόκειται να προσροφηθούν, η μοριακή τους δομή, το μοριακό τους βάρος, η πολικότητα και ο βαθμός κορεσμού τους σε υδρογονάνθρακες. Γενικά, η ποσότητα του υλικού που απορροφάται καθορίζεται από τη συγκέντρωση σε σταθερή θερμοκρασία και η εξίσωση που προκύπτει χαρακτηρίζεται ως ισόθερμη. Οι εξισώσεις αυτές εξάγονται με την προσθήκη δεδομένης ποσότητας προσροφούμενου υλικού σε συγκεκριμένο όγκο διαλύματος και σε ποικίλες ποσότητες προσροφητικού μέσου. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής, μετράται η ποσότητα του προσροφούμενου υλικού που έχει απομείνει. Η γενική εξίσωση υπολογισμού της εναπομείνασας ποσότητας είναι η εξής:[40]

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \qquad (4.2.i)$$

όπου:

q_e = συγκέντρωση προσροφητικής φάσης (π.χ. στερεής) μετά την ισορροπία, mg προσροφούμενης ποσότητας/ g προσροφητικού μέσου

C_0 = αρχική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας, mg/L

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

V = όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα, L

m = μάζα του προσροφητικού μέσου, g

Τα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ρεύματος αποβλήτων προκειμένου να προβλεφθεί η ικανότητα που θα έχει ένα προσροφητικό μέσο, στο να απομακρύνει ένα ρύπο μέχρι κάποια συγκεκριμένη τιμή. Όταν η μάζα του προσροφητικού μέσου και του ρεύματος αποβλήτων βρίσκονται σε επαφή για ένα επαρκώς μεγάλο χρονικό διάστημα, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας ρύπου και αυτής που παραμένει στο διάλυμα. Όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η ποσότητα του υλικού που προσροφάται από το προσροφητικό μέσο υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση.[38]

4.2.1 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής:[44,45,46]

- Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται απο την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς. [44]

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται απο την πιο κάτω σχέση:

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \quad (4.2.ii)$$

όπου:

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

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

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

q_m: η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. [46]

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.2.iii)$$

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

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2.iv)$$

όπου:

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

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

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

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

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

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

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

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

Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμο αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμο του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμο του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση.[48]

4.2.2 Ισόθερμη Freundlich.

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

Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (4.2.v)$$

όπου:

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

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

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

n_F: η σταθερά προσρόφησης

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

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

Εάν 1/n = 0, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

Εάν 1/n = 1, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.

Εάν 1/n < 1, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).

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

Πολλές φορές η εξίσωση $q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}}$, χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή K και του n μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq}$$

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

Ένα απο τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Μολονότι πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K_F και $1/n_F$ προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης.[44]

4.3 Κινητικές προσρόφησης.

4.3.1 Τάξεις της αντίδρασης.

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

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

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

Σύμφωνα με τα παραπάνω για το προσδιορισμό της κατάταξης της τάξης, ισχύουν τα ακόλουθα:

αν η συγκέντρωση είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε έχουμε αντίδραση μηδενικής τάξης,

αν ο λογάριθμος της συγκέντρωσης είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, πρόκειται για αντίδραση πρώτης τάξης,

αν το αντίστροφο του τετραγώνου της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος συστατικού, είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, τότε πρόκειται για αντίδραση τρίτης τάξης.

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

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

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής

συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης.[48]

4.3.2 Πρώτη τάξη (Pseudo-first order).

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (4.3.i)$$

όπου:

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

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

k_1: η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως

4.3.3 Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order)

Η εξίσωση δεύτερης τάξης έχει τη μορφή :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (4.3.ii)$$

όπου:

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

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

k_2: η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Ανασκόπη χρήσης λιγνινοκυτταρινούχων υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στον άνθρωπο και στην υδρόβια ζωή, όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα επιτρεπόμενα όρια. Ακόμα και σε χαμηλές τιμές συγκεντρώσεις δύνανται, να βιοσυσσωρεύονται βλάπτοντας μακροπρόθεσμα τα βιολογικά συστήματα στα οποία εισέρχονται (Quek *et αl.*, 1998).[49,50]

Αρκετές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί στοχεύοντας στην απορρύπανση των αστικών και των βιομηχανικών λυμάτων. Οι πιο διαδεδομένες διεργασίες απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, είναι η χημική καθίζηση, η πήξη-κροκίδωση η διήθηση μέσω μεμβρανών (αντίστροφη όσμωση και ηλεκτροδιάλυση), οι ηλεκτρολυτικές διεργασίες, η προσρόφηση και η ιοντοεναλλαγή.[51,52,53,54]

Αυτές οι τεχνικές, εκτός του ότι χαρακτηρίζονται από υψηλό λειτουργικό ή επενδυτικό κόστος, έχουν επιπλέον μειονεκτήματα όπως σχετικά μικρή απόδοση στην απομάκρυνση των μετάλλων, υψηλές απαιτήσεις σε αντιδραστήρια και ενέργεια, ενώ παράγουν λάσπη και άλλα τοξικά απόβλητα τα οποία απαιτούν περαιτέρω απομάκρυνση. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αναζήτηση τεχνικών φιλικών προς το περιβάλλον. Οι τεχνικές προσρόφησης για την κατεργασία λυμάτων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω της αποτελεσματικότητας τους στην απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων, του χρώματος, των οσμών και της οργανικής μόλυνσης (Ganji *et al.*, 2005; Georg Steinhauser, 2008; Lai, 2003; Vahid dastjerdi *et al.*, 2003).[55,56] Η προσρόφηση πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από λύματα και ύδατα, επειδή ο σχεδιασμός της είναι απλός, δεν παράγει λάσπη και έχει χαμηλό κόστος. Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται ότι έχει υψηλές ροφητικές ικανότητες και υψηλή ταχύτητα ρόφησης. (Sirichote *et al.*, 2002),[57] λόγω της πορώδους δομής του και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του. Ο ενεργός άνθρακας, είναι αναμφισβήτητα το πιο εύχρηστο και ευρέως διαδεδομένο ροφητικό μέσο. Μολονότι χρησιμοποιείται ευρέως ο ενεργός άνθρακας συνιστά ένα ακριβό υλικό, καθώς απαιτεί περαιτέρω κατεργασία ώστε να καταστεί ικανός να απομακρύνει οργανικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό, υπάρχει μία στροφή προς άλλα, φθηνότερα, προσροφητικά μέσα, κυρίως φυσικά προϊόντα κυτταρινούχου δομής τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία μικρών όγκων υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων από βαρέα μέταλλα.[50]

Βασικά πλεονεκτήματα των εναλλακτικών ανανεώσιμων προσροφητικών μέσων, αποτελούν η διαθεσιμότητα τους, το γεγονός ότι βρίσκονται σε αφθονία και με χαμηλό κόστος αγοράς, ενώ υπάρχει η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης αυτών. Έχει διαπιστωθεί ότι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως ιοντο-εναλλάκτες και προσροφητικά μέσα, δεσμέυοντας βαρέα μέταλλα (Bailey et al. 1999; Lee and Rowell 2004). Παραδείγματα τέτοιων προσροφητικών μέσων αποτελούν: φλοιοί, υλικά πλούσια σε ταννίνη, λιγνίνη, χιτίνη, χιτοζάνη, λίπασμα από φυτάνθρακες, βρύα, τροποποιημένο ξύλο και βαμβάκι. Τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά έχουν μεγάλο πορώδες, μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια, είναι υγροσκοπικά και υδρόφιλα. Το νερό μπορεί να διεισδύσει εύκολα στη μη κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης, στην ημικυτταρίνη και στη

λιγνίνη. Έτσι, κατά την προσρόφηση, τα υδατικά διαλύματα μετάλλων έχουν πρόσβαση σε μεγάλη επιφάνεια και στα διαφορετικά συστατικά της κυτταρικής δομής.[58,59,60,61,62]

Αγροτικά παραπροϊόντα όπως: spent grain (Low and Lee, 2000), πολυμερισμένα φύλλα κρεμμυδιού (Kumar and Dara, 1981), φλοιοί ρυζιού (Khalid and Ahmad, 1999), φλοιοί δέντρων και πριονίδια (Doris *et al*., 2000; Marchetti *et al*., 2000; Gloaguen, Morvan, 1997; Duvnjak, Al- Asheh, 1998; Ajmal *et al*., 1998), στάχυα αραβοσίτου (Okieimen *et al*., 1987), πίτουρο σταριού (Bulut and Baysal, 2006), έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων. Η προσροφητική τους ικανότητα βαρέων μετάλλων, μπορεί να αποδωθεί στις πρωτεΐνες ,στους υδατάνθρακες, τις φαινόλες που αποτελούνται από ενεργές ομάδες όπως: καρβοξυλικές, υδροξυλικές, φωσφορικές, και αμινο-ομάδες, οι οποίες λειτουργούν ως θέσεις πρόσδεσης μεταλλικών ιόντων.[61]

Οι Laszlo και Dintzis (1994) απέδειξαν ότι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα και η ικανότητα δέσμευσης βαρέων μετάλλων του ξύλου, αποδίδονται στα υδατανθρακικά πολυμερή της δομής τους. Στα πολυμερή αυτά ανήκουν τα εξής: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, πηκτίνη και η λιγνίνη τα οποία παρουσιάζουν επιλεκτικότητα ως προς ένα μεγάλο εύρος διαλυμένων ουσιών και δισθενών μεταλλοκατιόντων (Lee and Rowell 2004, Kmiecik et al. 2005). Τα πολυφαινολικά συστατικά της λιγνίνης και της ταννίνης, στο ξύλο, λειτουργούν ως ενεργές θέσεις πρόσδεσης ιόντων βαρέων μετάλλων. Οι Reddad et al. (2002) απέδειξαν ότι οι ανιοντικές φαινολικές ενεργές θέσεις στη λιγνίνη έλκουν τα βαρέα μέταλλα. Είναι επίσης γνωστό ότι το γλακτουρονικό οξύ στις πικτίνες είναι ισχυρές ενεργές θέσεις για κατιόντα (Mykola et al. 1999).[63,63,64,65,66]

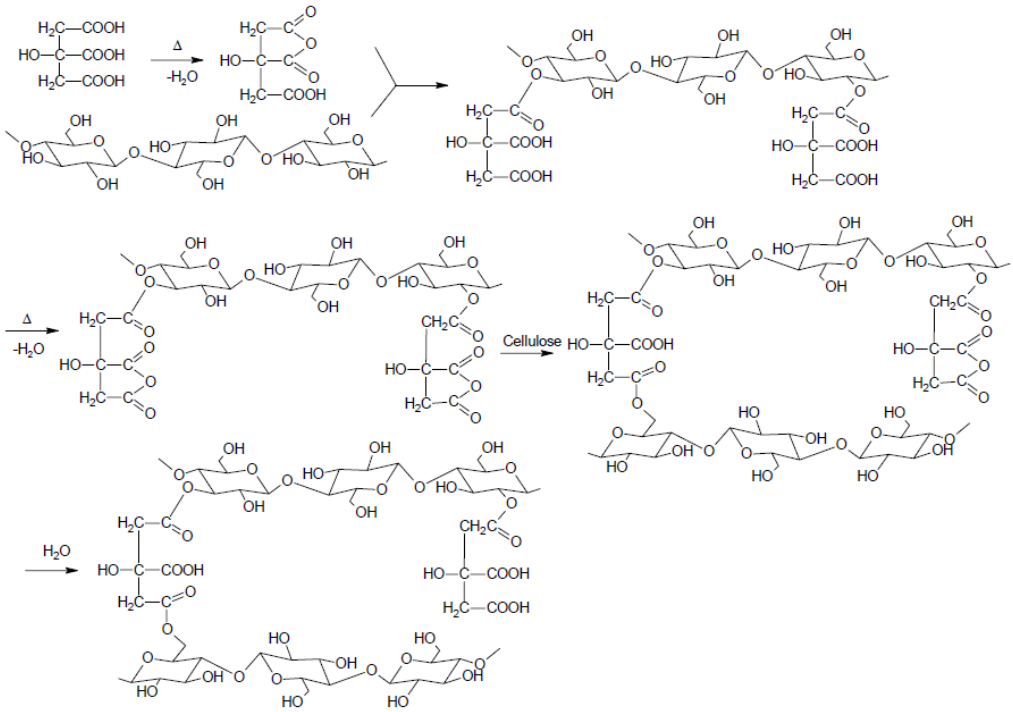
Προσροφητικά μέσα	**q_m (mg/g)**
Πριονίδι από meranti	34,246
Χιτοζάνη	16,36
Λάσπη υψικαμίνου	64,2
Στάχυα καλαμποκιού	8,29
Φλοιοί φυστικιών	29,14
Πίτουρο Αραβοσίτου	142,86
Λιγνίνη	102,4
Φύλλα Τσαγιού	78,87
Σάγος	46,6
Φτέρη	40
Φλοιοί αραχίδας	39,4
Βρύα τύρφης	30,7
Κέλυφος φουντουκιού	28,18
Πριονίδια	21,05
Φλοιός ρυζιού	11,4
Κέλυφος αμυγδάλου	8,08
Φλοιοί ρυζιού	5,69

Πίνακας 3: Μέγιστη ροφητική ικανότητα, λιγνινοκυτταρνινούχων μέσων για την απομάκρυνση μολύβδου.

Μία συνοπτική παρουσίαση των βιβλιογραφικών αποτελεσμάτων για την απομάκρυνση μολύβδου με χρήση λιγνινοκυτταρινούχων υλικών, παρουσιάζεται στον προηγούμενο πίνακα.[75,76]

5.2 Ανασκόπηση χρήσης κιτρικού οξέος ως μέσο τροποποίησης για την χημική κατεργασία λιγνινοκυτταρινούχων υλικών.

Τα ακατέργαστα προσροφητικά μέσα τροποποιήθηκαν με διάφορες μεθόδους προκειμένου να ενισχυθεί η προσροφητική του ικανότητα. Οι Wing *et al*. (1996a,b; 1997) τροποποίησαν παραπροϊόντα αμύλου και καλαμποκιού με κιτρικό οξύ και παρατήρησε σημαντική βελτίωση στην απομάκρυνση χαλκού. Εκτός από αυτές τις κυτταρινούχες ουσίες τροποποιήθηκε και πρωτείνη σόγιας με κιτρικό οξύ. (Wing *et al.*, 1997; Sessa and Wing *et al*, 1998). Σε όλες τις περιπτώσεις, απαιτήθηκε θερμική ενέργεια για την μετατροπή του προϊόντος συμπύκνωσης, του ανυδρίτη κιτρικού οξέος. Ο ενεργός ανυδρίτης ενώθηκε με υδροξυλικές ομάδες του αμύλου και του καλαμποκιού για να σχηματίσει εστερικούς δεσμούς και να εισάγει καρβοξυλικές ομάδες στις φυτικές ίνες όπου προσδέθηκε. Η προσθήκη του καρβοξυλικού οξέος βελτίωσε την πρόσδεση θετικά φορτισμένων ιόντων μετάλλων. Ο Wing (1996a) τόνισε επίσης ότι περαιτέρω θέρμανση προκαλεί περισσότερους κιτρικούς ανυδρίτες οι οποίοι μπορούν να δημιουργήσουν σταυροειδείς δεσμούς ανάμεσα σε μόρια κυτταρίνης και αμύλου. Τροποποίηση αμυλούχων ή κυτταρινούχων παραπροϊόντων με κιτρικό οξύ, μπορεί να εξυπηρετεί διπλό σκοπό: την βελτιωμένη απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και την σταθερότητα του μορίου λόγω των σταυροειδών δεσμών (Εικόνα 6).[60,67,68,69,70]

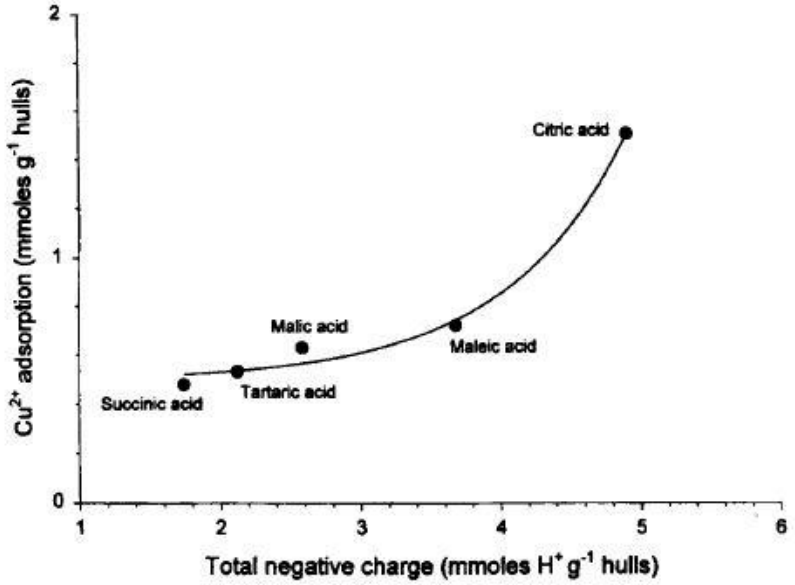


Εικόνα 6: Ενσωμάτωση Κιτρικού οξέος στην αλυσίδα της κυτταρίνης και δημιουργία σταυροειδών δεσμών.

Οι μέθοδοι κατεργασίας που έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια, απαιτούν την χρήση οξέος με τρεις ή περισσότερες όξινες ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν θερμοχημικά και να εστεροποιήσουν υδροξύλια της κυτταρίνης. Ο στόχος σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι ο σχηματισμός δύο ή περισσοτέρων σταυροειδών δεσμών ανά μόριο οξέος, μεταξύ των δομικών μονάδων της κυτταρίνης. Οι δεσμοί αυτοί βελτιώνουν την διαβροχή των προϊόντων χαρτιού και ενισχύουν μόνιμα της μηχανικές αντοχές του. Ένα οξύ που αποτελείται από τουλάχιστον δύο καρβοξυλικές ομάδες, όπως το μαλεικό οξύ και το ηλεκτρικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όμως είναι δύσκολη η επίτευξη μιας δεύτερης εστεροποίησης, η οποία είναι απαραίτητη για τη δημιουργία σταυροειδών δεσμών. Θεωρείται απαραίτητος ο σχηματισμός ενός 5μελούς ή 6μελούς δακτυλίου ανυδρίτη που θα λειτουργήσει ως ενδιάμεσο για την διευκόλυνση της αντίδρασης, ο οποίος δε θα υπήρχε μετά την πρώτη εστεροποίηση(Welch and Kottes-Andrews 1989) (Choi 1992).

Επιπλέον υπάρχει και άλλος λόγος για την επιλογή του κιτρικού οξέος. Ενώ θεωρητικά, με κάποιο μεγαλύτερο οξύ (π.χ. ένα τετρακαρβοξυλικό οξύ) θα υπήρχαν περισσότερες ενεργές θέσεις, από το κιτρικό οξύ, πρακτικά κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ένα πολυκαρβοξυλικό οξύ, μπορεί να δημιουργήσει έναν μεγάλο αριθμό σταυροειδών δεσμών, χάνοντας την ιδιότητα του να δημιουργεί νέες ενεργές θέσεις προσρόφησης στην κυτταρίνη (Caulfield 1994).[66,71,72,73]

Στο Διάγραμμα 1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση της χημικής κατεργασίας με τρικαρβοξυλικό κιτρικό οξύ και άλλα δικαρβοξυλικά οξέα για την προσρόφηση ικανότητα υφάλων σόγιας σε ιόντα χαλκού.[74]



Διάγραμμα 1: Απομάκρυνση ιόντων χαλκού συναρτήσει του Φορτίου της επιφάνειας λιγνινοκυτταρινούχου μέσου που υπέστη κατεργασία από δικαρβοξυλικά οξέα και το τρικαρβοξυλικό κιτρικό οξύ.

5.3 Χρήση χαρτόμαζας από χαρτί εφημερίδας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, έχει μελετηθεί σε άλλες δύο ερευνητικές εργασίες. Στην πρώτη, χρησιμοποιήθηκε απομελανωμένη χαρτόμαζα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, S. Chakravarty et al. (2007), ενώ στη δεύτερη για την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου S. Chakravarty et al. (2006). Η διαφορά ανάμεσα στα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο εργασίες, είναι ότι στην περίπτωση απομάκρυνσης ψευδαργύρου πραγματοποιήθηκε τετράωρη χημική κατεργασία με διάλυμα 5% Na_2HPO_4, ώστε να ενσωματωθεί το οξύ στη δομή της χαρτόμαζας. Τόσο στην πρώτη, όσο και στη δεύτερη εργασία η προσαρμογή των δεδομένων ήταν αρκετά καλή τόσο στο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης Langmuir όσο και στο Freundlich. Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των μελετούμενων προσροφητικών μέσων στη δέσμευση του ψευδαργύρου υπολογίστηκε στην τιμή 9,2 mg/g και για του χαλκού 27,7 mg/g. Επιπλέον στην χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα παρατηρήθηκε αύξηση της ισχύος των δεσμών κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου κατεργασίας. [77,78]

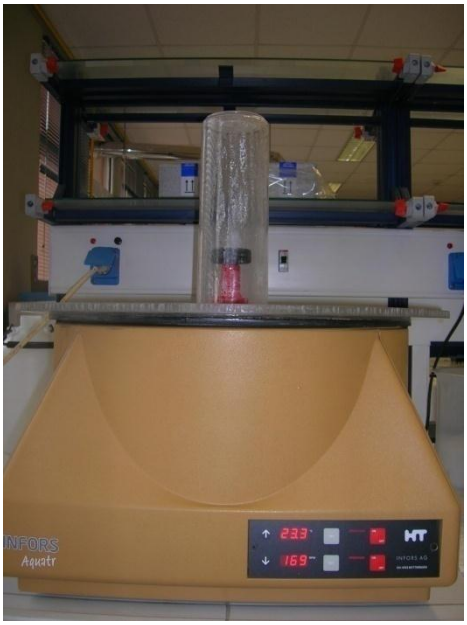
5.4 Πειράματα διαλείποντος έργου.

5.4.1 Ορισμός συστήματος

Στην παρούσα εργασία διεξήχθησαν πειράματα με τη χρήση αντιδραστήρων διαλείποντος έργου. Το υπό εξέταση σύστημα σε κάθε πειραματική διαδικασία, αποτελούνταν από την στερεή φάση (χαρτόμαζα), την υγρή φάση (διάλυμα μολύβδου) και το δοχείο (αντιδραστήρας διαλείποντος έργου). Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης (συστήματα προσρόφησης) και της εκρόφησης (συστήματα εκρόφησης). Οι διεργασίες έλαβαν χώρα στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, οι οποίοι βρίσκονταν υπό ανάδευση σε ανακινούμενο υδατόλουτρο (εικόνα 7), σε σταθερές συνθήκες (170rps, και 25°C).

5.4.2 Διαχωρισμός Φάσεων

Ο διαχωρισμός της στερεής (υπόλειμμα) από την υγρή φάση (διήθημα) πραγματοποιήθηκε με συσκευή διήθησης υπό κενό, χρησιμοποιώντας μεμβράνη Whatman 0,45μm. Η συλλογή των διηθημάτων έγινε σε δοκιμαστικούς σωλήνες.



Εικόνα 7 Ανακινούμενος Αναδευτήρας.

5.4.3 Ανάλυση Δειγμάτων

Η ανάλυση των διηθημάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασμοτοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο Agilent Technologies (200 Series AA) (Εικόνα 8).

Εικόνα 8 Agilent Technologies (200 Series AA)

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Παρασκευή - Προετοιμασία προσροφητικού μέσου.

6.1.1 Παρασκευή φυσικά κατεργασμένης Χαρτόμαζας.

Διαδικασία.

Πρώτη ύλη για την παρασκευή του υπό εξέταση ροφητικού μέσου στοχεύοντας στην απομάκρυνση ιόντων μολύβδου, αποτελεί το χαρτί εφημερίδας (θερμομηχανική χαρτόμαζα). Η παραχθείσα μη απομελανωμένη και μηχανικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, προήλθε ακολουθώντας τα κάτωθι στάδια:

Κατά το πρώτο στάδιο έγινε συλλογή ενός αριθμού εντύπων εφημερίδας γνωστού εκδοτικού οίκου ένα μήνα μετά την ημερομηνία κυκλοφορία τους.

Κατά το δεύτερο στάδιο, ποσότητα 100g χαρτιού εφημερίδας τεμαχίστηκε σε λωρίδες ώστε να καταστεί ευκολότερη η πολτοποίηση, χρησιμοποιώντας κοινό καταστροφέα χαρτιών (paper-shredding machine, Fellowes, PS-62C).

Το τρίτο στάδιο περιλάμβανε τη δημιουργία αιωρήματος 100g ινών χαρτιού σε όγκο απιονισμένου νερού 3L, προκειμένου να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίωες 3,3%. Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετήθηκε στον πολτοποιητή (Maelstrom) για 20min, έτσι ώστε να γίνει ομογενοποίηση του μίγματος ως προς τα περιεχόμενα στα κομμάτια της εφημερίδας μελάνια.

Στο τέταρτο στάδιο το αιώρημα των ινών, διηθήθηκε υπό κενό με χρήση ηθμού Buchner, ώστε να απομακρυνθεί το νερό.

Στο τέταρτο στάδιο πραγματοποιήθηκε πολύωρη (>10h) ξήρανση στους 50°C, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας από το νωπό κομμάτι χαρτόμαζας που αποτέλεσε το υπόλειμμα μετά το πέρας της διήθησης.

Κατά το τελικό στάδιο η ξηρή χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε αναμεικτήρα (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) για περίπου ένα λεπτό προκειμένου να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp), και μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το υδατικό διάλυμα του Pb η οποία βάσει βιβλιογραφίας Chakravarty et al. (2007), ευνοεί την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων.[78]

Η μορφή του προσροφητικού μέσου για κάθε στάδιο της παρασκευής του, απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 9):

Εικόνα 9: Στάδια παρασκευής προσροφητικού μέσου: τεμαχισμός εφημερίδας, ξήρανση μετά την πολτοποίηση και τελική, χνουδωτή μορφή προσροφητικού.

6.1.2 Παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας.

Διαδικασία.

Στη χημική κατεργασία της μη απομελανωμένης χαρτόμαζας ως μέσο τροποποίησης χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ (citric acid).Η κατεργασία απαιτεί τον εμποτισμό μίας ποσότητας φυσικά κατεργασμένης, μη απομελανωμένης, χαρτόμαζας σε διάλυμα κιτρικού οξέος συγκεντρώσεων 0,5N και 1N. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Marshall και Jones (1996) όπως επίσης και των Wing *et al.* (1996a), για την αύξηση της προσρόφησης σε λιγνινοκυτταρινούχες υλικά (ύφαλα σόγιας), οι πειρματατικές συνθήκες στην κατεργασία είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος εμποτισμού και η συγκέντρωση του μέσου τροποποίησης. Στις εργασίες αυτές, μελετήθηκαν η επίδραση της θερμοκρασίας σε εύρος 90 έως 150°C και του χρόνου εμποτισμού με το κιτρικό οξύ σε εύρος 0 έως 120min, με την αύξηση των οποίων επήλθε αύξηση στην ροφητική ικανότητα του κατεργασμένου μέσου[60,67,79]. Στην παρούσα εργασία οι συνθήκες που επιλέχθησαν είναι χρόνος εμποτισμού 120min και θερμοκρασίας 90°C. Αρχικά ζυγίσθηκαν 10g μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και αναμίχθηκαν με 400ml κιτρικού οξέος. Το αιώρημα ινών μέσα σε διάλυμα κιτρικού οξέος αναδεύτηκε για 2 ώρες με χρήση μηχανικού αναδευτήσα σε σταθερή θερμοκρασία 90°C.

Μετά το πέρας του χρόνου επαφής της χαρτόμαζας με το κιτρικό οξύ, η επεξεργασμένη χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε φούρνο με θερμό αέρα στους 50°C, όπου υπέστει πολύωρη (>10h) ξήρανση.

Στη συνέχεια ο χαρτοπολτός ξεπλύθηκε με 3L απιονισμένου νερού και διηθήθηκε υπό κενό με τη χρήση ηθμού Buchner ώστε να απομακρυνθεί η περίσσια του κιτρικού οξέος και τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 40°C, μέχρι απόκτησης σταθερού ξηρού βάρους.

Στο τελικό στάδιο της προετοιμασίας η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε αναμεικτήρα (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) προκειμένου να χνουδωτή υφή (fluffy), έτσι ώστε η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα

να αποκτήσει την ίδια ειδική επιφάνεια με τη φυσικά κατεργασμένη. Τέλος έγινε προσδιορισμός της υγρασίας της παραχθείσας χαρτόμαζας.

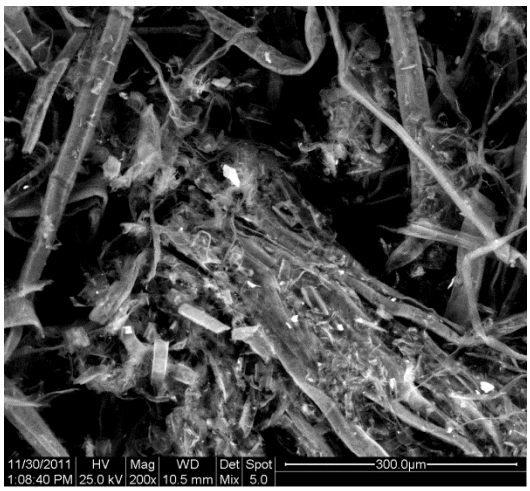
6.2 Χαρακτηρισμός προσροφητικού μέσου.

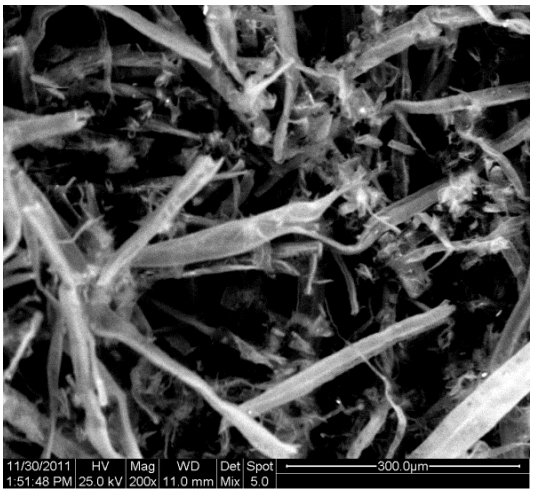
6.2.1 Ανάλυση SEM.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) εξετάζει τη μικροδομής της χαρτόμαζας μέσω εικόνων υψηλού βαθμού διείσδυσης. Οι εικόνες αυτές προσφέρουν πληροφορίες για τα συστατικά και τις προσμίξεις του υλικού, τον τρόπο σύνδεσης του και τη μορφολογία τους.

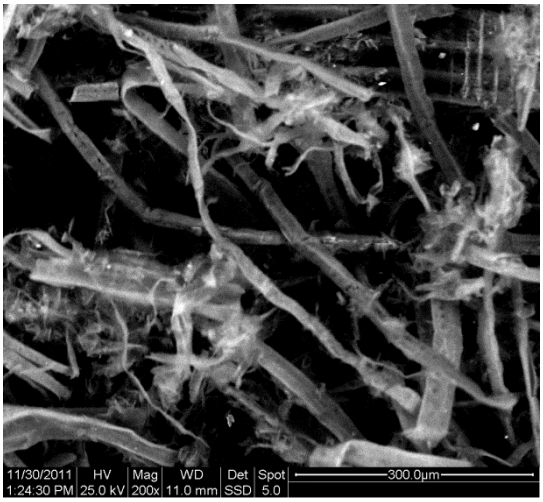
Η SEM είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η μέθοδος SEM βασίζεται στην ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. [80]

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι διαφορές στη δομή της μη απομελανωμένης χαρτόμαζας μετά από μηχανική και χημική κατεργασία.





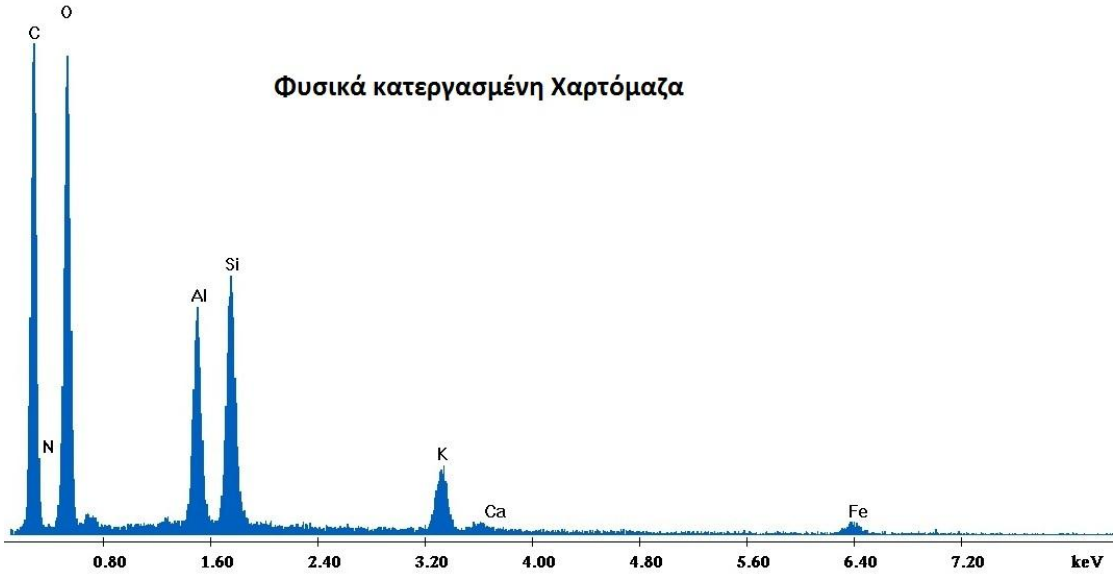
Εικόνα 10: Φυσικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα. **Εικόνα 11: Χημικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα με 0,5N.**



Εικόνα 12: Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα 1N.

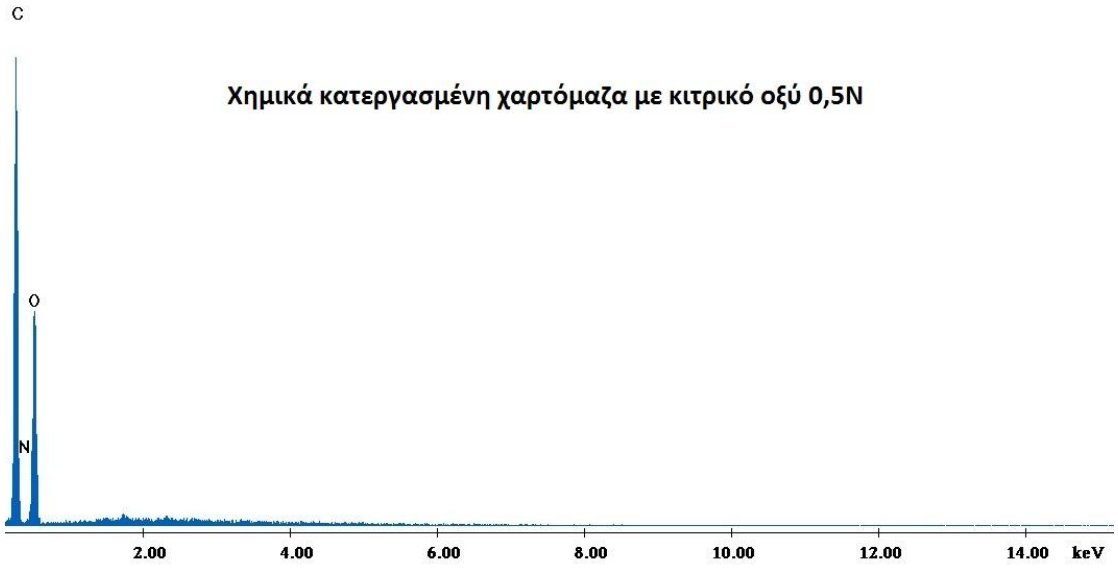
Από τις εικόνες 10, 11 και 12 παρατηρείται διαφορά κυρίως στη σύσταση των χαρτομαζών που έχουν υποστεί διαφορετική κατεργασία. Η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα περιείχε προσμίξεις (ανόργανες ενώσεις, σύμπλοκα), οι οποίες φαίνονται να είναι πλευρικά συνδεδεμένες στις ίνες της χαρτόμαζας. Αντίθετα οι προσμίξες αυτές δεν παρατηρήθηκαν στη χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, τόσο με 0,5N κιτρικό οξύ, όσο και με 1N κιτρικό οξύ. Επιπλέον οι ίνες της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας εμφανίζονται περισσότερο γραμμικές χωρίς να σχηματίζουν στραυροειδείς δεσμούς και διακλαδώσεις. Επιπλέον βρίσκονται σε διεσπαρμένη μορφή, χωρίς να σχηματίζουν συσσωματώματα.

Στα ακόλουθα διαγράμματα απεικονίζεται η μέση ποιοτική σύσταση της χαρτόμαζας.

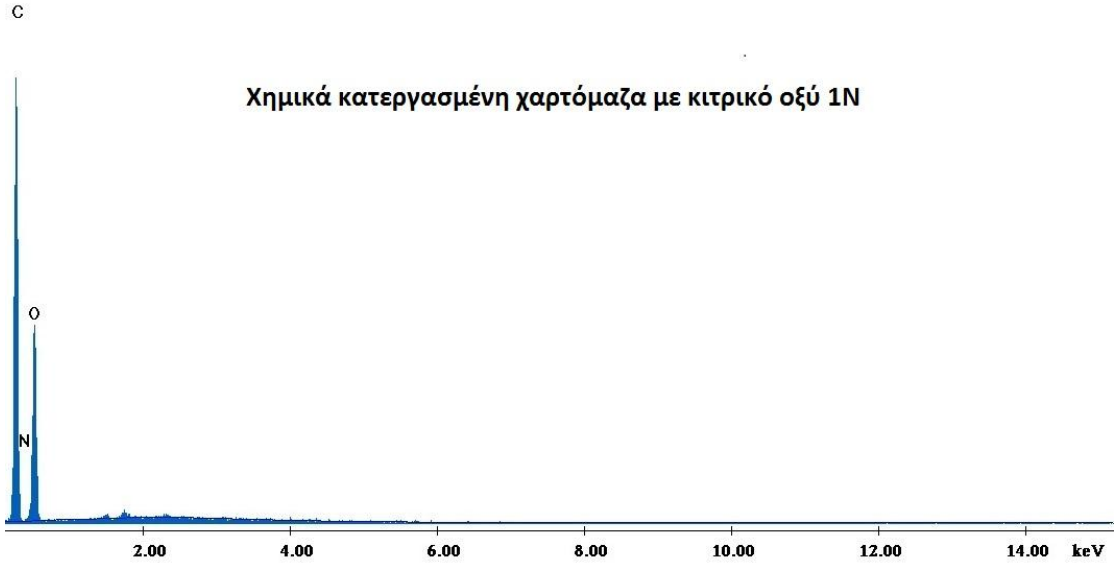


Διάγραμμα 2

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 1, 2 και 3, οι προσμίξεις που απομακρύνθηκαν κατά την επαφή της χαρτόμαζας με το κιτρικό οξύ, είναι κυρίως οξείδια του αργυλίου και του πυριτίου καθώς και ιόντα του καλίου και του ασβεστίου.



Διάγραμμα 3



Διάγραμμα 4

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ποσοτικών μετρήσεων των S. Chakravarty *et al.* (2008), της μεθόδου της φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων X (XRF- X-ray Fluorescence) τα παρακάτω ανόργανα στοιχεία (Fe 0,11%, Si 1,07%, Ca 1,07%, Mn 0,56%, Al 0,32%), συνθέτουν τη δομή του χαρτιού εφημερίδας. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεις αυτών μειώθηκαν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, κατά την χημική κατεργασία της εφημερίδας με φωσφορικό οξύ[77]. Τα ποσοστά των ανόργανων μετρήσεων συμφωνούν ποιοτικά με τα αποτελέσματα του Ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX) για την υπό εξέταση χαρτόμαζα. Η προσθήκη του

κιτρικού οξέος στις ίνες του χαρτιού εφημερίδας προκαλεί μείωση στην τιμή του pH του αιωρήματος ινών με αποτέλεσμα τα μεταλλοκατιόντα που σχηματίζουν ανόργανες ενώσεις στις ίνες να αντικαθίστανται από υδρογονοκατιόντα.

6.2.2 Ανάλυση XRF

Ο προσδιορισμός των ανόργανων στοιχείων του δείγματος που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα, γίνεται με **φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων Χ** (XRF). Η μέθοδος XRF βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας κατάλληλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος. Η ακτίνες Χ έχουν επαρκή ενέργεια ώστε να διεισδύσουν σε στερεά δείγματα και έτσι καθίστανται κατάλληλες για τη διερεύνηση της εσωτερικής τους δομής.[81]

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

	Φυσικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα		**Κατεργασμένη με κιτρικό οξύ 0,5N Χαρτόμαζα**		**Κατεργασμένη με κιτρικό οξύ 1N Χαρτόμαζα**	
Ανόργανα πρόσθετα	***mg / g***	***Συμμετοχή στο Ανόργανο Φορτίο***	***mg / g***	***Συμμετοχή στο Ανόργανο Φορτίο***	***mg / g***	***Συμμετοχή στο Ανόργανο Φορτίο***
Si	5,48	35%	2,81	46%	4,26	48%
Ca	2,99	19%	0,13	2%	0,08	1%
Al	2,54	16%	1,30	21%	2,17	24%
S	1,55	10%	0,83	14%	0,93	10%
K	1,07	7%	0,52	8%	0,74	8%
Cl	0,71	5%	0,11	2%	0,06	1%
Fe	0,47	3%	0,33	5%	0,45	5%
Ni	0,18	1%	0,11	2%	0,11	1%
Na	0,17	1%	-	0%	-	0%
Mg	0,098	1%	-	0%	-	0%
Ti	0,077	0%	-	0%	0,08	1%
Mn	0,058	0%	-	0%	-	0%
P	0,044	0%	-	0%	0,02	0%
Σύνολο Ανόργανων Προσμίξεων	15,437		6,140		8,910	

Πίνακας 4 Αποτελέσματα ανάλυσης XRF

Και από την ανάλυση XRF, αποδεικνύεται ότι τα πρόσθετα της χαρτόμαζας είναι κυρίως δισθενή κατιόντα και ότι το πυρίτιο είναι το πρόσθετο που συναντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον επιβεβαιώνεται ποσοτικά η απομάκρυνση των προσμίξεων μετά την χημική κατεργασία με οξύ.

6.3 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου από υδατικά διαλύματα, με χρήση φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας.

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών του μηχανισμού προσρόφησης για την απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+} από μη απομεναλωμένη χαρτόμαζα. Η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με φυσικά και με χημικά κατεργασμένες χαρτόμαζες. Στη μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης εξετάσθηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH καθώς και της ποσότητας χαρτόμαζας όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση του εξεταζόμενου μετάλλου. Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την εύρεση των ισόθερμων εξισώσεων ρόφησης καθώς και τη μελέτη της κινητικής του φαινομένου.

6.3.1 Εύρεση βέλτιστου pH για την απομάκρυνση ιόντων Pb^{2+}.

<u>Διαδικασία</u>

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα μολύβδου με τη διάλυση ποσότητας νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ σε απιονισμένο νερό, συγκέντρωσης 300mg/l (C_0). Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στην τιμή 3, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός δυσδιάλυτων σύμπλοκων ενώσεων του μολύβδου. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με προσθήκη διαλυμάτων HNO_3 (0,1-1N) και NaOH (0,1-0,5N).

Ποσότητα χαρτιού ($m_{χαρτ}$) 1g, του ροφητικό μέσου (χαρτόμαζα) ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων (συνυπολογιζόμενης της υγρασίας) και τοποθετήθηκε σε δοχεία.

Όγκος 120 ml αρχικου διαλύματος ρυθμίστηκε σε τιμές pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 και 9. Ο όγκος από κάθε διάλυμα διαφορετικής τιμής pH, διαχωρίστηκε σε δύο επιμέρους όγκους.

- Ο πρώτος, 100ml αναμίχθηκε με το ροφητικό μέσο μέσα στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, αφού επαναρυθμίστηκε το pH στην τιμή που είχε το διάλυμα πριν την ανάμιξη, τοποθετήθηκε σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμεινε για (t_e), 2ώρες και αναδεύτηκε με ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.
- Ο δεύτερος, 20ml διηθήθηκε υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) και το υπόλειμμα της διήθησης, συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα ως αρχικό διάλυμα για το αντίστοιχο pH.

Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα διαλύματος/χαρτόμαζας κάθε αντιδραστήρα διηθήθηκε υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. Το διήθημα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα.

Τέλος τα διηθήματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μολύβδου.

Πειραματικά Αποτελέσματα

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η ροφητική ικανότητα υπολογίζονται ως εξής:

$$Συνολική\ Απομάκρυνση\ Pb^{2+} = \frac{C_o - C_e}{C_o} 100\% \quad (6.3.i)$$

$$Προσροφητική\ Ικανότητα\ Pb^{2+} = \frac{(C_o\ - C_e\ )V}{m} \quad (6.3.ii)$$

όπου:

C_0: Αρχική συγκέντρωση μολύβδου.

C_e: Συγκέντρωση μολύβδου στην υγρή φάση.

pH	3-9
$m_{χαρτιού}$ (g)	1
t_e (h)	2
C_o (mg/l)	300

Πίνακας 5: Συνθήκες Προσρόφησης

	pH	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Pb /g Ροφ.Μέσου)
Φυσικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα	3	297,46	258,42	13%	3,90
	4	319,9	245,82	23%	7,41
	5	316,16	203,29	36%	11,29
	6	224,90	86,85	61%	13,81
	7	203,04	27,55	86%	17,55
	8	209,46	10,41	95%	19,91
	9	204,05	1,041	99%	20,30

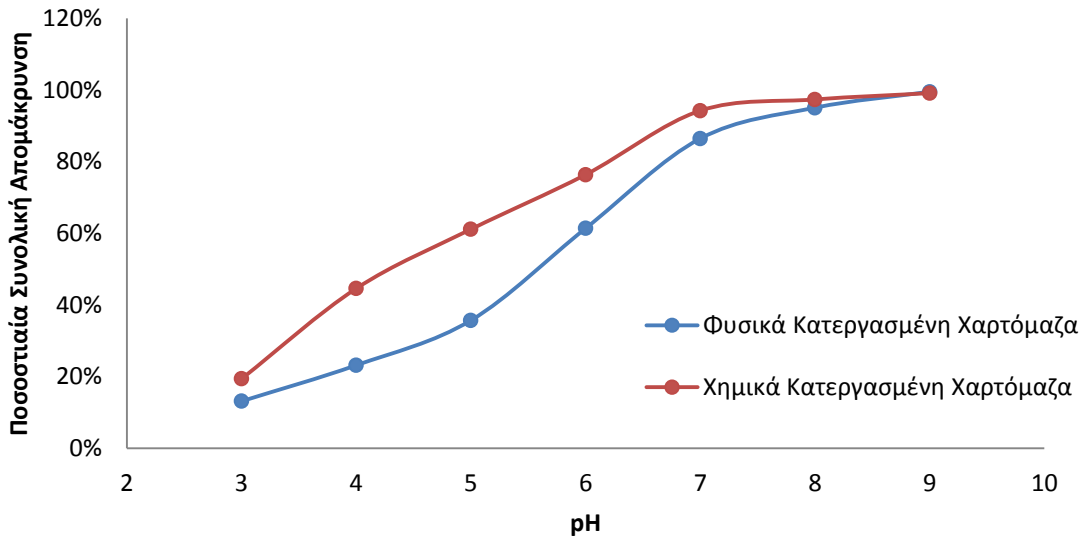
Πίνακας 6: Πειραματικά αποτελέσματα για Φυσικα κατεργασμένη Χαρτόμαζα

Στο μελετούμενο εύρος pH, οι συνολικές απομακρύνσεις κυμαίνονται από 13% έως 99%, ενώ οι τιμές της προσροφητικής ικανότητσς από 3,9 έως 20,30 mg/g.

	pH	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Pb /g Ροφ.Μέσου)
Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα	3	328,77	265,03	19%	6,374
	4	327,6	181,53	45%	14,607
	5	325,17	126,45	61%	19,872
	6	305,3	72,2	76%	23,31
	7	268,87	15,564	94%	25,3306
	8	262,03	6,995	97%	25,5035
	9	267,3	2,429	99%	26,4871

Πίνακας 7: Πειραματικά αποτελέσματα για Χημικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 1N.

Συγκριτικά με τα αποτελέσματα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας, η χημικά κατεργασμένη παρουσιάζει αυξημένες απομακρύνσεις και προσροφητικές ικανότητες σε όλες τις τιμές του pH. Η επίδραση του pH στη συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων μολύβδου από φυσικά και χημικά κατεργασμένες χαρτόμαζας παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 5: Επίδραση pH στην απομάκρυνση μολύβδου

Απ΄το διάγραμμα, προκύπτει ότι υπάρχουν δύο περιοχές του pH στις οποίες κυριαρχεί διαφορετικός μηχανισμός απομάκρυνσης. Η αρχική συγκέντρωση του μολύβδου είναι αρκετά μεγάλη (300mg/l) και παρατηρήθηκε καθίζηση του μετάλλου για τιμές pH μεγαλύτερες του 5,8. Για τιμές του pH από 3 έως 6 παρατηρείται ότι κυρίαρχος μηχανισμός είναι η προσρόφηση, ενώ για τιμές του pH από 6 έως 9 ο μόλυβδος σχηματίζει δυσδιάλυτα σύμπλοκα σχηματίζοντας ίζημα. Η κλίση των γραφιμάτων στην περιοχή από 5,5 μέχρι και 7, παρουσιάζει απότομη αύξηση, δείγμα της έναρξης καθίζησης του μετάλου. Μετά την τιμή 7 το γράφημα παρουσιάζει πλατό καθώς η συνολική απομάκρυνση τήνει στο 100%.[10]

Παρατηρείται επίσης ότι η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, παρουσιάζει μεγαλύτερες απομακρύνσεις από τη φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Η χημική τροποποίηση αυξάνει την συνολική απομάκρυνση αλλά και τη ροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας. Η μέγιστη αύξηση στην περιοχή pH 3 έως 9 παρατηρείται στην τιμή 4 (97%), ενώ η ελάχιστη στην τιμή 3 (63%).

6.3.2 Εύρεση βέλτιστης αναλογίας χαρτόμαζας - διαλύματος μολύβδου.

Διαδικασία.

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα μολύβδου με τη διάλυση ποσότητας νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ σε απιονισμένο νερό, συγκέντρωσης C_0. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6, με προσθήκη διαλυμάτων HNO_3 (0,1-1N) και NaOH (0,1-0,5N).

Ποσότητα χαρτόμαζας ($m_{χαρτ}$) 0,05g, 0,1g, 0,25g, 0,5g, 0,75g, 1g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων (συνυπολογιζόμενης της υγρασίας) και τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στα δοχεία αυτά τοποθετούνται 100ml αρχικού διαλύματος μολύβδου και όπου ήταν απαραίτητο, το pH ρυθμίστηκε, στην τιμή που είχε το διάλυμα πριν την ανάμιξη του διαλύματος με τη χαρτόμαζα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου αναδεύτηκαν για 2 ώρες (t_e), σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.
Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα διαλύματος/χαρτόμαζας κάθε αντιδραστήρα, διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να γίνει διαχωρισμός μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης για όλες τις διαφορετικές ποσότητες χαρτόμαζας.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι πειραματικές συνθήκες. Η συνολική απομάκρυνση και η ροφητική ικανότητα υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii :

pH	6
$m_{χαρτιού}$ (g)	0,05-1
t_e (h)	2
C_o (mg/l)	300

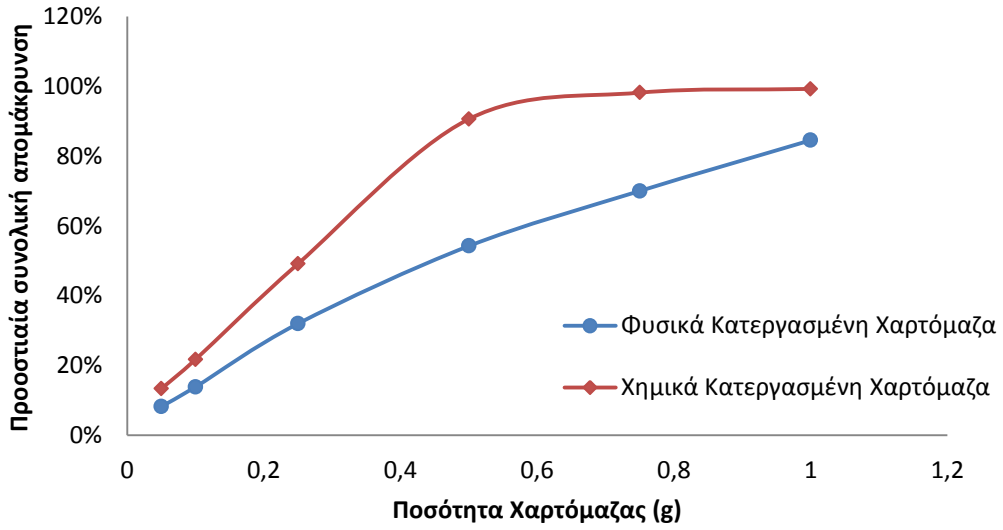
Πίνακας 8 Συνθήκες προσρόφησης.

	$m_{χαρτ}$ (g)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Ροφ.Ουσίας /g Ροφ.Μέσου)
Φυσικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα	0,05	101,57	93,200	8%	0,837
	0,1	101,57	87,480	14%	1,409
	0,25	101,57	69,060	32%	3,251
	0,5	101,15	46,280	54%	5,487
	0,75	101,15	30,335	70%	7,082
	1	101,15	15,634	85%	8,552

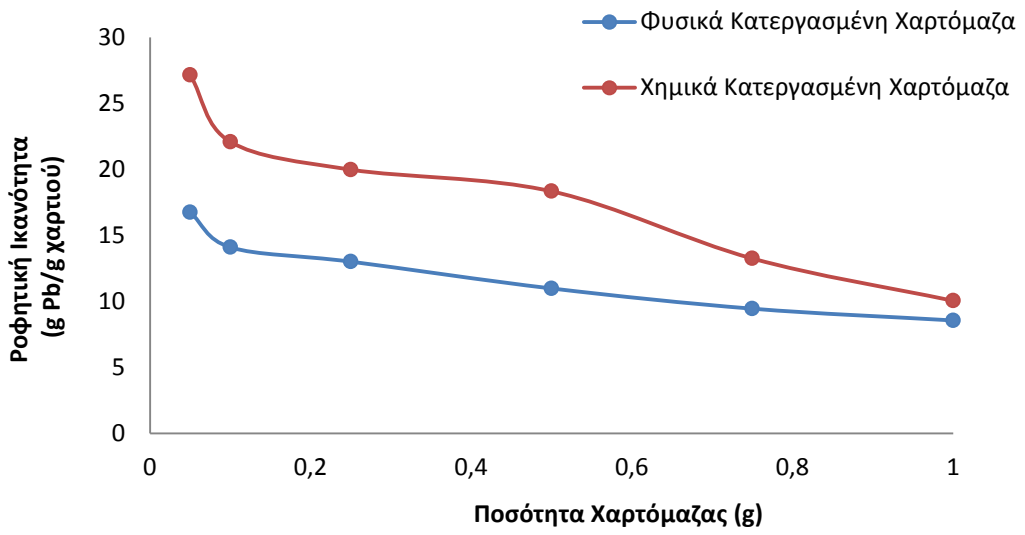
Πίνακας 9: Πειραματικά αποτελέσματα φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας.

	$m_{χαρτ}$ (g)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Ροφ.Ουσίας /g Ροφ.Μέσου)
Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα	0,05	101,57	88,000	13%	1,357
	0,1	101,57	79,490	22%	2,208
	0,25	101,57	51,635	49%	4,994
	0,5	101,15	9,482	91%	9,167
	0,75	101,15	1,835	98%	9,932
	1	101,15	0,757	99%	10,039

Πίνακας 10: Πειραματικά αποτελέσματα χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1N.



Διάγραμμα 6: Επίδραση της ποσότητας ροφητικού μέσου στην απομάκρυνση μολύβδου.



Διάγραμμα 7: Επίδραση της μάζας του ροφητικού μέσου στη ροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας σε μόλυβδο.

Στο διάγραμμα που απεικονίζει την επίδρασης της ποσότητας του ροφητικού μέσου στην προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας, παρατηρείται μείωση της ροφητικής ικανότητας με αύξηση της ποσότητας ροφητικού μέσου.

Με την αύξηση της μάζας του ροφητικού μέσου, ο αριθμός των ενεργών θέσεων αυξάνεται, οι οποίες λειτουργούν ανταγωνιστικά για την πρόσδεση ίδιου αριθμού ιόντων μετάλλου. Επιπλέον, οι ίνες της χαρτόμαζας επικαλύπτουν η μία την άλλη, μη έχοντας καλή διασπορά μέσα στο διάλυμα μολύβδου. Αυτό συμβάλλει στη στερεοχημική παρεμπόδισητων διαθέσιμων ενεργών θέσεων από τα ιόντα μολύβδου, (Pons and Fuste, 1993)[83]. Για το λόγο αυτό η προσροφητική ικανότητα των δύο μέσων μειώνεται με την αύξηση της ποσότητάς τους.

Στο διάγραμμα της συνολικής απομάκρυνσης προκύπτει ότι η συνολική απομάκρυνση είναι ανάλογη της ποσότητας χαρτιού. Αυτό οφείλεται στο ότι το πλήθος των ενεργών θέσεων αυξάνεται με την αύξηση του ροφητικού μέσου Babel and Kurniawan *et al.* (2004), Najua *et al.* (2008).[83]

Η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, παρουσιάζει μεγαλύτερη απομάκρυνση ιόντων μολύβδου καθώς και ροφητική ικανότητα από τη φυσικά κατεργασμένη. Οι διαφορές είναι σχεδόν σταθερές για τα σημεία 0,05g, 0,1g, 0,25g, 0,5g και κυμαίνονται από 55-65%. Στα σημεία 0,75g και 1g παρατηρείται μείωση της αύξησης στο 40% και 17%, δείγμα του επερχόμενου κορεσμού του διαλύματος μολύβδου από χαρτόμαζα.

6.3.3 Εύρεση χρόνου ισορροπίας προσρόφησης ιόντων μολύβδου (Κινητική προσρόφησης).

Διαδικασία.

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα μολύβδου με τη διάλυση ποσότητας νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ σε απιονισμένο νερό, συγκέντρωσης C_o. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στη τιμή 6, με προσθήκη διαλυμάτων HNO_3 (0,1-1N) και NaOH (0,1-0,5N).

Ποσότητα χαρτιού ($m_{χαρτ}$) 0,1g, του ροφητικό μέσου ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων (συνυπολογιζόμενης της υγρασίας) και τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στα δοχεία αυτά τοποθετήθηκαν 100ml από κάθε ένα από τα αρχικά διαλύματα και όπου ήταν απαραίτητο, επαναρυθμίστηκε το pH στην τιμή που είχαν τα διαλύματα πριν την ανάμιξη με τη χαρτόμαζα.

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ακινούμενο υδατόλουτρο, όπου κάθε δοχείο παρέμεινε για διαφορετικούς χρόνους επαφής από 0 έως 180min, t_e, στις 170rpm και στους 25^oC.

Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα διαλύματος/χαρτόμαζας κάθε αντιδραστήρα και ίδιου όγκου ποσότητα από το αρχικό διάλυμα μολύβδου, διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. Τα διηθήματα των διηθήσεων συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η προσροφητική ικανότητα υπολογίζονται με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii:

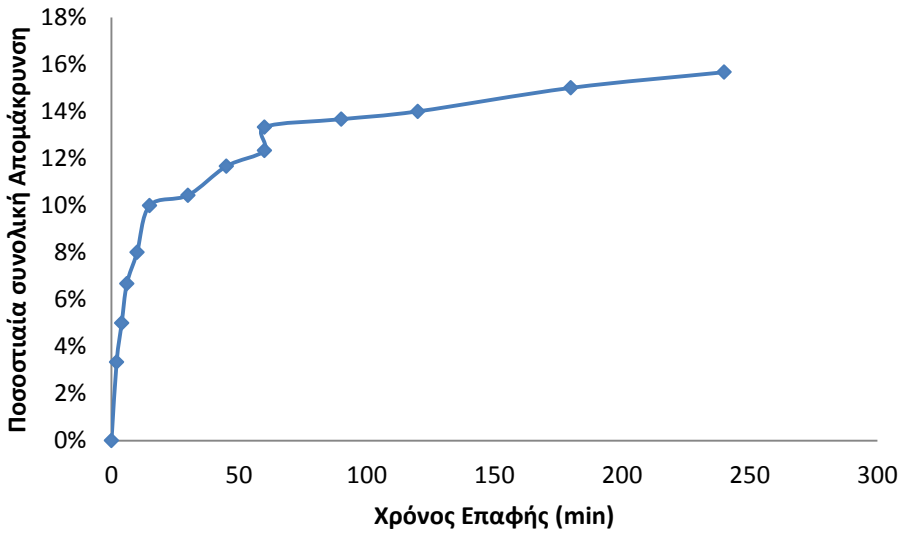
pH	6
$m_{χαρτ}$ (g)	1
t_e (min)	0-180
C_o (mg/l)	300

Πίνακας 11: Συνθήκες Προσρόφησης.

Χρόνος Επαφής (min)	Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική ικανότητα, q_t (mg/g)
0	300	0%	0
2	290	3%	10
4	285	5%	15
6	280	7%	20
10	276	8%	24
15	270	10%	30
30	268,7	10%	31,3
45	265	12%	35
60	263	12%	37
60	260	13%	40
90	259	14%	41
120	258	14%	**42**
180	255	15%	45

Πίνακας 12: Πειραματικά αποτελέσματα.

Από τα αποτελέσματα των τελικών συγκεντρώσεων του μολύβδου παρατηρείται ότι μετά από την πρώτη ώρα υπάρχει μία τάση σταθεροποίησης της συγκέντρωσης. Οι μεταβολές στη συγκέντρωση Pb^{2+} από εκείνο το σημείο και μετά, μεταβάλεται αμελητέα. Η επιλογή του χρόνου ισορροπίας έγινε στις 2 ώρες (120min). Η ροφητική ικανότητα στο σημείο αυτό, χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς ως ροφητική ικανότητα ισορροπίας (q_e) . Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 8: Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση.

Από την κλίση του διαγράμματος προκύπτει η ταχύτητα ρόφησης των ιόντων Pb^{2+} από τη χαρτόμαζα. Η αρχική μεγάλη ταχύτητα ρόφησης, σταδιακά μειώνεται και τήνει να μηδενιστεί για χρόνους επαφής μεγαλύτερους των 60min. Η μείωση της ταχύτητας του φαινομένου της προσρόφησης υποδηλώνει τη σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των ιόντων Pb^{2+} στην υγρή και στη στερεή φάση, δηλαδή τα ιόντα Pb^{2+} που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα Pb^{2+} που έχουν προσροφηθεί στην στερεή φάση.

Κινητική πρώτης τάξης.

Η γραμμική εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης είναι η εξής:

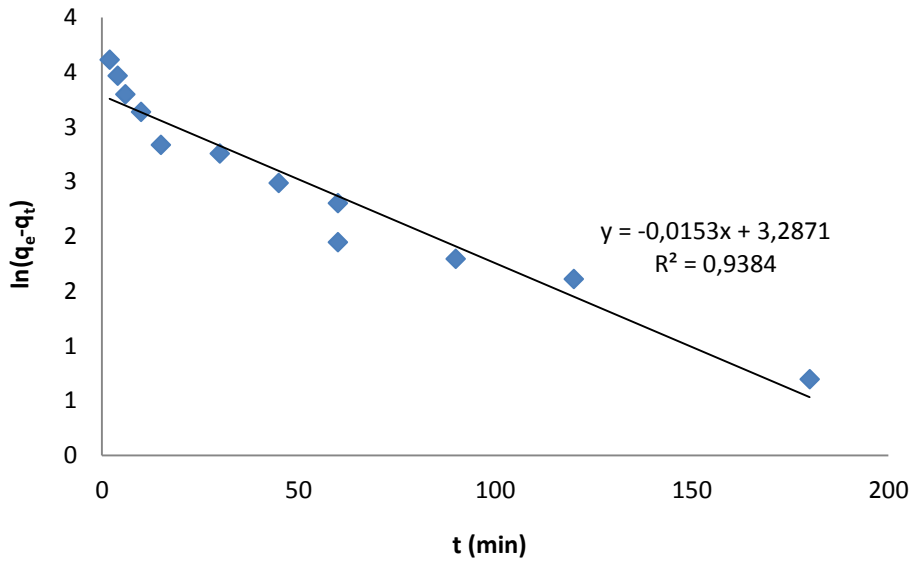
$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \qquad (4.3.i)$$

όπου:

q_e: Ροφητική ικανότητα χαρτόμαζας σε ιόντα μολύβδου στην ισορροπία.

q_t: Ροφητική ικανότητα χαρτόμαζας σε ιόντα μολύβδου για χρόνο επαφής t.

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής $y = ax + \beta$, όπου: $\alpha = -k_1$ και $\beta = lnq_{eq}$. Στην εξίσωση αυτή προσαρμόστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή τα πειραματικά δεδομένα και υπολογίστηκαν οι εξισώσεις της γραμμής τάσης και του συντελεστή συσχέτισης (R^2).



Διάγραμμα 9: Κινητική πρώτης τάξης.

<u>Κινητική δεύτερης τάξης.</u>

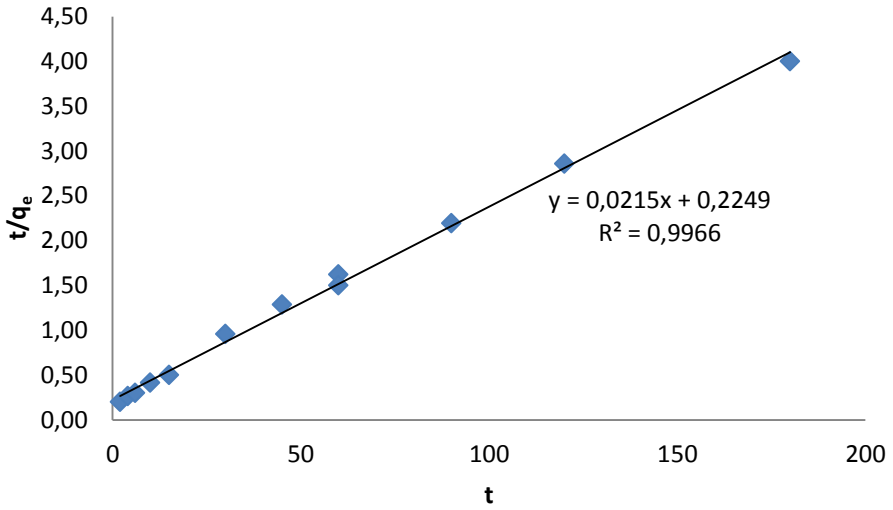
Η γραμμική εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης είναι η ακόλουθη:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \qquad (4.3.ii)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής $y = ax + \beta$, όπου: $\alpha = \frac{1}{q_e}$ και $\beta = \frac{1}{{q_e}^2 k_2}$.

Στην εξίσωση αυτή προσαρμόστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή τα

πειραματικά δεδομένα και υπολογίστηκαν οι εξισώσεις της γραμμής τάσης και του συντελεστή συσχέτισης (R^2).



Διάγραμμα 10: Κινητική δεύτερης τάξης.

Με βάση τους συντελεστές α,β των εξισώσεων των γραμμών τάσεων που προέκυψαν, υπολογίστηκαν για κάθε τάξη οι σταθερές k και οι ροφητικές ικανότητες στην ισορροπία (q_e). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης του κάθε κινητικού μοντέλου.

Πρώτης Τάξης	**α**	**β**	**k_1**	**q_{eq}**	**R^2**
	-0,0206	3,2857	0,0206	26,72	0,9290
Δεύτερης Τάξης	**α**	**β**	**k_2**	**q_{eq}**	**R^2**
	0,0215	0,2249	0,0021	46,51	0,9966

Πίνακας 13: Συγκριτικός πίνακας παραμέτρων 1ης και 2ης τάξης.

Συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης (R^2) των δύο μοντέλων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια στο μοντέλο της κινητικής ρόφησης δεύτερης τάξης. Επιπλέον η ροφητική ικανότητα στο σημείο ισορροπίας t=120min, έχει τιμή 47 mg/g, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την τιμή του μοντέλου της δεύτερης τάξης (46,51 mg/g).

6.3.4 Εξέταση της ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης (ισόθερμες)

Διαδικασία.

Παρασκευάστηκαν υδατικά διάλυματα μολύβδου αρχικών συγκεντρώσεων (C_o) 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/l. Στα οποία ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6, με

προσθήκη διαλυμάτων HNO_3 (0,1-1N) και NaOH (0,1-0,5N), για κάθε αρχικό διάλυμα.

Ποσότητες χαρτόμαζας 1g ($m_{χαρτ}$) η κάθε μία, του ροφητικό μέσου ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με 100ml από κάθε ένα από τα αρχικά διαλύματα και όπου ήταν απαραίτητο, επαναρυθμίστηκε το pH στην τιμή 6, που είχαν τα διαλύματα πριν την ανάμιξη με τη χαρτόμαζα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 2 ώρες (t_e) σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.

Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα διαλύματος/χαρτόμαζας κάθε δοχείου διηθήθηκε υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. 100 ml από κάθε αρχικό διάλυμα διηθήθηκαν με παρόμοια διαδικασία ώστε να χρησιμοποιηθούν ως τα αντίστοιχα αρχικά διαλύματα. Τα διηθήματα συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες.

Τέλος αναλύθηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) η συγκέντρωση μολύβδου των διηθημάτων για όλες τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις και τα αντίστοιχα αρχικά τους διαλύματα.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η προσροφητική ικανότητα υπολογίζονται με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii:

pH	6
$m_{χαρτιού}$ (g)	1
t_e (h)	2
C_o (mg/l)	100-1000

Πίνακας 14: Συνθήκες Προσρόφησης.

	Θεωρητική αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Pb /g Ροφ.Μέσου)
Φυσικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα	100	102,9	16,6	84%	8,64
	200	223,2	96,9	57%	12,62
	400	411,6	274,6	33%	13,7
	600	651,6	486,0	25%	16,56
	800	842,2	663,6	21%	17,86
	1000	1044,2	842,9	19%	20,13

Πίνακας 15: Πειραματικά αποτελέσματα Φυσικά κατεργασμένης Χαρτόμαζας.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης η συνολική απομάκρυνση μειώνεται, ενώ η ροφητική ικανότητα, αυξάνεται.

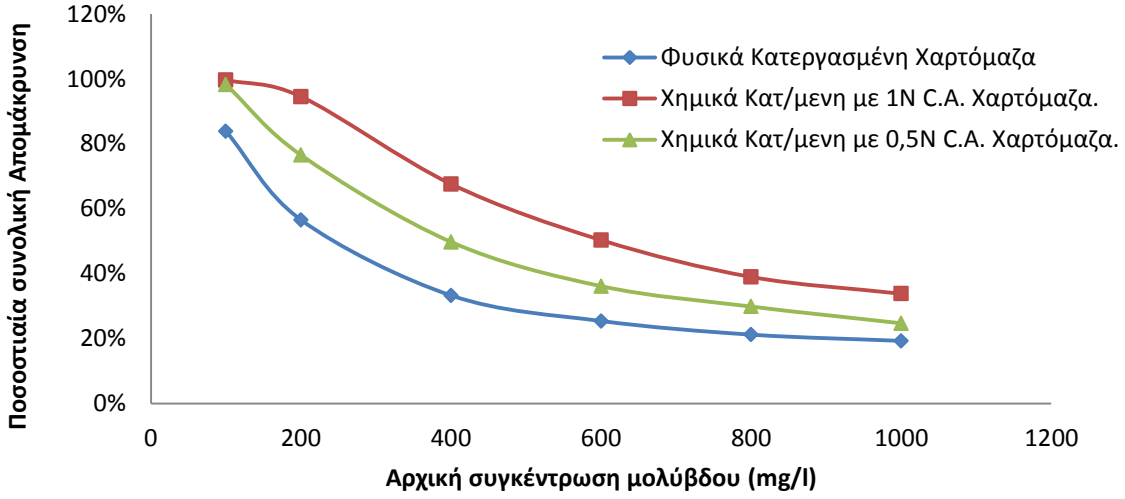
	Θεωρητική αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Pb /g Ροφ.Μέσου)
Χημικά Κατ/μενη με *1N* C.A. Χαρτόμαζα.	100	102,96	0,34	100%	10,26
	200	223,15	12,15	95%	21,10
	400	411,6	133,30	68%	27,83
	600	651,6	323,60	50%	32,80
	800	842,2	513,90	39%	32,83
	1000	1044,2	691,20	34%	35,30

Πίνακας 16: Πειραματικά αποτελέσματα Χημικά κατεργασμένης Χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0,5N.

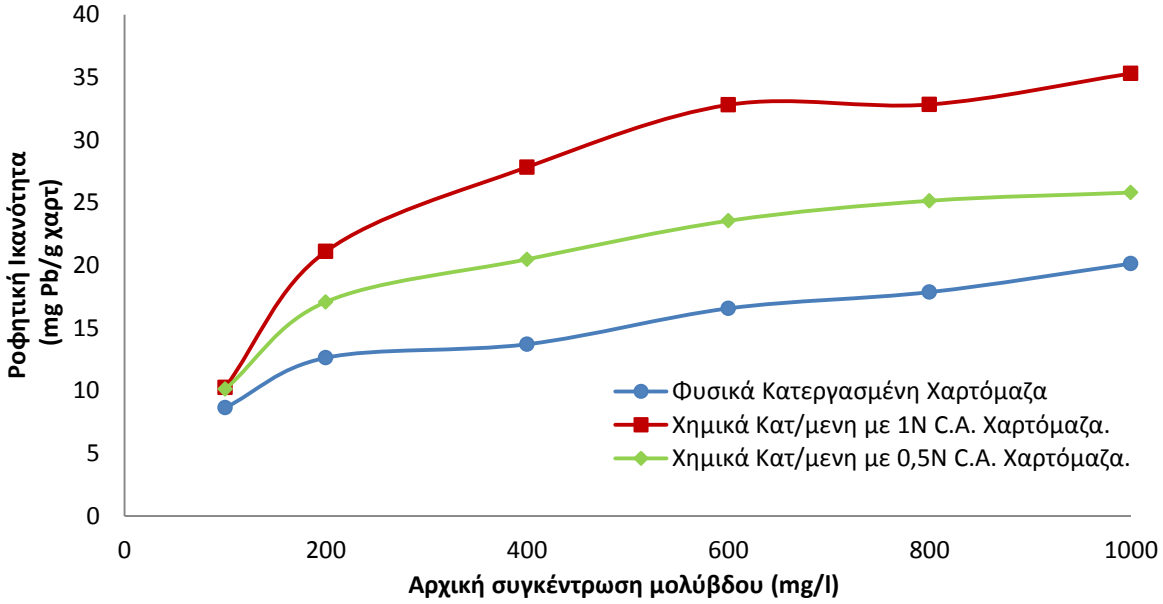
	Θεωρητική αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg Pb /g Ροφ.Μέσου)
Χημικά Κατ/μενη με *0,5N* C.A. Χαρτόμαζα.	100	102,96	1,81	98%	10,12
	200	223,15	52,36	77%	17,08
	400	411,6	206,80	50%	20,48
	600	651,6	416,10	36%	23,55
	800	842,2	590,70	30%	25,15
	1000	1044,2	786,20	25%	25,80

Πίνακας 17: Πειραματικά αποτελέσματα Χημικά κατεργασμένης Χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1N.

Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας, οι χημικά κατεργασμένες παρουσιάζουν μεγαλύτερες συνολικές απομακρύνσεις και ροφητικές ικανότητες. Μάλιστα η κατεργασμένη με 1N κιτρικού οξέος χαρτόμαζα είναι αποδοτικότερο προσροφητικό μέσο από εκείνη με 0,5N, σύμφωνα με τα αποτελέσματα ου παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 11: Μεταβολή της απομάκρυνσης μολύβδου με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου.



Διάγραμμα 12: Μεταβολή της ροφητικής ικανότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης μολύβδου.

Στο διάγραμμα που απεικονίζει την συνολική απομάκρυνση, γίνεται φανερή η τάση της ποσότητας χαρτιού να κορεστεί από ιόντα μολύβδου. Αυτός είναι ο λόγος που με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου η κλίση των καμπυλών του διαγράμματος συνεχώς μειώνεται.

Αντίθετα στο διάγραμμα της ροφητικής ικανότητας με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβοδυ, τα ιόντα μολύβδου, υπερισχύουν των ανταγωνιστικών τους ιόντων (όπως H_3O^+) και προσδένονται στις ενεργές θέσεις του ροφητικού μέσου

ευκολότερα. Συνεπώς η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται με διαρκώς μειούμενο ρυθμό με την αύξηση της συγκέντρωσεις, μέχρι να επέλθει κορεσμός του ροφητικού μέσου.

Παρατηρήσεις.

Παρατηρήθηκε ότι η χημική κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας μη απομεναλωμένης χαρτόμαζας, η οποία προήλθε από χαρτί εφημερίδας.

Ποσοτικά, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος κατά την χημική κατεργασία, είχε σαν αποτέλεσμα την επιπλέον αύξηση στην ροφητική ικανότητα του μέσου καθώς και στη συνολική του απομάκρυνση. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι ποσοστιαίες αυξήσεις στη συνολική απομάκρυνση και στη ροφητική ικανότητα των χημικά κατεργασμένων μέσων από το φυσικά κατεργασμένο.

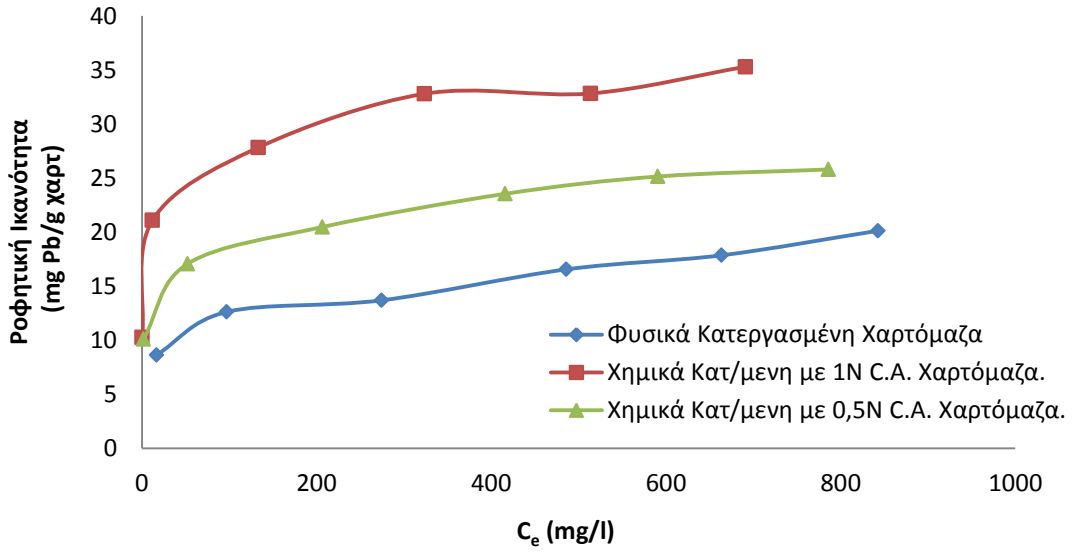
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση (mg/l)	Αύξηση προσροφ.ικανότητας φυσικά - χημικά (με Κιτρικό οξύ 1N) κατεργασμένων μέσων	Αύξηση προσροφ. ικανότητας φυσικά - χημικά (με Κιτρικό οξύ 0,5N) κατεργασμένων μέσων
100	19%	17%
200	67%	35%
400	103%	49%
600	98%	42%
800	84%	41%
1000	75%	28%

Πίνακας 18: Ποσοστιαία αύξηση ροφητικής ικανότητας χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε σχέση με τη φυσικά κατεργασμένη.

Οι μέγιστες αυξήσεις φτάνουν στο διπλασιασμό της ροφητικής ικανότητας (103%) για κατεργασμένη χαρτόμαζα με 1N κιτρικό οξύ, ενώ υπάρχει αύξηση μέχρι 49% για κατεργασμένη χαρτόμαζα με 0,5N κιτρικό οξύ. Ενώ για την μικρότερη τιμή αρχικής συγκέντρωσης (100 mg/l) παρατηρείται διαφορά μόλις 2% ανάμεσα στα δύο κατεργασμένα μέσα, για μεγαλύτερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου η αύξηση στην κατεργασμένη χαρτόμαζα με 1N κιτρικού οξέος είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη με 0,5N.

Μοντέλα Ισόθερμων Προσρόφησης.

Στο παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζονται οι προσροφητικές ικανότητες στις καταστάσεις ισορροπίας. Τα σημεία αυτά q_e και C_e, χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στα μοντέλα των ισόθερμων προσρόφησης που ακολουθούν.



Διάγραμμα 13: Ροφητική Ικανότητα σε κάθε σημείο ισορροπίας.

Για τον σχεδιασμό των μοντέλων του Langmuir και του Freundlich, απαιτείται τα διαγράμματα C_e/q_e-C_e και $\log q_e$-$\log C_e$.

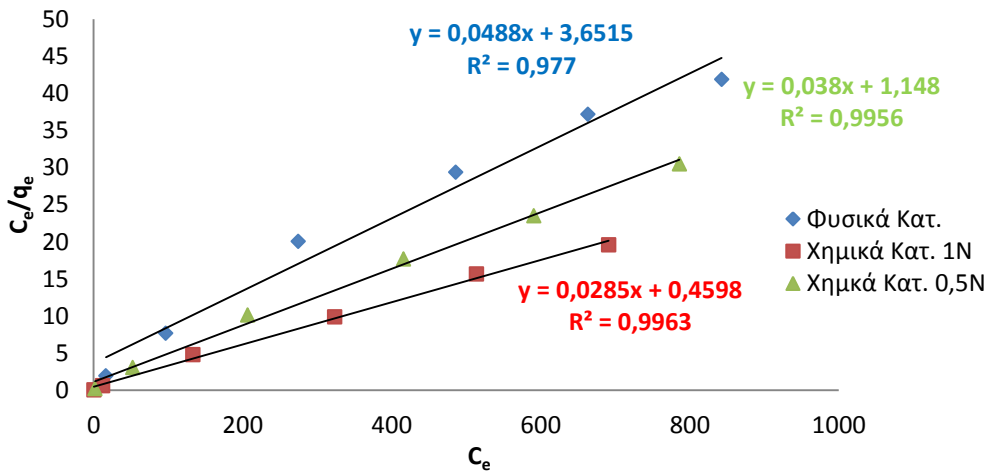
<u>Langmuir</u>

$$\textit{Γραμμική μορφή:}\ \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.2.iii)$$

Από την εξίσωση της γραμμικής μορφής (4.2.iii) προκύπτουν οι δύο συντελεστές της εξίσωσης:

$$\beta = \frac{1}{q_m K_L} \ \text{και}\ \alpha = \frac{1}{q_m}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2.iv)$$



Διάγραμμα 14: Ισόθερμες εξίσωσης Langmuir.

Σχεδιάστηκαν οι ισόθερμες και προέκυψαν οι εξισώσεις των ευθειών και οι συντελεστές απόκλισης τους, για κάθε ροφητικό μέσο.

Υπολογίστηκαν οι q_m και K_L σταθερές της εξίσωσεις Langmuir και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Ροφητικό μέσο	a	b	q_m	K_L	R_L
Φυσικά Κατ/μένη Χαρτόμαζα	0,488	3,6515	2,04918	0,133644	0,0071-0,0678
Χημικά Κατ. Χαρτόμαζα με 0,5N C.A.	0,038	1,148	26,31579	0,033101	0,0281-0,2269
Χημικά Κατ. Χαρτόμαζα με 1N C.A.	0,0285	0,4598	35,08772	0,061983	0,0152-0,1355

Πίνακας 19

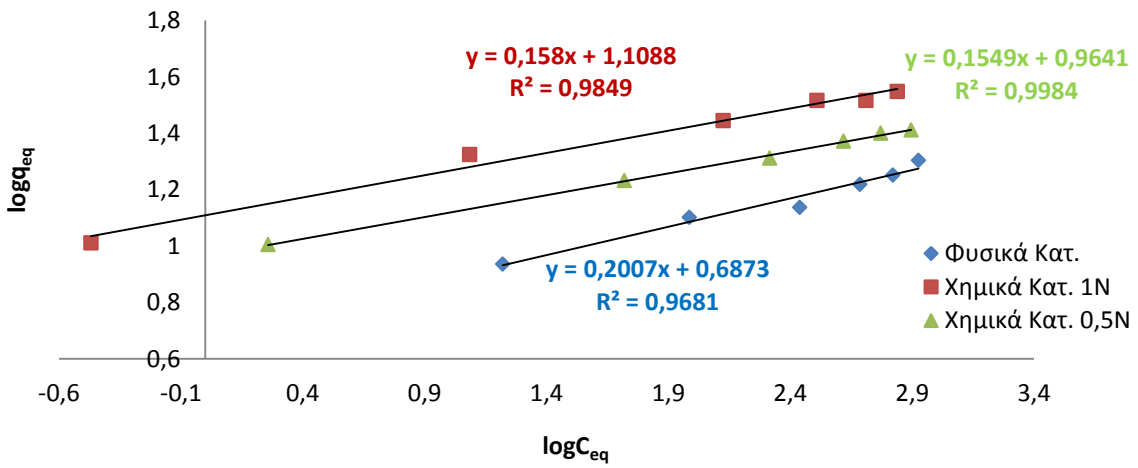
<u>Freundlich</u>

Λογαριθμική μορφή:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n} logC_e \quad (6.3.i)$$

Από την εξίσωση της λογαριθμικής μορφής (6.3.i) προκύπτουν οι δύο συντελεστές της εξίσωσεις:

$$\beta = logK_F \quad \text{και} \quad a = \frac{1}{n}$$



Διάγραμμα 15: Ισόθερμες Εξισώσεις Freundlich.

Υπολογίστηκαν οι n και K_F σταθερές της εξίσωσεις Freundlich και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Ροφητικό μέσο	a	b	n	K_F
Φυσικά Κατ/μένη Χαρτόμαζα	0,2007	0,6873	4,9826	4,8674
Χημικά Κατ. Χαρτόμαζα με 0,5N C.A.	0,1549	0,9641	6,4558	9,2066
Χημικά Κατ. Χαρτόμαζα με 1N C.A.	0,1580	1,1088	6,3291	12,8469

Πίνακας 20

Επιλογή μοντέλου ισόθερμων προσρόφησης

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για τα δύο μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης.

		Κατεργασμένη Χαρτόμαζα		
Ισόθερμη εξίσωσης	Παράμετρος	Φυσικά	Χημικά με 1N	Χημικά με 0,5N
Langmuir	q_m	20,49	35,09	26,32
	K_L	0,0134	0,0620	0,0331
	R_L	0,0071-0,0678	0,0281-0,2269	0,0152-0,1355
	R^2	0,9771	0.9963	0.9956
Freundlich	n	4,98	6,33	6,46
	K_F	4,8674	12,8469	9,2066
	R^2	0,9681	0,9849	0,9984

Πίνακας 21: Παράμετροι μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης για όλα τα προσροφητικά μέσα.

Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης των μοντέλων Langmuir και Freundlich για τις φυσικά και χημικά κατεργασμένες χαρτόμαζες είναι αρκετά υψηλές και παρουσιάζοντας αμελητέες διαφορές.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσίασαν καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο Langmuir σε σχέση με το μοντέλο Freundlich, όπως φαίνεται από τους συντελεστές συσχέτισης, R^2 για κάθε μέσο.

Ο συντελεστής R_L, για κάθε προσροφητικό μέσο έχει τιμές μεταξύ 0 και 1, ενώ ο συντελεστής 1/n έχει και αυτός τιμή μικρότερη του 1. Συνεπώς και για τα τρία ροφητικά μέσα η προσρόφηση θεωρείται ευνοική.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Langmuir η προσρόφηση είναι μονοστρωματική και αντιστρέψιμη. Επιπλέον τα προσροφημένα ιόντα μολύβδου δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν μετακινούνται οριζόντια, καθώς όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν οι παράμετροι q_m και K_L του μοντέλου. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m, της χαρτόμαζας αυξήθηκε με την χημική κατεργασία και μάλιστα όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του οξέος της κατεργασίας, τόσο μεγαλύτερη ήταν η αύξηση που προκάλεσε. Η K_L είναι σταθερά που σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και συνεπώς με την ενέργεια προσρόφησης. Και σε αυτήν την περίπτωση είναι φανερή η επίδραση της χημικής κατεργασίας της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ. Μεγαλύτερη ισχύ

δεσμού προσρόφησης παρουσιάζει η χαρτόμαζα κατεργασμένη με 1N κιτρικού οξέος, ενώ ακολουθούν η χαρτόμαζα κατεργασμένη με 0,5N και η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.

6.4 Μελέτη αναγέννησης προσροφητικού μέσου και ανάκτηση μετάλλου.

Στόχος των πειραμάτων στην παρούσα πειραματική ενότητα της εκρόφησης είναι η μελέτη της μεταβολής της ροφητικής ικανότητας της μη απομελανωμένης φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας, κατά την επαναχρησιμοποίηση της σε διαδοχικούς κύκλους ρόφησης-εκρόφησης ιόντων Pb^{2+}. Για την μελέτη της μεταβολής της ροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας, ήταν αναγκαίος ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών εκρόφησης. Οι βέλτιστες συνθήκες της ρόφησης, επιλέχθησαν στην πειραματική ενότητα της κατεργασίας του ροφητικού μέσου (pH, t_e, $m_{χαρτ}$, $V_{ρόφ}$). Για την εκρόφηση, με δεδομένη την τιμή της $m_{χαρτ}$, αφού δεν έγινε προσθαφαίρεση χαρτόμαζας στην εκρόφηση, ήταν απαραίτητη η εύρεση των βέλτιστων τιμών του pH, του χρόνου εκρόφησης $t_{εκρ}^{eq}$, και του όγκου του μέσου εκρόφησης, $V_{εκρ}$. Αρχικά επιλέχθηκαν διάφορα μέσα εκρόφησης και μελετήθηκε η επίδραση τους στη συγκέντρωση των εκροφούμενων ιόντων Pb^{2+}. Το pH στα πειράματα του κεφαλαίου της εκρόφηση θα καθοριζόταν από το είδος και τη συγκέντρωση του μέσου εκρόφησης.. Στη συνέχεια, αποσκοπώντας στη μείωση του κόστους της διεργασίας, ερευνήθηκε η δυνατότητα εκρόφησης ιόντων Pb^{2+}, με χρήση μικρότερου όγκου του επιλεγμένου μέσου εκρόφησης.

Σύμφωνα με τον S. Chakravarty *et al.* (2007), η απλή έκπλυση με ισχυρό οξύ οδήγησε σε εκροφήσεις της τάξης του 90%. Ο χρόνος επαφής στην πειραματική ενότητα της εκρόφησης επιλέχθηκε να είναι μία ώρα, (t_e'), ώστε να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο ισορροπίας.[78]

6.4.1 Επιλογή Μέσου Προσρόφησης.

<u>Διαδικασία.</u>

Τα υπό εξέταση μέσα εκρόφησης: HCl (0,05N-0,1N- 0,5N), HNO_3(0,05N-0,1N-0,5N), Κιτρικό Οξύ (0,1N- 0,5N), NaCl (0,1N-0,5N-1N), KCl (0,1N-0,5N-1N). Το αρχικό διάλυμα μολύβδου είναι συγκέντρωσης 100mg/l (C_0).

Για κάθε συγκέντρωση μέσου εκρόφησης, ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου στον οποίο τοποθετήθηκαν 1g χαρτόμαζας ($m_{χαρτ}$), και 100ml από το αρχικό διάλυμα μολύβδου, αναδεύτηκε σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, για 2 ώρες (t_e) σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25°C.

Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm). Τα υπολείμματα των διηθήσεων συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες ώστε να αναλυθεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+} στην υγρή φάση. Η ποσότητα της χαρτόμαζα που βρισκόταν με τη μορφή ινών στις διηθητικές μεμβράνες

σε κάθε διήθηση, ανακτήθηκε και αφού πρώτα ζυγίστηκε, τοποθετήθηκε σε καινούργιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Στα δοχεία αυτά προστέθηκαν 100ml όγκου ($V_{εκ}$) από τα διαλύματα κάθε μέσου εκρόφησης. Τα μίγματα στα δοχεία αυτά, τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 1 ώρα (t_e') σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.

Μετά το τέλος της ανάδευσης τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm). Τα διηθήματα των διηθήσεων συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες ώστε να αναλυθεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+}στην υγρή φάση.

Τέλος αναλύθηκαν τα δείγματα από τα συστήματα ρόφησης και εκρόφησης με τη μέθοδο της Φασμοτομετρίας ατομικής απορρόφησης καθώς επίσης και δείγμα από το αρχικό διάλυμα μολύβδου.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι υπολογισμένες από τα πειραματικά δεδομένα , τιμές της προσροφητικής και της εκροφητικής ικανότητας και των ποσοστιαίων απομακρύνσεων της προσρόφησης και της εκρόφησης. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$Ποσοστιαία\ Συνολική\ Προσρόφηση\ Pb^{2+} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100\% \quad (6.4.i)$$

$$Ποσοστιαία\ Συνολική\ Εκρόφηση\ Pb^{2+} = \frac{C_e{}'}{C_0 - C_{eq}^{προσ}} 100\% \quad (6.4.ii)$$

$$Ροφητική\ Ικανότητα\ Pb^{2+} = \frac{(C_0 - C_e\ )V_ρ}{m} \quad (6.4.iii)$$

$$Εκροφητική\ Ικανότητα\ Pb^{2+} = \frac{C_e' V_{εκ}}{m} \quad (6.4.iv)$$

όπου:

C_0: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος μολύβδου.
C_e: Η συγκέντρωση ιόντων Pb^{2+} στην υγρή φάση, στην προσρόφηση.
$C_{e'}$: Η συγκέντωση των ιόντων Pb^{2+} στο μέσο εκρόφησης.
$V_ρ$: Όγκος συστήματος ρόφησης
$V_{εκ}$: Όγκος συστήματος εκρόφησης

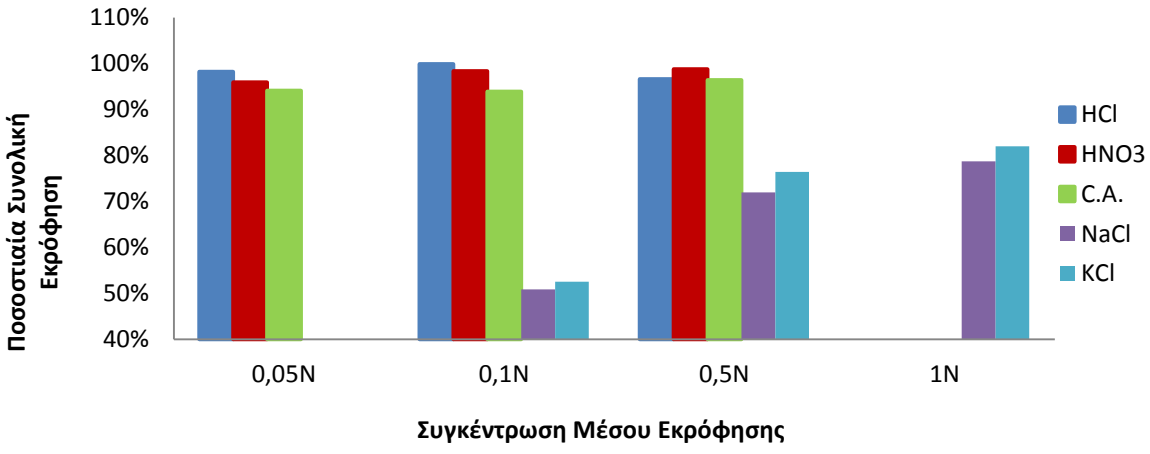
Προσρόφηση		Εκρόφηση	
pH	6	**pH**	-
$V_ρ$ (ml)	100	**$V_{εκ}$ (ml)**	100
t_e (h)	2	**t_e' (h)**	1
C_0 (mg/l)	100		
$m_{χαρτ}$ (g)	1		

Πίνακας 22: Συνθήκες Προσρόφησης Εκρόφησης.

Μέσα Εκρόφησης	Ροφητική Ικανότητα (mg/g)	Εκροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση
NaCl 0,1N	8,71	4,43	85%	51%
NaCl 0,5N	8,75	6,30	86%	72%
NaCl 1 N	8,19	6,44	92%	79%
KCl 0,1N	8,74	4,60	86%	53%
KCl 0,5N	8,68	6,64	85%	76%
KCl 1 N	8,20	6,72	92%	82%
Citric Acid 0,05 N	8,80	8,29	86%	94%
Citric Acid 0,1 N	8,61	8,09	84%	94%
Citric Acid 0,5 N	8,46	8,15	83%	96%
HCl 0,05 N	8,69	8,53	85%	98%
HCl 0,1N	8,63	8,61	85%	100%
HCl 0,5N	8,61	8,32	84%	97%
HNO_3 0,05 N	8,85	8,49	87%	96%
HNO_3 0,1 N	8,86	8,71	87%	98%
HNO_3 0,5 N	8,92	8,81	87%	99%

Πίνακας 23: Σύγκριτικός πίνακας μέσων εκρόφησης.

Οι Συνολικές απομακρύνσεις των μέσων εκρόφησεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Διάγραμμα 16: Μελετούμενα μέσα εκρόφησης.

Σύμφωνα με το παραπάνω ραβδόγραμμα, τα οξέα αποτελούν πιο αποδοτικά μέσα εκρόφησης συγκριτικά με τα υπό εξέταση άλατα. Η κυτταρίνη παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως προς τα υδρογονοκατιόντα, σε χαμηλές τιμές του pH όπου η συγκέντρωσή τους έχει υψηλή τιμή. Στις περιοχές αυτές των pH, τα υδρογονοκατιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα ήδη προσροφημένα στη

χαρτόμαζα ιόντα μολύβδου με αποτέλεσμα να τα υποκαθιστούν, απομακρύνοντας τα από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης.

Για τον λόγο αυτό, από τα τρία εξεταζόμενα οξέα, τα ισχυρά οξέα (HCl και HNO_3) παρουσίασαν παρόμοια εκροφητική ικανότητα, μεγαλύτερη από εκείνη του κιτρικού οξέως που είναι ασθενές. Η διαφορά στην ικανότητα προσρόφησης των ισχυρών οξέων είναι αμελητέα και οφείλεται στη χημική συμπεριφορά των χλωριόντων και των νιτρικών ριζών.

Το μέσο που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στο ακόλουθο πείραμα είναι το υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης 0,1N.

6.4.2 Εύρεση Βέλτιστου Όγκου Εκρόφησης.

Διαδικασία.

Η πειραματική διαδικασία της εύρεσης του βέλτιστου όγκου του μέσου εκρόφησης, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα 0,1N HCl.

Ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, 1g φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ($m_{χαρτ}$),σε κάθε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Στα δοχεία αυτά προστέθηκε όγκος 100ml ($V_ρ$), από το αρχικό υδατικό διάλυμα μολύβδου συγκέντρωσης 100mg/l (C_0), το οποίο ήταν ρυθμισμένο στην τιμή pH 6, με την προσθήκη σταγόνων από διαλύματα HNO_3 (0,1-1N) και NaOH (0,1-0,5N). Στη συνέχεια οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 2 ώρες (t_e) σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.

Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή (διήθημα) από τη στερεή (υπόλειμμα) φάση. Τα διηθήματα συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα υπολείμματα ανακτήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε καινούργιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στους αντιδραστήρες αυτούς προστίθενται οι όγκοι εκρόφησεις ($V_{εκ}$) 35ml, 50ml, 75ml, 100ml του εκροφητικού μέσου και προκύπτουν τα συστήματα εκρόφησης που αποτελούνται από τη στερεή φάση (χαρτόμαζα), την υγρή φάση (μέσο εκρόφησης) και το δοχείο.

Το κάθε νέο σύστημα τοποθετήθηκε στο ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 1 ώρα (t_e’) στις 170rpm και στους 25^oC.

Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. Δείγμα για κάθε διήθημα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες, ώστε να αναλυθεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+}στην υγρή φάση.

Τέλος αναλύθηκαν τα δείγματα από τα συστήματα ρόφησης και εκρόφησης με τη μέθοδο της Φασμοτομετρίας ατομικής απορρόφησης καθώς επίσης και δείγμα από το αρχικό διάλυμα μολύβδου.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για τέσσερεις διαφορετικούς όγκους εκρόφησης του μέσου εκρόφησης. Ο μικρότερος όγκος εκρόφησης, 35ml, δεν ήταν αρκετός για να

υπάρξει διαβροχή όλης της μάζας της χαρτόμαζας. Επιλέχθηκε ο όγκος 50ml ως ο ελάχιστος δυνατός όγκος, στον οποίο θα υπήρχε πλήρης διαβροχή του προσροφητικού μέσου. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$Ποσοστιαία\ Συνολική\ Εκρόφηση\ Pb^{2+} = \frac{\frac{C_e{}'\,V_{εκ}}{V_ρ}}{C_0 - C_e} 100\% \quad (6.4.v)$$

όπου:

C_0: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος μολύβδου.

C_e: Η συγκέντρωση ιόντων Pb^{2+} στην υγρή φάση, στην προσρόφηση.

$C_{e'}$: Η συγκέντωση των ιόντων Pb^{2+} στο μέσο εκρόφησης.

$V_ρ$: Όγκος συστήματος ρόφησης

$V_{εκ}$: Όγκος συστήματος εκρόφησης

Προσρόφηση		Εκρόφηση	
pH	6	**pH**	1,35
$V_ρ$ (ml)	100	**$V_{εκ}$ (ml)**	50-100
t_e (h)	2	**t_e' (h)**	1
C_0 (mg/l)	100		
$m_{χαρτ}$ (g)	1		

Πίνακας 24: Συνθήκες Προσρόφησης Εκρόφησης

Όγκος Εκρόφησης (ml)	Αρχική Συγκέντρωση (mg/l)	Συγκ. Pb^{2+} στην υγρή φάση Προσρόφησης	Συγκ. Pb^{2+} στην υγρή φάση Εκρόφησης	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση
100	98,95	15,23	83,36	99,6%
75	98,95	14,77	100,26	89,3%
50	98,95	14,27	146,7	86,6%

Πίνακας 25: Πειραματικά αποτελέσματα.

Με την αύξηση του όγκου του μέσου εκρόφησης, αυξάνεται και η επιφάνεια διαβροχής των ινών της χαρτόμαζας, επιτρέποντας στα υδρογονοκατιόντα του υδατικού διαλύματος να διεκδικήσουν τις ενεργές θέσεις από τα κατιόντα μολύβδου. Το φαινόμενο αυτό συμβάλει στην αύξηση της ποσοστιαίας συνολικής εκρόφησης με την αύξηση του όγκου εκρόφησης. Ο όγκος που επιλέχθηκε ως παράμετρος για τα επόμενα πειράματα είναι 50ml. Παράλληλα με τον υποδιπλασιασμού του όγκου του εκροφητικού μέσου, υποδιπλασιάζεται και το κόστος των πειραμάτων, έχοντας μειονέκτημα μόλις 13% απώλεια στην ποσοστιαία συνολική εκρόφηση.

6.4.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου στην αναγέννηση του προσροφητικού υλικού.

Διαδικασία.

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στο φαινόμενο της εκρόφησης ιόντων μολύβδου, πραγματοποιήθηκε με χρήση διαλύματος HCl 0,1N ως μέσο εκρόφησης.

Ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, 1g φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε κάθε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Στα δοχεία αυτά προστέθηκε όγκος 100ml, από τα αρχικά υδατικά διαλύματα μολύβδου (C_0) 50, 100, 200 και 400 mg/l. Στη συνέχεια οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 2 ώρες (t_e) σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25°C.

Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή (διήθημα) από τη στερεή (υπόλειμμα) φάση. Τα διηθήματα συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα υπολείμματα ανακτήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε καινούργιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκε όγκος εκρόφησης (Vεκ) 50ml του εκροφητικού μέσου και προκύπτουν τα συστήματα εκρόφησης που αποτελούνται από τη στερεή φάση (χαρτόμαζα), την υγρή φάση (μέσο εκρόφησης) και το δοχείο.

Το κάθε νέο σύστημα τοποθετήθηκε στο ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 1 ώρα (te') σε ταχύτηα 170rpm και θερμοκρασία 25°C.

Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. Δείγμα για κάθε διήθημα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες, ώστε να αναλυθεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+}στην υγρή φάση.

Τέλος αναλύθηκαν τα δείγματα από τα συστήματα ρόφησης και εκρόφησης με τη μέθοδο της Φασμοτομετρίας ατομικής απορρόφησης καθώς επίσης και δείγματα από τα αρχικά διαλύματα μολύβδου.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι υπολογισμένες από τα πειραματικά δεδομένα , τιμές της προσροφητικής και της εκροφητικής ικανότητας και των ποσοστιαίων απομακρύνσεων της προσρόφησης και της εκρόφησης. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις εξισώσεις 6.4.i, 6.4.ii, 6.4.iii και 6.4.iv:

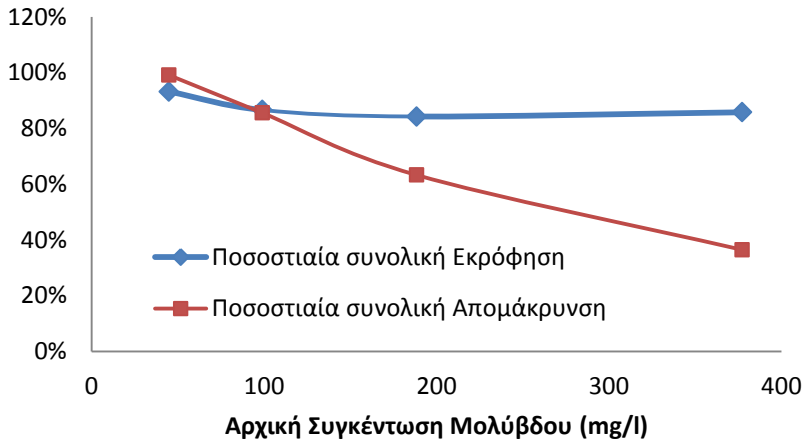
Προσρόφηση		Εκρόφηση	
pH	6	**pH**	1,35-2
V_ρ (ml)	100	**$V_{εκ}$ (ml)**	100
t_e (h)	2	**t_e' (h)**	1
C_0 (mg/l)	100		
$m_{χαρτ}$ (g)	1		

Πίνακας 26: Συνθήκες Προσρόφησης Εκρόφησης.

Θεωρητική Αρχική Συγκέντρωση	Ποσοστιαία συνολική Απομάκρυνση	Ποσοστιαία συνολική Εκρόφηση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Εκροφητική Ικανότητα (mg/g)
50	99%	93%	4,44	4,14
100	86%	87%	8,47	7,34
200	63%	84%	11,93	10,05
400	36%	86%	13,75	11,80

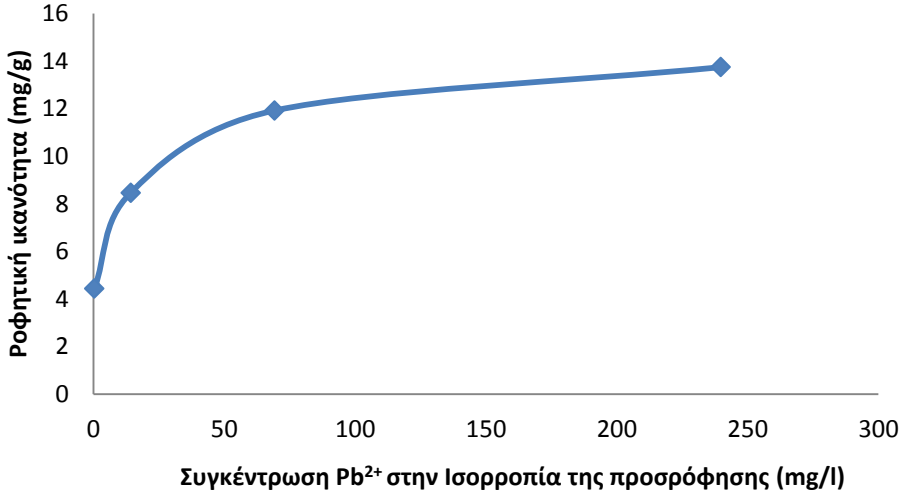
Πίνακας 27: Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται η συνολική ποσοστιαία προσρόφηση και εκρόφηση των ιόντων μολύβδου.

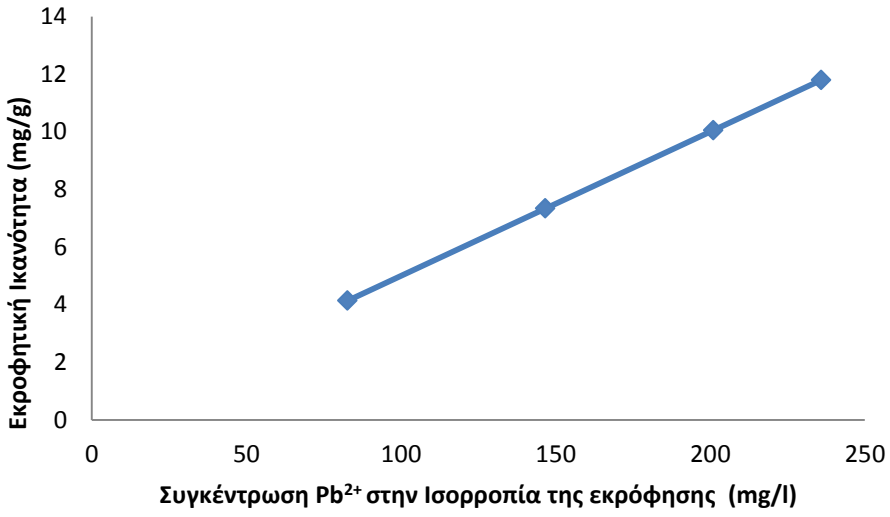


Διάγραμμα 17: Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων μολύβδου κατά τη προσρόφηση και την εκρόφηση.

Ενώ για κάθε μία από τις αρχικές συγκεντρώσεις η συνολική εκρόφηση είναι σταθερή, η συνολική προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου. Παρόμοιες διαφορές έχουν τα παρακάτω διαγράμματα της ροφητικής και της εκροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας.



Διάγραμμα 18: Ροφητική Ικανότητα στις συγκεντρώσεις ισορροπίας του Μολύβδου.



Διάγραμμα 19: Εκροφητική ικανότητα στις συγκεντρώσεις ισορροπίας του μολύβδου.

Η διαφορά στις γραφικές παραστάσεις των φαινομένων της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι η τάση των διαγραμμάτων της προσρόφησης να εμφανίσουν πλατό. Το πλατό γραφικά αντιπροσωπεύει τον κορεσμό της χαρτόμαζας από ιόντα μολύβδου στην προσρόφηση. Η αρνητική κλίση του διαγράμματος της ποσοστιαίας συνολικής προσρόφησης, οφείλεται στην αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Pb^{2+}, η οποία δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης αφού η ποσότητα της χαρτόμαζας είναι σταθερή. Η αυξητική τάση της ροφητικής ικανότητας μέχρι το σημείο κορεσμού, οφείλεται στο ότι για μία δεδομένη ποσότητα χαρτόμαζας, με την αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Pb^{2+} στην υγρή φάση, θα αυξηθεί και η συγκέντωση τους στη στερεή φάση, σφού οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία.

Στην περίπτωση του φαινομένου της εκρόφησης, δεν υπάρχει κορεσμός. Κορεσμός θα υπήρχε αν τα ιόντα Pb^{2+} που εκροφούνταν από την στερεή στην υγρή φάση του

συστήματος έφταναν σε συγκεντρώσεις κοντά στα επίπεδα της διαλυτότητα του διαλύτη σε ιόντα μολύβδου. Το HCl είναι ισχυρό οξύ και ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (0,1N) έχει μεγάλη διαλυτότητα σε ιόντα μετάλλων. Συνεπώς, για το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα, η εκροφητική ικανότητα ιόντων μολύβδου είναι ανάλογη της αρχικής τους συγκέντρωσης.

6.4.4 Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης μη απομελανωμένης χαρτόμαζας και ανάκτηση μολύβδου.

Διαδικασία.

Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι πραγματοποιούνται για τις τρεις συγκεντρώσεις των οξέων που παρουσίασαν την μεγαλύτερη εκροφητική ικανότητα. Συγκεκριμένα για 0,1N HCl, 0,1N HNO_3 και 0,1N κιτρικού οξέος. Το πρώτο στάδιο είναι η παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων αυτών των οξέων καθώς επίσης και του αρχικού διαλύματος μολύβδου, (C_0), 100mg/l. Το αρχικό διάλυμα ρυθμίζεται σε τιμή pH, 6, με τη χρήση σταγόνων από διαλύματα HNO_3 και NaOH.

Το δεύτερο στάδιο περιελάμβανε ζύγιση ποσοτήτων χαρτιού 1g ($m_{χαρτ}$) του ροφητικό μέσου (χαρτόμαζα) για κάθε έναν από τους τρεις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, όπου και τοποθετήθηκαν. Σε κάθε αντιδραστήρα εισήχθησαν 100ml αρχικού διαλύματος μολύβδου ($V_ρ$). Στη συνέχεια το σύστημα προσρόφησης τοποθετήθηκε σε ανακινούμενο αναδευτήρα όπου και παρέμεινε για t_e, 2ώρες, σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία στους 25^oC.

Στο τρίτο στάδιο, με την έξοδο των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου από το υδατόλουτρο, το περιεχόμενο σ' αυτούς μίγμα διαχωρίστηκε με διήθηση υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), ώστε να διαχωριστούν η στερεή από την υγρή φάση. Η υγρή φάση κάθε αντιδραστήρα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα. Η ποσότητα της χαρτόμαζα που βρισκόταν με τη μορφή ινών στις διηθητικές μεμβράνες σε κάθε διήθηση, ανακτήθηκε και αφού πρώτα ζυγίστηκε, τοποθετήθηκε σε καινούργιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Το τέταρτο στάδιο περιλαμβάνει την δημιουργία συστημάτων εκρόφησης με την προσθήκη όγκου 50ml ($V_{εκ}$) σε κάθε αντιδραστήρα από τα διαλύματα κάθε μέσου εκρόφησης (HCl, HNO_3, κιτρικό οξύ). Τα συστήματα εκρόφησης, τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο, όπου παρέμειναν για 1 ώρα ($t_ε$') σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία στους 25^oC.

Μετά το τέλος της ανάδευσης, στο πέμπτο στάδιο, τα περιεχόμενα στους αντιδραστήρες μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm) ώστε να διαχωριστεί η υγρή από τη στερεή φάση. Δείγμα για κάθε υπόλειμμα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες, ώστε να αναλυθεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+}στην υγρή φάση.

Η διαδικασία από το δεύτερο στο πέμπτο στάδιο αποτελεί έναν κύκλο ρόφησης-εκρόφησης του μολύβδου από τη χαρτόμαζα. Μετά το τέλος του πέμπτου σταδίου γινόταν ανάκτηση της ποσότητας της χαρτόμαζας που βρισκόταν με την μορφή ινών

στη συσκευή διήθησης και στη διηθητική μεμβράνη. Για την ποσότητα αυτή επαναλήφθηκε ο κύκλος ρόφησης-εκρόφησης, άλλες εννέα φορές.

Τέλος αναλύθηκαν τα δείγματα από τα συστήματα ρόφησης και εκρόφησης και για τους δέκα κύκλους, με τη μέθοδο της Φασμοτομετρίας ατομικής απορρόφησης καθώς επίσης και δείγμα από το αρχικό διάλυμα μολύβδου.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι υπολογισμένες από τα πειραματικά δεδομένα , τιμές της Προσροφητικής και της Εκροφητικής ικανότητας και των ποσοστιαίων απομακρύνσεων της προσρόφησης και της εκρόφησης. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις εξισώσεις 6.4.i, 6.4.ii, 6.4.iii και 6.4.iv:

Προσρόφηση		**Εκρόφηση**	
pH	6	**pH**	1,35
$V_ρ$ (ml)	100	**$V_{εκ}$ (ml)**	100
t_e (h)	2	**t_e' (h)**	1
C_0 (mg/l)	100		
$m_{χαρτ}$ (g)	1		

Πίνακας 28: Συνθήκες προσρόφησης - εκρόφησης.

Κύκλος		**Ποσοστιαία Συνολική Προσρόφηση**	**Ροφητική Ικανότητα (mg/g)**	**Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση**
1	HCl 0,1N	85%	8,4658	93%
2		89%	8,8516	97%
3		83%	8,2366	96%
4		86%	8,6332	96%
5		76%	7,6232	83%
6		76%	7,9024	93%
7		78%	8,1588	84%
8		73%	7,445	94%
9		76%	7,6802	95%
10		77%	7,79	91%

Πίνακας 29: Κύκλοι αναγέννησης χαρτόμαζας με HCl 0,1N.

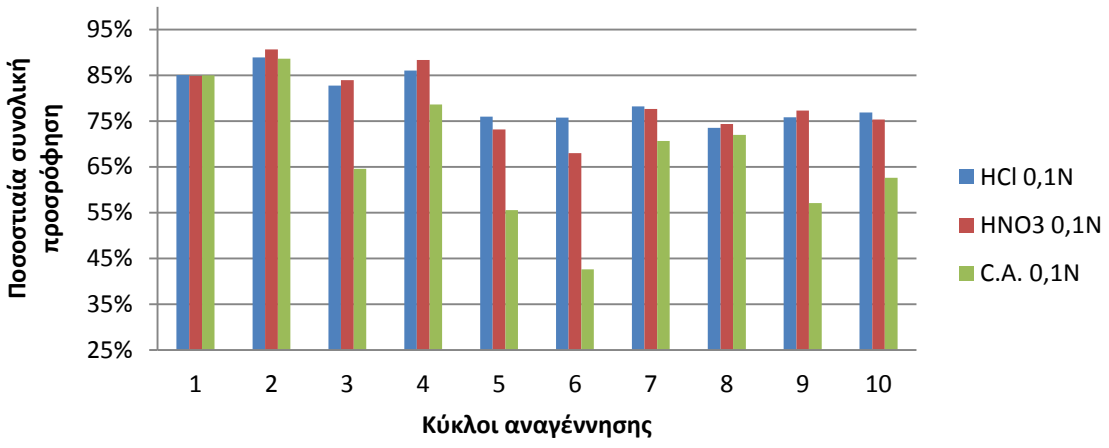
Κύκλος		Ποσοστιαία Συνολική Προσρόφηση	Ροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση
1	HNO_3 0,1N	85%	8,44	95%
2		91%	9,02	96%
3		84%	8,36	94%
4		88%	8,86	95%
5		73%	7,34	98%
6		68%	7,09	99%
7		78%	8,10	100%
8		74%	7,53	96%
9		77%	7,83	79%
10		75%	7,63	100%

Πίνακας 30: Κύκλοι αναγέννησης χαρτόμαζας με HNO_3 0,1N.

Κύκλος		Ποσοστιαία Συνολική Προσρόφηση	Ροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση
1	Κιτρικό οξύ 0,1N	85%	8,46	88%
2		89%	8,83	91%
3		65%	6,43	95%
4		79%	7,89	95%
5		56%	5,57	75%
6		43%	4,45	91%
7		71%	7,37	91%
8		72%	7,29	97%
9		57%	5,78	89%
10		63%	6,35	83%

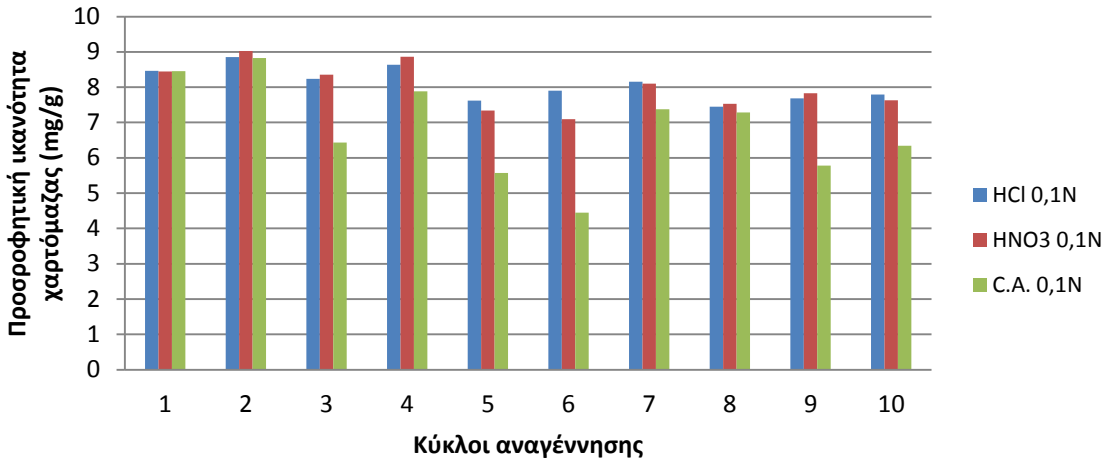
Πίνακας 31: Πειραματικά αποτελέσματα κύκλων αναγέννησης της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0,1N.

Τα αποτελέσματα των πινάκων για τα τρία οξέα, παρουσιάζονται γραφικά στα δύο διάγραμματα 20 και 21 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 20: Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση με προσρόφηση ιόντων μολύβδου.

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης της χαρτόμαζας, για κάθε εκροφητικό μέσο, με την πάροδο κάθε κύκλου ρόφησης- εκρόφησης. Αυξητική τάση υπάρχει μόνο από τον πρώτο στον δεύτερο κύκλο. Στη συνέχεια, από τον δεύτερο κύκλο και μετά, παρατηρείται μία μειωτική τάση.



Διάγραμμα 21: Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας σε διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.

Τα διαγράμματα της συνολικής προσρόφησης και της προσροφητικής ικανότητας παρουσιάζουν όμοια τάση. Αυξητική από τον πρώτο στο δεύτερο κύκλο και στη συνέχεια, μειωτική. Η πιθανότερη εξήγηση για το φαινόμενο αυτό, είναι ότι το προσροφητικό μέσο αρχικά τροποποιείται με την προσθήκη οξέως, ενώ στην συνέχεια με την πάροδο κάθε κύκλου έχει όλο και λιγότερες διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Ένας αριθμός ιόντων Pb^{2+} «εγκλωβίζεται» στη χαρτόμαζα σε κάθε κύκλο και δεν μπορεί να εκροφηθεί, με αποτέλεσμα η ίδια ποσότητα ροφητικού μέσου να έχει διαρκώς λιγότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η προσθήκη οξέος

στον πρώτο κύκλο απομακρύνει τις αργυλοπυριτικές προσμίξεις του χαρτιού (ανάλυση SEM), ελευθερώνοντας έτσι ενεργές θέσεις στις οποίες μπορούν να δεσμευτούν ιόντα Pb^2.

Η απόδοση της αναγέννησης της χαρτόμαζας, μειώνεται με την αύξηση των κύκλων. Η μείωση αυτή όμως είναι αργή και ακόμα και στο δέκατο κύκλο ρόφησης-εκρόφησης, έχει ικανοποιητική ροφητική ικανότητα ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου.

Αν συνυπολογιστεί ότι απαιτείται ο μισός όγκος εκροφητικού μέσου από τον αρχικό όγκο διαλύματος προσροφούμενου μολύβδου, τότε δικαιολογείται η χρήση της μη απομεναλωμένης χαρτόμαζας ως φθηνού και αναγεννήσιμου προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση μολύβδου.

6.5 Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου από αστικά λύματα πρωτοβάθμιας καθίζησης.

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στην τροφική αλυσίδα και η κατακράτηση τους από τα φυσικά οικοσυστήματα μετά την απόρριψη τους από βιομηχανικές διεργασίες, είναι γνωστά προβλήματα. Υπάρχουν πολλές διεργασίες απομάκρυνσης των ιόντων των βαρέων μετάλλων από λύματα, ο οποίες μπορούν να βρουν εφαρμογή. Το κόστος των διεργασιών αυτών παίζει σημαντικό, αν όχι καθοριστικό ρόλο, για την επιλογή εφαρμογής τους.

Συνεπώς στις τελευταίες δεκαετίες έχουν μελετηθεί, εναλλακτικά προσροφητικά μέσα για την επεξεργασία μολυσμένων λυμάτων από βαρέα μέταλλα. Τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά μέσα είναι η μικροβιακή βιομάζα και τα λιγνονικυτταρινούχα υλικά, τα οποία είναι φυσικές πρώτες ύλες διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες, και αφού έχουν απορριφθεί, έχουν και χαμηλό κόστος. Παρά το , γεγονός ότι δεν συναντόνται στα ύδατα ή στα λύματα, επιμολύνσεις από ένα μέταλλο. Τα μονομεταλλικά συστήματα εξετάζονται συχνότερα, πιθανότερα για εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων για τους μηχανισμούς ρόφησης κάθε μετάλλου.

Πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός από βαρέα μέταλλα, τα βιομηχανικά λύματα περιέχουν επίσης και από άλλα κατιόντα (κυρίως Ca, Na, Mg), χηλικούς παράγοντες (chelating agents) και οργανικές ουσίες. Αυτές οι ουσίες είναι υπεύθυνες για διάφορους τύπους συμπεριφοράς των μεταλλικών ιόντων που άλλοτε δρουν συνεργιστικά, άλλοτε ανταγωνιστικά και άλλοτε δεν αντιδρούν καθόλου[84]. Για το λόγο αυτό κάθε μελέτη της προσρόφησης σε μονομεταλλικά διαλύματα, μπορεί να θεωρηθεί απλώς, ως ένα προκαταρκτικό στάδιο.

Η παρούσα εργασία είχε σκοπό την μελέτη της απομάκρυνσης των ιόντων του μολύβδου με χρήση μη απομελανωμένης χαρτόμαζας ως ροφητικό μέσο επιλέχθηκε η χρήση αστικών λυμάτων τα οποία εμπλουτίστηκαν με ποσότητα νιτρικού μολύβδου ώστε να επιτυγχανόταν στο διάλυμα η ζητούμενη σε κάθε πείραμα συγκέντρωση ιόντων Pb^{2+}.

Με σκοπό τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων στην ενότητα των λυμάτων, επιλέχθηκαν να είναι ίδιες με εκείνες των

αντίστοιχων στα υδατικά διαλύματα. Ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παραμένει 2 ώρες και ο όγκος προσρόφησης 100ml.

Αρχικά μελετήθηκαν η επίδραση του pH και της ποσότητας της χαρτόμαζας στη μεταβολή της ροφητικής ικανότητας. Στη συνέχεια βρέθηκαν και σχεδιάστηκαν οι ισόθερμες εξισώσεις. Τέλος οι συντελεστές των ισόθερμων προσαρμόστηκαν στις εξισώσεις των μοντέλων του Langmuir και του Freundlich για να εξαχθούν τα απαραίτητα για την περιγραφή του φαινομένου, αποτελέσματα.

6.5.1 Ταυτοποίηση αστικού λύματος

Η ποσότητα αστικού λύματος, ταυτοποιήθηκε με σειρά ποσοτικών αναλύσεων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες:

Αρχική Σύσταση Λύματος		
pH	8.26	
conductivity	1562	μS/cm
TDS	789	mg/l
MLSS	91,25	mg/l
MLVSS	56	mg/l
COD	374	mg/l
TC	248	mg/l
IC - CO_3^{2-}	103,6	mg/l
TOC	144,3	mg/l
DTC	186,8	mg/l
DIC	107,4	mg/l
DOC	79,41	mg/l
Phenols	0,95	mg/l
NH_4^-N	47,5	mg/l
NO_2^-N	1	mg/l
NO_3^-N	1,2	mg/l
TN	96,89	mg/l
DTN	73,69	mg/l
$N_{organic}$	47,19	mg/l
PO_4^{3-}	25,1	mg/l
$P_{Ολικό}$	32,5	mg/l
SO_4^{2-}	127	mg/l
Cl^-	166	mg/l

Πίνακας 32: Αρχική Σύσταση του λύματος.

	Ca mg/l	**Na** mg/l	**K** mg/l	**Mg** mg/l
Διαλυμένα Μέταλλα	130	145,2	64,52	71,2
Ολικά Μέταλλα	140,8	148	64,68	72,76

Πίνακας 33: Αρχική σύσταση λύματος σε κατιόντα.

6.5.2 Επίδραση του pH στη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων του μολύβδου.

Διαδικασία.

Η παρασκευή του αρχικού διαλύματος πραγματοποιείται με τον εμπλουτισμό αστικού λύματος με νιτρικό μόλυβδο, $Pb(NO_3)_2$. Αρχικά παρασκευάζονται δύο αρχικά διαλύματα συγκέντρωσης C_o,300mg/l, το ένα από αυτά διηθείται ώστε να απομακρυνθούν όλα τα αιωρούμενα στερεά από το λύμα. Ρυθμίζονται οι τιμές pH των διαλυμάτων στην τιμή 4 ώστε να μην υπάρχει καθίζηση μολύβδου.

Από κάθε αρχικό διάλυμα, λαμβάνονται όγκοι 120ml και ρυθμίζονται με τη βοήθεια διαλυμάτων σε τιμές pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 και 9. Τα διαλύματα διαιρούνται σε επιμέρους όγκους 100ml και 20ml.

Οι όγκοι των 20ml, ως δείγματα από τα αρχικά διαλύματα σε κάθε τιμή του pH, διηθήθηκαν υπό κενό και τα υπολείμματα τους συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες.

Σε κάθε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου τοποθετείται ποσότητα φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας 1g, ($m_{χαρτ}$). Στους αντιδραστήρες αυτούς προστίθενται τα 100ml των διαλυμάτων με τις τιμές pH 3,4,5,6,7,8 και 9 όγκου, τα οποία προέρχονται από το αδιήθητο και το διηθημένο αρχικό διάλυμα.

Στη συνέχεια οι αντιδραστήρες τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο για 2 ώρες (t_e) σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.

Μετά το πέρας της ανάδευσης τα μίγματα στους αντιδραστήρες διηθούνται υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), ώστε να διαχωριστούν η υγρή από τη στερεή φάση. Τα διηθήματα συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες.

Τέλος αναλύθηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) η συγκέντρωση μολύβδου της υγρής φάσης, για όλα τα δείγματα των δοκιμαστικών σωλήνων.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η ροφητική ικανότητα υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii:

pH	3-9
$m_{χαρτ}$ (g)	1
t_e' (h)	2
C_o (mg/l)	300

Πίνακας 34 Συνθήκες Προσρόφησης.

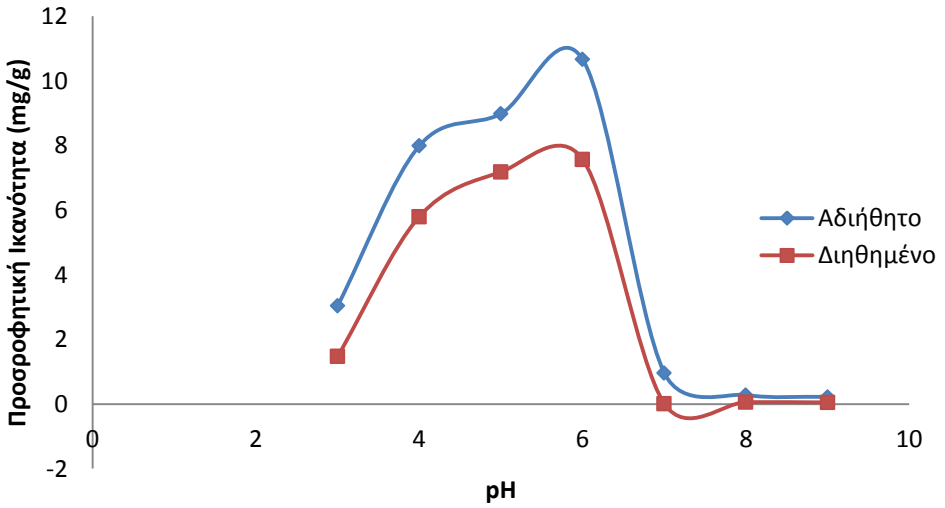
pH	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική ικανότητα (mg/g)
3	179,4	149,0	50%	3,0
4	164,6	84,7	72%	8,0
5	158,0	68,2	77%	9,0
6	125,0	18,3	94%	10,7
7	12,7	3,1	99%	1,0
8	4,9	2,1	99%	0,3
9	2,7	0,5	100%	0,2

Πίνακας 35: Πειραματικά αποτελέσματα αδιήθητου αρχικού διαλύματος.

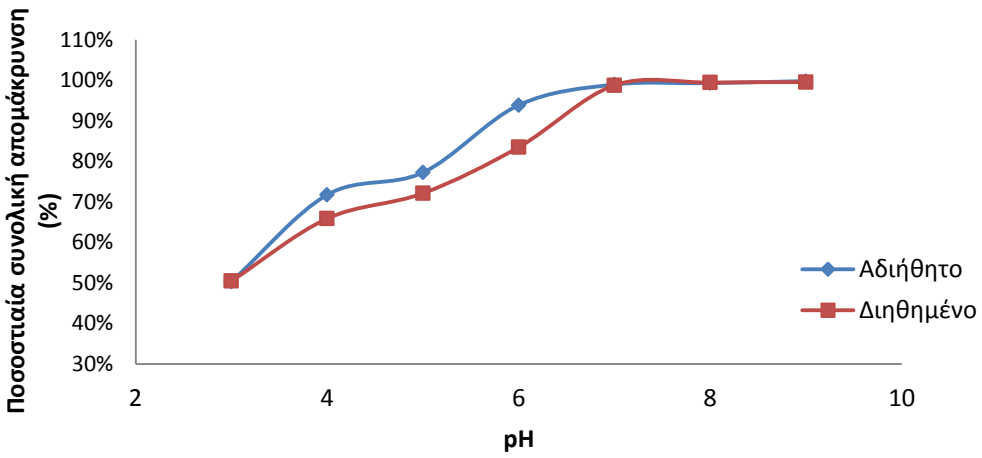
pH	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική ικανότητα (mg/g)
3	163,3	148,5	50%	1,5
4	160,3	102,3	66%	5,8
5	155,4	83,6	72%	7,2
6	125,2	49,5	84%	7,6
7	3,7	3,6	99%	0,0
8	2,2	1,6	99%	0,1
9	1,8	1,3	100%	0,1

Πίνακας 36: Πειραματικά αποτελέσματα διηθημένου αρχικού διαλύματος.

Οι διαφορές που παρουσίασαν τα αρχικά διαλύματα αποτυπώνονται γραφικά στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 22: Επίδραση pH στην μεταβολή της ροφητική ικανότητας, αδιήθητου και διηθημένου διαλύματος αστικών λυμάτων.



Διάγραμμα 23: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μολύβδου, αδιήθητου και διηθημένου διαλύματος αστικών λυμάτων.

Στα παραπάνω διαγράμματα, από τη διαφορά των συγκεντρώσεων του αδιήθητου με το διηθημένο αρχικό διάλυμα, προκύπτει η συγκέντρωση του δυσδιάλυτου μολύβδου που καθίζανε για κάθε τιμή του pH. Επίσης γίνεται σαφές ότι κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης πέραν της τιμής pH 6, είναι η καθίζηση των ιόντων μολύβδου με τη μορφή αδιάλυτων συμπλόκων. Η συγκέντρωση των αρχικών διαλυμάτων είναι σχεδόν μηδενική για συγκέντρωση 300 mg/l και pH=6. Συνεπώς δεν υπάρχει μόλυβδος διαλυμένος στην υγρή φάση ώστε να προσροφηθεί από τη χαρτόμαζα. Η επίδραση του μηχανισμού ρόφησης περιορίζεται σε τιμές pH από 3 έως 6.

Οι γραφικές παραστάσεις έχουν την ίδια τάση με τις αντίστοιχές τους στα υδατικά διαλύματα. Διακρίνεται αύξηση τόσο της ροφητικής ικανότητας, όσο και της συνολικής απομάκρυνσης. Όσο αυξάνεται το pH μειώνεται η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων (H_3O^+), τα οποία γίνονται όλο και λιγότερο ανταγωνιστικά στη διεκδίκηση των ενεργών θέσεων της χαρτόμαζας.

Το σημαντικότερο συμπέρασμα που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, είναι πως οι διαφορές μεταξύ διηθημένων δειγμάτων, και αδιήθητων είναι αρκετά μικρές ώστε να αντισταθμίσουν τις δυσκολίες και το κόστος διήθησης μεγάλης ποσότητας αστικού λύματος. Η αυξημένη απομάκρυνση μολύβδου που παρατηρείται στο αδιήθητο αρχικό διάλυμα αστικών λυμάτων, οφείλεται στα περιεχόμενα σ' αυτό αιωρούμενα στερεά, τα οποία, πιθανότατα να δημιουργούν σύμπλοκα με τα διαλελυμένα μέταλλα.

6.5.3 Επίδραση της ποσότητα του προσροφητικού μέσου στην απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου

Διαδικασία.

Η παρασκευή του αρχικού διαλύματος πραγματοποιείται με τον εμπλουτισμό αστικού λύματος με νιτρικό μόλυβδο, $Pb(NO_3)_2$. Αρχικά παρασκευάζεται αρχικό διαλύματα

συγκέντρωσης (C_o), 300mg/l. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 6, με την προσθήκη στάγονων από διαλύματα NaOH και HNO_3.

Ζυγίζονται ποσότητες φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας 0,1g, 0,25g, 05g, 0,75g, 1g, ($m_{χαρτ}$) και στη συνέχεια τοποθετούνται στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στους αντιδραστήρες αυτούς προστίθενται 100ml αρχικού διαλύματος. Με την ανάμιξη του διαλύματος και της χαρτόμαζας, μεταβάλλεται η τιμή του pH. Με τη χρήση σταγόνων NaOH και HNO_3, επαναρυθμίζεται το pH στην τιμή 6. Στη συνέχεια, οι αντιδραστήρες τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο για 2ώρες (t_e), σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25°C.

Μετά το πέρας της ανάδευσης τα μίγματα στους αντιδραστήρες και δείγμα από το αρχικό διάλυμα, διηθούνται υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), ώστε να διαχωριστούν η υγρή από τη στερεή φάση. Τα διηθήματα κάθε διήθησης συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Τέλος αναλύθηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) η συγκέντρωση μολύβδου της υγρής φάσης, για όλα τα δείγματα των δοκιμαστικών σωλήνων.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

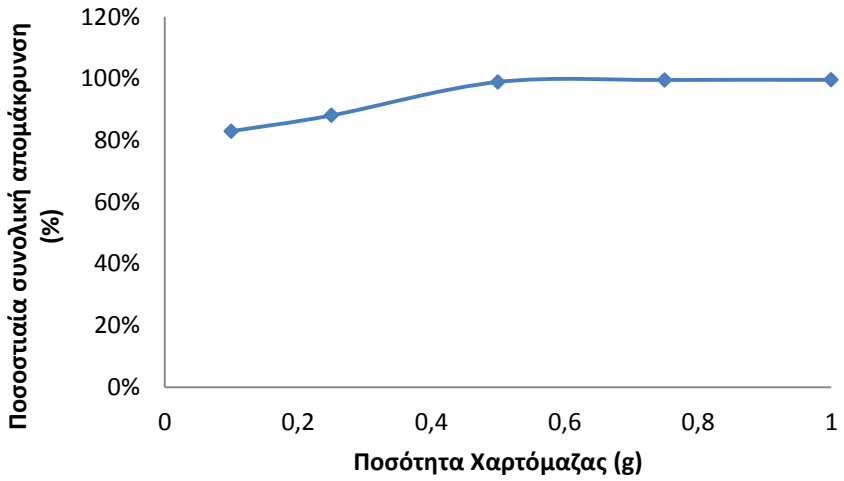
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η ροφητική ικανότητα υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii:

pH	6
$m_{χαρτιού}$ (g)	0,1-1
t_e (h)	2
C_o (mg/l)	160

Πίνακας 37: Συνθήκες προσρόφησης.

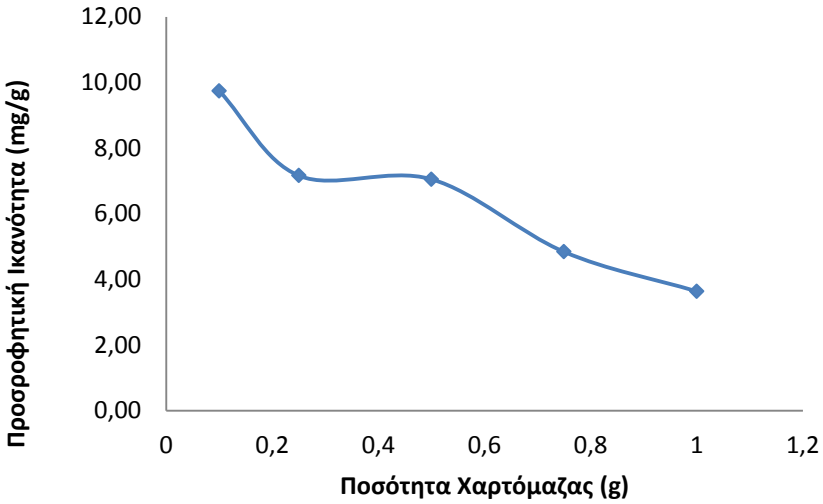
Ποσότητα Χαρτόμαζας (g)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg/g)
0,1	36,94	27,20	83%	9,74
0,25	36,94	19,04	88%	7,16
0,5	36,94	1,69	99%	7,05
0,75	36,94	0,65	100%	4,84
1	36,94	0,59	100%	3,63

Πίνακας 38: Πειραματικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 24: Επίδραση της ποσότητας χαρτόμαζας στην συνολική απομάκρυνση.

Η αναμενόμενη αύξηση της ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου, είναι πολύ αργή και μικρή. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απόδειξη ότι ο μηχανισμός της προσρόφησης έχει μικρή συνεισφορά στη ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση, καθώς ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η καθίζηση. Συνεπώς, η αύξηση της ποσότητας της χαρτόμαζας δεν επιφέρει μεγάλες μεταβολές.



Διάγραμμα 25: Επίδραση της ποσότητας χαρτόμαζας στην ροφητική ικανότητα

Το διάγραμμα της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας έχει αρνητική κλίση.

Οι ίνες μίας μικρής ποσότητας χαρτόμαζας, έχουν καλύτερη διασπορά μέσα στο διάλυμα, αυτό αποτρέπει την επικαλύψεις των ινών, που παρατηρείται για μεγαλύτερες ποσότητες χαρτόμαζας και όσο καλύτερη είναι η διασπορά τόσο ευκολότερη είναι η πρόσβαση των ιόντων μολύβδου στις ενεργές θέσεις.

Συνεπώς αυξανόμενης της ποσότητας του ροφητικού μέσου, μειώνεται η ροφητική ικανότητα του.

6.5.4 Εξέταση της ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης (ισόθερμες).

Διαδικασία.

Η παρασκευή των αρχικών διαλυμάτων πραγματοποιείται με τον εμπλουτισμό αστικού λύματος με νιτρικό μόλυβδο, $Pb(NO_3)_2$. Παρασκευάζονται αρχικά διαλύματα συγκέντρωσης (C_o), 800, 1000, 2000, 5000, 7500, 10000mg/l. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται στην τιμή 6, με την προσθήκη στάγονων από διαλύματα NaOH και HNO_3.

Ζυγίζονται ποσότητες φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας 1g, ($m_{χαρτ}$) στους αντισραστήρες διαλείποντος έργου. Στους αντιδραστήρες αυτούς προστίθενται 100ml από κάθε αρχικό διάλυμα. Στη συνέχεια, οι αντιδραστήρες τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτο για 2ώρες (t_e), σε ταχύτητα 170rpm και θερμοκρασία 25^oC.

Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα μίγματα στους αντιδραστήρες και δείγμα από το κάθε αρχικό διάλυμα, διηθούνται υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), ώστε να διαχωριστούν η υγρή από τη στερεή φάση. Τα διηθήματα κάθε διήθησης συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Τέλος αναλύθηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) η συγκέντρωση μολύβδου της υγρής φάσης, για όλα τα δείγματα των δοκιμαστικών σωλήνων.

Πειραματικά Αποτελέσματα.

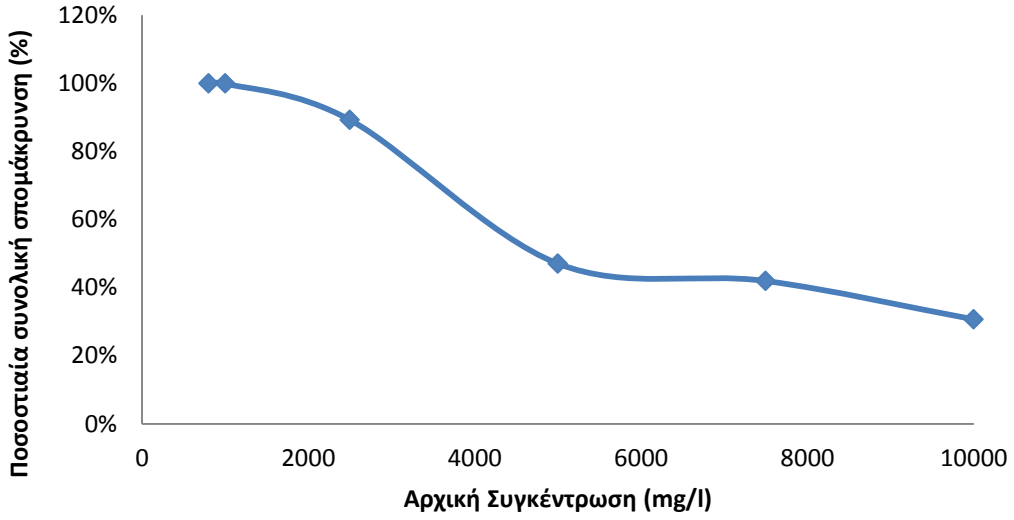
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και οι συνθήκες του πειράματος. Η συνολική απομάκρυνση και η ροφητική ικανότητα υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις 6.3.i και 6.3.ii:

pH	6
$m_{χαρτιού}$ (g)	1
t_e (h)	2
C_o (mg/l)	800-10000

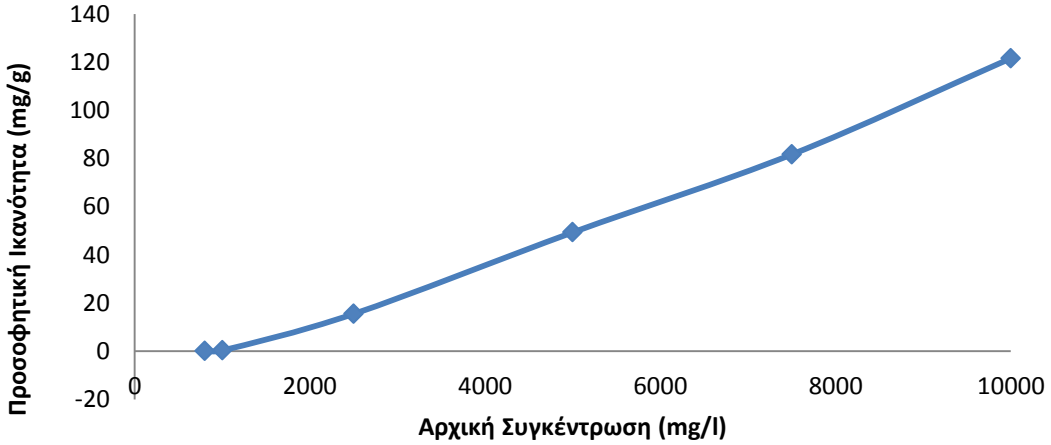
Πίνακας 39: Συνθήκες προσρόφησης.

Θεωρητική Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Pb^{2+} (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Pb^{2+} (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Ροφητική Ικανότητα (mg/g)
800	2,1	0,5	100%	0,16
1000	4,1	0,7	100%	0,34
2500	423,7	268,6	89%	15,51
5000	3140,5	2647,0	47%	49,35
7500	5169,0	4352,0	42%	81,70
10000	8144,0	6928,0	31%	121,60

Πίνακας 40: Πειραματικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 26: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση μολύβδου.



Διάγραμμα 27: Μεταβολή της ροφητικής ικανότητας σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση.

Μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης.

Από τον πίνακα των πειραματικών αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν οι τετμημένες και οι τεταγμένες των εξισώσεων των ισόθερμων του Langmuir και του Freundlich.

C_e: Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου, στην ισορροπία

q_e: Ροφητική Ικανότητα χαρτόμαζας σε μόλυβδο στην ισορροπία.

Langmuir

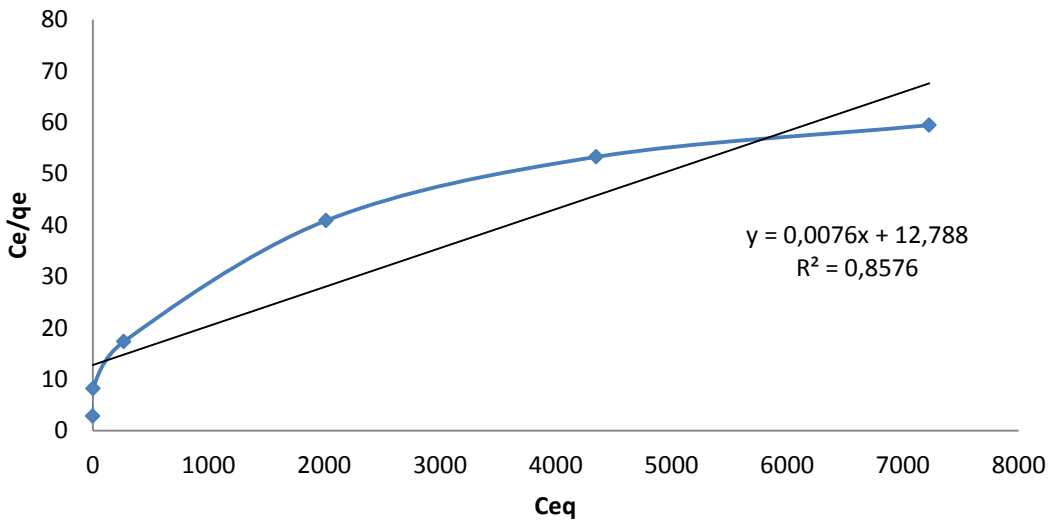
Γραμμική μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.2.iii)$$

Από την εξίσωση της γραμμικής μορφής (4,2,ii) προκύπτουν οι δύο συντελεστές της εξίσωσης:

$$\beta = \frac{1}{q_m K_L} \text{ και } \alpha = \frac{1}{q_m}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2.iv)$$



Διάγραμμα 28: Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir.

Σχεδιάστηκε η ευθεία της ισόθερμης Langmuir και προέκυψαν οι εξισώσεις της ευθείας και ο συντελεστής απόκλισης τους. Μέσω των αποτελεσμάτων αυτών, υπολογίστηκαν οι q_m και K_L σταθερές της εξισώσεις Langmuir και παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκριτικό πίνακα.

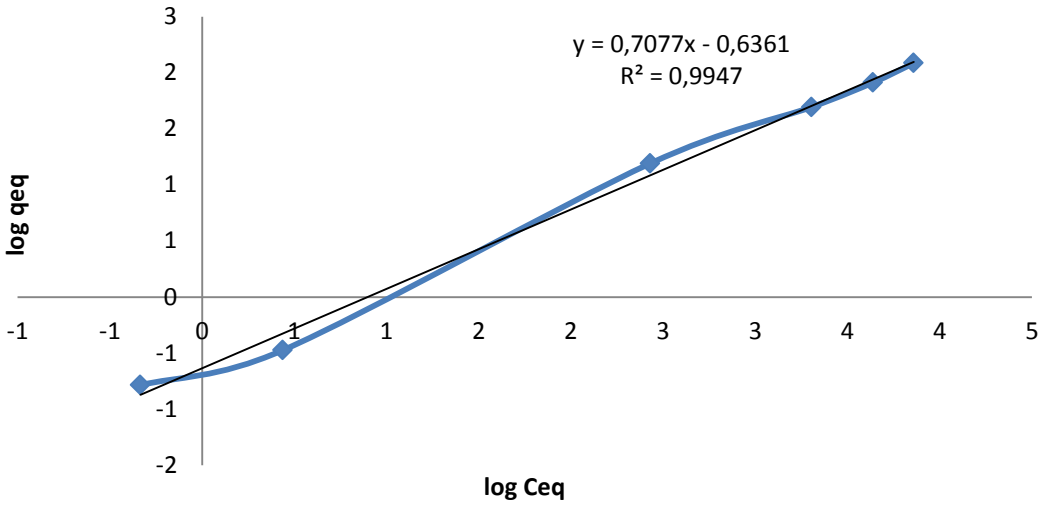
Freundlich

Λογαριθμική μορφή:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n} logC_e \quad (6.3.i)$$

Από την εξίσωση της λογαριθμικής μορφής (6.3.i) προκύπτουν οι δύο συντελεστές της εξίσωσεις:

$$\beta = logK_F \quad \text{και} \quad a = \frac{1}{n}$$



Διάγραμμα 29: Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich.

Σχεδιάστηκε η ευθεία της ισόθερμης Freundlich και προέκυψαν οι εξισώσεις της ευθείας και ο συντελεστής απόκλισής τους. Μέσω των αποτελεσμάτων αυτών, υπολογίστηκαν οι n και K_F σταθερές της εξίσωσης Freundlich και παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκριτικό πίνακα.

Επιλογή Μοντέλου Ισόθερμων.

Η επιλογή του μοντέλου γίνεται με βάση των συντελεστή συσχέτισης, ο οποίος δείχνει πόσο καλή προσαρμογή είχαν τα πειραματικά αποτελέσματα στο μοντέλο. Είναι εμφανείς η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στο μοντέλο του Freundlich, όπου ο συντελεστής συσχέτισης είναι 0,9947.

Μοντέλο Ισόθερμων	Παράμετροι	
Langmuir	q_m	131,579
	K_L	0,0006
	R^2	0,8576
Freundlich	n	1,413
	K_F	0,231
	R^2	0,9947

Πίνακας 41: Συγκριτικός Πίνακας Ισοθέρμων

Η παράμετρος n είναι μεγαλύτερη από 1. Άρα αφού 1/n<1, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή. Το μοντέλο Freundlich περιγράφει μία πολυστρωματική ρόφηση, όπου η επιφάνεια του προσροφητή είναι ετερογενής και παρουσιάζει ενεργές θέσεις, με διαφορετική ενέργεια προσρόφησης .

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παράγραφο 5.1 παρουσιάστηκαν αποτελέσματα ερευνών, κατά τις οποίες διαπιστώθηκε ότι τα ανανεώσιμα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά αποτελούν αποδοτικά προσροφητικά μέσα. Βασικά κριτήρια για την αξιολόγηση ενός προσροφητικού μέσου αποτελούν η διαθεσιμότητα, το κόστος και η δυνατότητα αναγέννησής του. Από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής διαπιστώθηκε ότι η χαρτόμαζα πληρεί τα παραπάνω κριτήρια. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ιόντων μολύβδου της χαρτόμαζας, υπολογίστηκε μέσω της παραμέτρου του μοντέλου του Langmuir, q_m (8,7-20,5 mg/g για φυσικά και 10,3-35,1 mg/g για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, για εύρος αρχικής συγκέντρωσης μολύβδου 100-1000 mg/l).

Η χρήση της μηχανικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ως μέσο προσρόφησης είχε σαν αποτέλεσμα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου, τόσο από υδατικά διαλύματα (20-84% για φυσικά και 34-100% για χημικά, κατεργασμένη χαρτόμαζα), όσο και από αστικά λύματα πρωτοβάθμιας καθίζησης (50-100%).

Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, οι συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich είχαν υψηλές τιμές, παρουσιάζοντας μικρή διαφορά μεταξύ τους. Στην πειραματική σειρά όπου έλαβε χώρα ο μηχανισμός προσρόφησης σε περιβάλλον αστικών λυμάτων, τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν περισσότερο στο μοντέλο Freundlich. Το μοντέλο Langmuir περιγράφει μονοστρωματικές και ομογενείς επιφάνειες, ενώ το μοντέλο Freundlich περιγράφει πολυστρωματικές και ετερογενείς επιφάνειες. Η καλή προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στις δύο ισόθερμες προσρόφησης στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων επιτρέπει την ερμηνεία του φαινομένου της προσρόφησης μέσω του συνδυασμού των δύο μοντέλων. Συνεπώς υπάρχει μεγάλη ομοιογένεια στην επιφάνεια της χαρτόμαζας που λογικά οφείλεται στη δομή της από κυτταρινούχες ίνες, αλλά υπάρχουν και ετερογενή σημεία. Πιθανότατα τα ετερογενή σημεία της επιφάνειας είναι οι προσμίξεις στη φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (αναλύσεις SEM και XRF) και τα μόρια του οξέος που έχουν ενσωματωθεί στην αλυσίδα της κυτταρίνης στην περίπτωση της χημικά κατεργασμένης. Μία ακόμα πιθανή απόδειξη της παρουσίας ετερογενών σημείων είναι η σταθερά K_L του μοντέλου Langmuir, η οποία εκφράζει την ισχύ των δεσμών προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου τροποποίησης σε κάθε διαφορετικά κατεργασμένη χαρτόμαζα (0,0134 για φυσικά 0,0331 και 0,0620 για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 0,5N και 1N αντίστοιχα). Η προσρόφηση ερμηνεύεται ως ευνοϊκή και από τα δύο μοντέλα ισόθερμων ($1/n<1$ και $0<R_L<1$).

Στην περίπτωση των αστικών λυμάτων, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων είναι καλύτερη στο μοντέλο ισόθερμων του Freundlich, υποδηλώνοντας προσρόφηση ετερογενή και πολυστρωματική. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό περιβάλλον των λυμάτων, στο οποίο συνυπάρχουν οργανικές ενώσεις, αιωρούμενα στερεά, φαινόλες, φωσφορικά, νιτρικά, αμμωνιακά και θειικά ιόντα, ουσίες που συγκρατούνται από τη χαρτόμαζα και δημιουργούν ετερογενή στρώματα στην επιφάνειά της. Οι ενεργές θέσεις των στρωμάτων αυτών έχουν διαφορετική ενέργεια πρόσδεσης βαρέων μετάλλων.

Η χρήση της χαρτόμαζας σε περιβάλλον λύματος, δεν έχει εμφανή μεταβολή από τη χρήση της στο υδατικό περιβάλλον στην προσροφητική ικανότητά της. Η παρουσία

των αιωρούμενων στερεών στο αδιήθητο αρχικό διάλυμα μολύβδου είχε ενισχυτική επίδραση (20-50% σε εύρος pH 3 έως 6) στην απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου. Συνεπώς η χαρτόμαζα είναι ικανή να απομακρύνει με μεγαλύτερες αποδόσεις ιόντα μολύβδου, χωρίς να απαιτείται η δαπανηρή απομάκρυνση των στερεών.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας q_m, αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος στη χημική κατεργασία. Η μέγιστη αύξηση που παρατηρήθηκε ήταν 103% (Πίνακας 18). Η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, η θερμοκρασία κατεργασίας και ο χρόνος επαφής είναι οι τρεις παράμετροι της χημικής κατεργασίας.[60] Με αύξηση της θερμοκρασίας της κατεργασίας ή με χρήση μεγαλύτερης συγκέντρωσης, αναμένεται περαιτέρω βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας.

Η χαρτόμαζα εκτός από ικανό προσροφητικό υλικό, έχει δυνατότητα αναγέννησης με χρήση μικρής συγκέντρωσης ισχυρού οξέος. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν τα ήπια διαλύματα οξέων HCl και HNO_3, τα οποία μετά από δέκα διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης - εκρόφησης πέτυχαν να αναγεννήσουν το προσροφητικό υλικό και να ανακτήσουν το προσροφηθέν μέταλλο (73-90% με χρήση ήπιου HCl και 68-91% με χρήση ήπιου HNO_3). Η αναγέννηση επιτεύχθηκε με τον ελάχιστο όγκο μέσου εκρόφησης, ικανό για τη διαβροχή της χαρτόμαζας 50ml. Ο όγκος του μέσου εκρόφησης ήταν ο μισός σε σύγκριση με τον όγκο του αρχικού διαλύματος μολύβδου, απ' το οποίο έγινε η ρόφηση.

Εν κατακλείδι, η υψηλή απόδοση αναγέννησης της χαρτόμαζας (ακόμα και μετά το πέρας 10 κύκλων προσρόφησης – εκρόφησης, χρησιμοποιώντας χαμηλές συγκεντρώσεις και μικρούς όγκους μέσων εκρόφησης για την ανάκτηση του μετάλλου) καθώς και η υψηλή προσροφητική της ικανότητα (η οποία διπλασιάζεται κατόπιν χημικής κατεργασίας της) καθιστούν την χαρτόμαζα αποδοτικό, εναλλακτικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου, τόσο από υδατικά διαλύματα όσο και από υγρά απόβλητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chang LW, Cockerham LG. Toxic metals in the environment. In: Cockerham LG, Shane BS, eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994, 109-132.
2. Hayes JA. Metal toxicity. In: Marquis JA, ed. A Guide to General Toxicology. Karger, New York, 1989, 179-189.
3. Mance G. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environment. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1987.
4. US Geological Survey. Minerals Yearbook and Mineral Commodity Summaries. UN, Industrial Commodities Sratistics, New York, 2001.
5. Hopkin SP. Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertabrates. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1989, 366-370.
6. Norberg GF, Goyer RA, Clarkson TW. Impact of effects of acid precipitation on toxicity of metals. Environ Health Perspect 1985, 63, 169-180.
7. Chang LW, ed. Toxicology of Metals. CRC Lewis Publishing, Boca Raton, FL, 1996.
8. Βαλαβανίδης Α, « Ο ρόλος των μετάλλων σε μηχανισμούς οξειδωτικών βλαβών στο DNA των κυττάρων και προαγωγής των κακοήθων νεοπλασιών ». Ελληνική Ογκολογία, 1999, 35, 110-120.
9. Casas Jose, Jose Sordo, (2006), Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects, Elsevier .
10. ATSDR,(2007), Toxicological Profile for Lead.
11. Webelements.com.
12. Bradl H. B., (2005), Heavy Metals in the Environment, Volume 6, Elsevier Academic Press
13. IPCS, Environmental Health Criteria 3, Lead.
14. U.S. Geological Survey, 2007 Minerals Yearbook, Lead [Advance Release]
15. WHO, (2003), Zinc in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
16. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm
17. Roberts, J.C. (1996), The Chemistry of Paper, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.,35-49.
18. CEPI (Confederation of European Paper Industry): “Key Statistics”, p. 8, (2009)
19. Αλεξάνδρου, Ν. Ε., Βάρβογλη, Α. Γ. (1981), *Μαθήματα Οργανικής Χημείας*, Θεσσαλονίκη 1981.
20. Κούκιος Μ. (1975), «Η Παραγωγή Χαρτοπολτού σε Συνδυασμό με την Παραλαβή Ζυμώσιμων Σακχάρων από τα Ελληνικά Άχυρα, Διδακτορική διατριβή», Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα.
21. Morrison, R., Boyd, R. (1988), Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc, 1112-1114.
22. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (1998), Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods, ed. Wiley - VCH.
23. French, A. D., Roughead, W. A., Miller, D. P. (1987), "X-ray Diffraction Studies of Ramie Cellulose I", In: Atalla, Rajai H. (ed.), The Structures of Cellulose, American ChemicalβSociety, ACS Symposium Series, 340, 15-37.
24. Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R. (1987), "Cross-Polarization-Magic Angle Spinning Carbon-13 NMR Approach to the Structural Analysis of Cellulose", In: Atalla, Rajai H. (ed.) The Structures of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 119-134.
25. Atalla, R. (1987), H., "Structures of Cellulose", In: Atalla, Rajai H.(ed.), The Structures of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 1-14.

26. Blackwell, J., Kurz, D., Su, Mao-Yao, Lee, D.M. (1987), "X-ray Studies of the Structure of Cellulose Complexes", In: Atalla, Rajai H. (ed.), The Structures of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 199-213
27. Guerra, R., Vives, J., Monmany, J., Carrido, J. (1998), "The Effect of Aqueous Solutions of Alkoxypolyethyleneglycols (ALKPG) on the Mechanical Properties of Paper",Restaurator, 19, 4, 187-211.
28. Σιμιτζής, Ι. (2002), "Πολυμερή Υλικά", στο: Σημειώσεις για το μάθημα Υλικά 7ου Εξαμήνου Χ-Μ ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
29. Emsley, A.M, Stevens, G.C. (1994), "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose", Cellulose, 1, 26-56.
30. Daniels V. (1986a), "A Study of the Crystallinity of Paper Before and After Conservation", The Paper Conservator, 10, 70-72.
31. Whitmore, P. M., Bogaard, J. (1994), "Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper", Restaurator, 15, 1, 26-45.
32. Segal, L, Creeley, J.J., Matrin, A.E., Jr, Conrad, C.M. (1959), "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer", Textile Research Journal., 29, 786-794.
33. Χριστακόπουλος Π., Τόπακας Ε.(2008), «Βιοτεχνολογία Παραγωγής Βιοκαυσίμων», Τμήμα Χημικών Μηχανικών,31-41.
34. Hon, D. N.-S. (1981), "Yellowing of Modern Papers", In: Williams, J.C., (ed.), Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II, Advances in Chemistry Series, 193, Washington DC, American Chemical Society, 119-142.
35. Ζερβός Σ., (2004), «Κριτήρια και Μεθοδολογία Αποτίμησης ΚαταλληλότηταςΕπεμβάσεων ΣυντήρησηςΧαρτιού, Διδακτορική διατριβή», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 23-27.
36. Leclerc F., Flieder, F. (1992), "Influence Of Optical Brighteners On Paper Permanence", Conference Papers, Manchester 1992, Institute of Paper Conservation, 257-263.
37. Shaker A. Medhat: “Thermodynamic Profile of Some Heavy metal Ions Adsorption Onto Biomaterial Surfaces”, *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 4, p. 605-612, (2007).
38. Celik Ali, Ayhan Demirbas: “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes”, *Energy Sourc.*, vol. 27, p. 1167-1177, (2005).
39. Kirk-Othmer: “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol 1, p. 493-498, (1991)
40. Metcalf & Eddy: “Wastewater Engineering, Treatment and Residue”, *McGraw-Hill*, 4th edition, p. 1138-1162, (2003).
41. McGraw-Hill, Encyclopedia of Science & Technology, 9th edition, vol. 1, p. 151-156, (2002).
42. Γ. Σ. Καραϊσκάκη: “Φυσικοχημεία”, *Εκδόσεις Π. Τραυλός*, σελ. 392-404, Πάτρα, (1995).
43. Shukla S.R., Roshan S. Pai: “Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust”, *Separ. Purific. Technol.*, vol. 43, p.1-8, (2005)
44. Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). “Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides.”
45. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
46. Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.
47. Veith, J. A., Sposito G., “On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena”, American Journal of Soil Science Society 41: 497-502, 1977.
48. Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ’ Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997.

49. Quek, S. Y.; Wase, D. A. J.; Forster, C. F., (1998). The use of Sago Waste for the Sorption of lead and Copper. Water SA, July 24 (3), 251-256.
50. Malakootian, A . Almasi,1H. Hossaini, (2008) “Pb and Co removal from paint industries effluent using wood ash”, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences,Kerman, Iran.
51. Amuda, O. S.; Alade, A., (2006). Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. Desalination.796, 22- 31.
52. Amuda, O. S.; Amoo, I. A., (2006). Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. J. Hazard. Mater. 747, 778-783.
53. Amuda, O. S., Amoo, I. A.; Ajayi, O. O., (2006). Performance optimization of coagulation/flocculation process in the treatment of beverage industrial wastewater. J. Hazard. Mater. 129 (1-3), 69-72.
54. Juang, R. S.; Shiau, R. C., (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtrations. J. Membane. Sci. 765:159-167.
55. Ganji, M.; Khosravi, M.; Rakhshaei, R., (2005). Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated Azolla filiculides with H2O2/MgCl2. Int. J. Environ. Sci. Tech., 1(4), 265-271.
56. Lai, C. L.; Lin, S. H., (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. Chem. Eng., 95 (1), 205-11.
57. Sirichote, O.; Innajitara, W.; Chuenchom, L; Chunchit, D; Naweekan, K., (2002). Adsorption of iron (III) ion on activated carbons obtained from bagasse, pericarp of rubber fruit and coconut shell. Songklanakarin J. Sci. Tech. 24, 235-242.
58. Bailey S E, Olin T J, Bricka R M *et al*., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. Water Research, 33: 2469–2479.
59. Low K S, Lee C S, 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain[J]. Process Biochemistry, 36: 59–64
60. W.E. Marshall, L.H. Wartelle, D.E. Boler, M.M. Johns, C.A. Toles, Enhanced metal absorption by soybean hulls modified with citric acid, Bioresource Technol. 69 (1999) 263–268.
61. Bulut Y., Tez Z., (2007),”Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption”, Journal of Environmental Sciences 19(2007) 160–166.
62. B.G. Lee, R. M. Rowell, “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers”, Journal of Natural Fibers, Vol. 1(1) 2004.
63. Laszlo, J. A. and F. R. Dintzis. (1994). Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. J. Applied Polymer Sci., 52: 521-528.
64. Kmiecik, P., A. S. Lyons, I. White, L. K. Brown and R. M. Rowell. (2005). Use of wood and bark residues to remove copper ions from water. International Journal of Environment and Pollution. Manuscript No. IJEP-S1004, No.1-2, 75-78.
65. Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres, M.C. Ralet, J. F. Thibault, and P. L. Cloirec. (2002). Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. Carbohydrate Polymers 49: 23-31.
66. J. D. McSweeny, R. M. Rowell, S.-H. Min, (2006), “Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion”, Journal of Natural Fibers, Vol. 3(1) 2006.
67. Wing, R. E. (1996a). Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties. Industrial Crops and Products 5: 301-305.
68. Wing, R. E. (1996b). Starch Citrate: Preparation and Ion Exchange Properties. Starch/ Stärke 48(Nr. 7/8 S.): 275-279.
69. Wing, R. E. (1997). Cellulosic Citrates: Preparation and Ion Exchanged Properties. Journal of Polymer Materials 14: 303-309.
70. Wing, R. E., D. J. Sessa and J. L Willet. (1997). Thermochemical conversion of biomass to value-added ion exchange materials. Making a business from biomass in

energy, chemicals, fibers and materials. Proceedings of the 3rd biomass conference of the Americas, Montreal, Quebec, Canada, Elsevier Science Limited.
71. Choi, H. M. (1992). Nonformaldehyde Polymerization-Crosslinking Treatment of Cotton Fabrics for Improved Strength Retention. Textile Research Journal 62(10): 614-618.
72. Welch, C. M. and B. A. Kottes-Andrews. (1989). Ester Crosslinks: A Route to High Performance Nonformaldehyde Finishing of Cotton. Textile Chemist and Colorist 21(2): 13-17.
73. Caulfield, D. G. (1994). Ester crosslinking to improve wet performance of paper using multifunctional carboxylic acids, butanetetracarboxylic and citric acid. Tappi Journal 77(3): 205-212.
74. W.E. Marshall, L.H.Wartelle, D.E. Boler, C.A. Toles, Metal ion absorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study, Environ. Technol. 21(2000) 601–607.
75. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, (2009), “Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust”, Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 969–977.
76. Erol Pehlivan, Turkan Altun, Serpil Cetin , M. Iqbal Bhanger, (2009), “Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell”, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1203–1208.
77. S. Chakravarty, S. Pimple, Hema T. Chaturvedi, S. Singh, K.K. Gupta, (2008),” Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent”, Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 396–403.
78. S. Chakravarty, S. Bhattacharjee, K.K. Gupta, M. Singh, Hema T. Chaturvedi , S. Maity, (2007)“Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp”, Bioresource Technology 98 (2007) 3136–3141.
79. Marshall, W.E., Johns, M.M., 1996. Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion. J. Chem. Tech. Biotechnol. 66, 192-198.
80. Μ. Όξενκιουν–Πετροπούλου, «Φασματομετρικές Μέθοδοι», Β’ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρίας, Αθήνα 2008.
81. Φιλιππακοπούλου Θεοδώρα, «Ο κύκλος του χαρτιού», Αθήνα 2009
82. O. O. Abdulrasaq, O. G. Basiru, (2010), “Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from Mono-component Simulated Waste Effluent by Adsorption on Coconut Husk”, African Journal of Environmental Science and Technology Vol. 4(6), pp. 382-387, June, 2010.
83. Y. B. Onundi; A. A. Mamun; M. F. Al Khatib; Y. M. Ahmed, (2200), “Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon”, Int. J. Environ. Sci. Tech., 7 (4), 751-758, Autumn 2010.
84. M.Scriban; B. Radetic; Z.Kevresan; M. Klasnja, (2007), “Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust”, Bioresource Technology 98(2007) 402-409.