



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ  
ΜΕΣΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΑΠΟ  
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΝΕΟΛΑΚΗΣ –  
ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ Ε. ΒΑΡΤΖΕΛΗ**  
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**  
Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2012**



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

## **ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΝΕΟΛΑΚΗΣ – ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ Ε. ΒΑΡΤΖΕΛΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2012**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια των μεταπτυχιακών σπουδών στο Δ.Π.Μ.Σ. που συντονίζεται από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών: ‘‘Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών’’ και έλαβε χώρα υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ι. Σμιτζή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με βοήθησαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας και ιδιαίτερα:

- ❖ Τον Καθηγητή Ι. Σμιτζή για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του τόσο κατά την διεξαγωγή των πειραματικών δεδομένων όσο και στην μετέπειτα μαθηματική επεξεργασία και ερμηνεία τους.
- ❖ Τον Επίκουρο Καθηγητή Λ. Ζουμπουλάκη που με ενεθάρρυνε για την ανάληψη αυτού του θέματος και μου επέδειξε την απαραίτητη βιβλιογραφία.
- ❖ Την Καθηγήτρια Ε. Κοντού για την συνεργασία και την υποστήριξη που μου επέδειξε.
- ❖ Την υποψήφια διδάκτορα Σ. Καραμάνου για την σημαντική βοήθειά της τόσο κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|   | Σελ. |
|---|------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ  | I    |
| ABSTRACT  | III  |
| <b>1. ΡΗΤΙΝΕΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ – ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ</b>               |      |
| 1.1. Γενικά   | 1    |
| 1.2. Πολυμερισμός                                       | 1    |
| 1.2.1. Βασική κατάλυση                                  | 2    |
| 1.2.2. Όξινη κατάλυση                                   | 3    |
| 1.3 Σκλήρυνση ρητινών νεολάκης                          | 4    |
| 1.4 Εφαρμογές φαινολικών ρητινών                        | 5    |
| <b>2. ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ : ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ</b>          |      |
| 2.1. Γενικά   | 7    |
| 2.2. Λιγνίνη  | 8    |
| 2.3. Κυτταρίνη  | 10   |
| 2.4. Διαχωρισμός λιγνίνης –κυτταρίνης                   | 13   |
| 2.5 Ελαιοπυρήνας  | 14   |
| <b>3. ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>                 |      |
| 3.1. Γενικά   | 18   |
| 3.2. Αποικοδόμηση οργανικών υλών                        | 19   |
| 3.3. Πυρόλυση / Ανθρακοποίηση                           | 20   |
| 3.4. Ενεργοποίηση                                       | 20   |
| 3.4.1. Χημικού τύπου ενεργοποίηση                       | 21   |
| 3.4.2. Φυσικού τύπου ενεργοποίηση                       | 22   |
| 3.5. Εφαρμογές ανθρακούχων προσροφητικών υλικών         | 25   |
| <b>4. ΠΟΡΩΔΗΣ ΔΟΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</b> |      |
| 4.1. Πορώδης δομή προσροφητικών μέσων                   | 28   |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 4.2. Προσρόφηση                    | 31 |
| 4.3. Ισόθερμες ρόφησης             | 33 |
| 4.4. Επιφανειακή δραστικότητα      | 34 |
| 4.5. Προσρόφηση από την αέρια φάση | 36 |
| 4.6. Προσρόφηση από την υγρή φάση  | 37 |
| <br>                               |    |
| 5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ             | 39 |

## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

|  |    |
|--|----|
| 6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ  |    |
| 6.1. Πρώτες ύλες και επεξεργασία τους  | 44 |
| 6.2. Σκλήρυνση και μορφοποίηση δοκιμίων  | 44 |
| 6.3. Ανθρακοποίηση σύνθετων πολυμερών υλικών   | 44 |
| 6.3.1. Διάταξη ανθρακοποίησης  | 44 |
| 6.3.2. Πειραματική διαδικασία  | 46 |
| 6.3.3. Αποτελέσματα απώλειας βάρους και συρρίκνωσης<br>δοκιμίων και συζήτηση αποτελεσμάτων                     |    |
| 6.3.4. Στατιστική επεξεργασία μετρήσεων απώλειας βάρους  | 51 |
| 6.4. Ενεργοποίηση σύνθετων ανθρακούχων υλικών  | 56 |
| 6.4.1. Διάταξη ενεργοποίησης   | 56 |
| 6.4.2. Πειραματική διαδικασία  | 57 |
| 6.4.3. Αποτελέσματα απώλειας βάρους και συρρίκνωσης<br>δοκιμίων και συζήτηση αποτελεσμάτων                     | 59 |
| <br>   |    |
| 7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ  |    |
| 7.1. Πειραματική διαδικασία  | 62 |
| 7.1.1. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του<br>μεθυλενίου   | 62 |
| 7.1.2. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της<br>αλιζαρίνης (alizarin yellow R)                       | 64 |
| 7.2. Αποτελέσματα  | 65 |
| 7.2.1. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του<br>Μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής<br>κυλινδρίσκων | 65 |

|   |     |
|---|-----|
| 7.2.2. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του Μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως  | 69  |
| 7.2.3. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του Μεθυλενίου από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων                       | 71  |
| 7.2.4. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων                | 77  |
| 7.2.5. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως                      | 79  |
| 7.2.6. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων | 79  |
| 7.3. Εξίσωση Freundlich για αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου                  | 81  |
| 7.4. Θερμοδυναμική της προσρόφησης υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου                         | 84  |
| <b>8. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ</b>  |     |
| 8.1. Κινητική της προσρόφησης   | 88  |
| 8.1.1. Ψευδοπρώτης τάξεως   | 88  |
| 8.1.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως   | 88  |
| 8.1.3. Εξίσωση δύναμης  | 89  |
| 8.1.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση  | 89  |
| 8.2. Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου.                                       | 90  |
| 8.2.1. Ψευδοπρώτης τάξεως   | 90  |
| 8.2.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως   | 92  |
| 8.2.3. Εξίσωση δύναμης  | 95  |
| 8.2.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση  | 97  |
| 8.3. Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου.                        | 100 |
| 8.3.1. Ψευδοπρώτης τάξεως   | 100 |
| 8.3.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως   | 102 |
| 8.3.3. Εξίσωση δύναμης  | 105 |
| 8.3.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση  | 107 |
| 8.4. Μελέτη της διάχυσης σύμφωνα με το Νόμο του Fick  | 110 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ |     |
| 9.1. Γενικά συμπεράσματα             | 112 |
| 9.2. Προτάσεις                       | 114 |
| <br>                                 |     |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ                         | 115 |

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ανθρακούχα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στον καθαρισμό υγρών και αερίων από ανεπιθύμητες οργανικές ενώσεις, δυσάρεστες οσμές και χρωστικές. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην πορώδη δομή και στην επιφανειακή δραστηριότητά τους.

Στο θεωρητικό μέρος περιγράφονται συνοπτικά ο τρόπος επεξεργασίας των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών καθώς και οι μέθοδοι παραγωγής και σκλήρυνσης των φαινολικών ρητινών. Επίσης περιγράφονται η δομή, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τόσο των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών, όσο και των φαινολικών ρητινών. Στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι παραγωγής ανθρακούχων προσροφητικών μέσων, με έμφαση στις συνθήκες ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης. Δίδονται ενδεικτικά οι σημαντικότερες εφαρμογές των ανθρακούχων προσροφητικών υλικών και περιγράφονται οι κύριες μέθοδοι χαρακτηρισμού των προσροφητικών μέσων, όπως είναι η ρόφηση-προσρόφηση, η πορώδης δομή, η πυκνότητα και η επιφανειακή δραστηριότητα.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της παραγωγής ανθρακούχων προσροφητικών υλικών και η ενεργοποίησή τους, με χρησιμοποίηση ρητίνης νεολάκης και ελαιοπυρήνα καθώς και εξαμεθυλενοτετραμίνης (hexa), ως σκληρυντή. Τα τρία αυτά συστατικά αφού κονιοποιηθούν (μέγεθος < 300 μm) αναμιγνύονται με αναλογία ελαιοπυρήνα / ρητίνη, 60/40 (w/w), ενώ η hexa, προστίθεται σε αναλογία 2/7 (w/w) ως προς τη ρητίνη. Το μίγμα μεταφέρεται σε καλούπι που περιέχει πολλαπλές κυλινδρικές οπές και μορφοποιείται σε θερμοκρασία 175°C για 30 min. Ακολούθως τα σκληρυμένα δοκίμια υφίστανται ανθρακοποίηση, σε σωληνωτό φούρνο υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου μέχρι τους 1000°C. Πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση σε κεκλιμένο φούρνο συνεχούς έργου σε θερμοκρασία 1000°C υπό ροή CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> διοχετευόταν κατά αντιρροή ως προς την τροφοδοσία του ανθρακοποιημένου υλικού στο φούρνο.

Υπολογίστηκαν η απώλεια βάρους, η μείωση του μήκους και η μείωση της διαμέτρου των δοκιμίων μετά από κάθε σειρά ανθρακοποίησης, καθώς και μετά την ενεργοποίηση. Υπολογίστηκε η μέση απώλεια βάρους, η ελάττωση μήκους και διαμέτρου και προσδιορίστηκαν με στατιστική ανάλυση τα αντίστοιχα σφάλματα, τα οποία ήταν μικρά. Η μέση απώλεια βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) των δοκιμίων ανά πυρόλυση υπολογίστηκε ίση με 63,3 % με το τυπικό σφάλμα να κυμαίνεται από  $\pm 0,36$  έως  $\pm 1,47$  %, ενώ ο μέσος όρος της απώλειας βάρους ανά θέση των δοκιμίων μέσα στη λέμβο ήταν 63,18 % με το τυπικό σφάλμα να κυμαίνεται από  $\pm 0,90$  έως  $\pm 1,36$  %.

Ακολούθως, μετρήθηκε η προσροφητική ικανότητα των πάρα κάτω υλικών από υδατικό διάλυμα κίτρινου της αλιζαρίνης σε θερμοκρασία 20 °C : α) του ανθρακούχου υλικού μορφής κυλίνδρισκου σε διάφορες αναλογίες προσροφητικού / διαλύματος, β) του ανθρακοποιημένου υλικού μορφής κόνεως σε αναλογία 5/1 mg/ml και γ) του ενεργοποιημένου ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκων αναλογίας 20/1 mg/ml. Την καλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει το ενεργοποιημένο δοκίμιο,



ακολουθεί το ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως και μετά τα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου με καλύτερο αυτό της αναλογίας 20/1 mg/ml.

Εν συνεχεία, μετρήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκου από υδατικό διάλυμα κυανού του μεθυλενίου στις διάφορες αναλογίες προσροφητικού / διαλύματος σε θερμοκρασία 20 °C με καλύτερο να εμφανίζεται αυτό της αναλογίας 20/1 mg/ml. Επίσης, έγινε μελέτη : α) ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού / διαλύματος 20/1 mg/ml, β) ανθρακοποιημένου υλικού μορφής κόνεως αναλογίας 5/1 mg/ml και γ) ενεργοποιημένου ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκων αναλογίας 20/1 mg/ml σε θερμοκρασίες 20, 40 και 50 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο καλύτερος αποχρωματισμός πραγματοποιήθηκε στους 40 °C.

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκων από το υδατικό διάλυμα κυανού του μεθυλενίου στις διάφορες αναλογίες προσροφητικού / διαλύματος σε θερμοκρασία 20 °C προσαρμόζονται στην εξίσωση Freundlich, όπου υπολογίστηκαν οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich  $k=1.002$  και  $n=2.433$ . Ακόμα προσδιορίστηκαν τα θερμοδυναμικά μεγέθη της προσρόφησης, ίσα με  $\Delta H^\circ = 88.386,13$  (J/mol),  $\Delta S^\circ = 304,87$  (J/mol K), και για τις τρεις θερμοκρασίες  $\Delta G^\circ_{(20^\circ\text{C})} = -1093,63$  (J/mol),  $\Delta G^\circ_{(40^\circ\text{C})} = -6537,72$  (J/mol) και  $\Delta G^\circ_{(50^\circ\text{C})} = -10451,17$  (J/mol).

Τέλος, μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων στις τρεις θερμοκρασίες σύμφωνα με τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξεως, ψευδοδεύτερης τάξεως, εξίσωση δύναμης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η παραπάνω μελέτη πραγματοποιήθηκε και για τα ενεργοποιημένα ανθρακούχα υλικά μορφής κυλινδρίσκων. Την καλύτερη εφαρμογή για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό παρουσιάζει το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξεως το οποίο εμφανίζει τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  ο οποίος έχει τιμές μεγαλύτερες από 0.99. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και για τα ενεργοποιημένα υλικά.

## ABSTRACT

The carbonaceous adsorptive materials are used widely for the purification of liquids and gases from undesirable organic substances, unpleasant smells and dyes. This property is due to the microporous nature of the adsorptive material and its surface functionality.

In the theoretical part, they are concisely described the treatment of lignocellulosic materials and the methods of production and curing of phenolic resins. Furthermore, the structure, the properties and the applications both of the lignocellulosic materials and the phenolic resins are described. Then, the methods of the production of carbonaceous adsorptive agents and specifically the conditions of carbonization and activation are described. They are also presented the more important applications of the carbonaceous adsorptive materials and their main characterization methods, such as the sorption/adsorption, the porous structure, the density and the surface functionality.

The aim of this thesis is to study the production of carbonaceous adsorptive materials and their activation, with utilization of novolac resins, oil-stones and hexamethylenetetramine (hexa). These components in the form of smooth powder (size < 300  $\mu\text{m}$ ) are mixed with proportion of oil-stone/resin, 60/40 (w/w), while hexa (curing agent), is added in proportion of 2/7 (w/w) relatively to the resin. The mixture is transported in a plate mould that contains multiple cylindrical holes and it is thermally formed at a temperature of 175°C for 30 min. After curing, the formed specimens are carbonized in a tube-like oven, as batch operating, under nitrogen gas flow by heating them up to 1000°C. Furthermore, the carbonaceous material was physically activated in a tube-like oven, continuously operating, under an opposite flow of CO<sub>2</sub> in respect to the feed of the carbonaceous material, at a temperature of 1000°C.

The weight loss and the shrinkage as the reduction of length and diameter of the specimens were determined after each carbonization experiment, as well as after the activation of the carbonized materials. The corresponding experimental errors were determined with the aid of the statistical analysis had low values. The average weight loss ( $\Delta G_{\text{aver}}$ , %) per pyrolysis was calculated as equal to 63,3% with a standard error deviation from  $\pm 0,36$  up to  $\pm 1,47\%$ , whereas the average of the weight loss for the six cylindrical specimens of each experiment placed along the specimen holder was 63,18% with the standard error fluctuating from  $\pm 0,90$  to  $\pm 1,36\%$ .

Furthermore, the adsorptive capacity of the following materials from an aq. solution of alizarin yellow at the temperature of 20 °C, was measured: a) for the carbonaceous materials formed as small cylinders, in various proportions of adsorbent/solution, b) for the carbonaceous material as powder, in the proportion of 5/1 mg/ml and c) for the activated carbonaceous materials formed as small cylinders, in the proportion of 20/1 mg/ml. The best adsorption capacity was found for the activated carbonaceous materials, following by the powder carbonaceous materials

and then, the carbonaceous materials as small cylinders, whereas the best proportion was that of 20/1 mg/ml.

Moreover, the adsorptive capacity of the carbonaceous materials formed as cylinders from an aq. solution of methylene blue was measured for various proportions of adsorptive agent / solution at the temperature of 20 °C and the best proportion was that of 20/1 mg/ml. Furthermore, they were studied : a) carbonaceous material formed as cylinders, in the proportion of adsorptive agent / solution equal to 20/1 mg/ml, b) carbonaceous material in the form of powder in the proportion of 5/1 mg/ml and c) activated carbonaceous material formed as cylinders in the proportion of 20/1 mg/ml at the temperatures of 20, 40 and 50 °C. The results indicated that the best discoloration was the one at the 40 °C.

The results of the adsorption of the methylene blue from its aq. solution for the carbonaceous materials in the various proportions of adsorptive agent / solution at the temperature of 20°C were fitted in the equation Freundlich, and the corresponding constants of the Freundlich isotherm were calculated, as  $k=1.002$  and  $n=2.433$ . Furthermore, according to the thermodynamic concept for the adsorption, the following sizes were calculated:

$\Delta H^0 = 88.386,13$  (J/mol),  $\Delta S^0 = 304,87$  (J/mol K),  $\Delta G^0_{(20^\circ\text{C})} = -1093,63$  (J/mol),  $\Delta G^0_{(40^\circ\text{C})} = -6537,72$  (J/mol) και  $\Delta G^0_{(50^\circ\text{C})} = -10451,17$  (J/mol).

Finally, the adsorption kinetics of methylene blue into the carbonaceous materials were studied according to the models of pseudo-first-order, pseudo-second-order, power function equation, intraparticle diffusion model and Fick equation at the temperatures of 20, 40 and 50 °C. The above-mentioned models were also applied for the activated carbonaceous materials.. The results indicated that the model that fits the best in all cases is the pseudo-second-order one.

## **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# 1. ΡΗΤΙΝΕΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ – ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

## 1.1. Γενικά

Οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των φαινολικών ρητινών. Οι φαινολικές ρητίνες ήταν τα πρώτα, εμπορικά, πλήρως συνθετικά πολυμερή ήδη από το 1907, όταν οι τεχνικές διεργασίας τους αναπτύχθηκαν από τον Baekeland [1]. Αυτές αποτελούν μια ομάδα θερμοσκληρυνόμενων ρητινών που λαμβάνονται με αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ μιας φαινόλης π.χ. φαινόλη, κρεζόλη, ξυλόλη, ρεσορκινόλη κ.λ.π. και μιας αλδεΐδης π.χ. φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, γλυοξάλη, φουρφοουραλδεΐδη κ.λ.π..

Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι χαμηλού μοριακού βάρους υδατοδιαλυτές ρητίνες, μεσαίου μοριακού βάρους προϊόντα ευδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες ή υψηλού μοριακού βάρους στερεά. Σε εμπορεύσιμη μορφή χρησιμοποιούνται ως υγρά ή διαλύματα, ως καθαρές ρητίνες, ως στερεά, σκόνες ή τροποποιημένες με αδρανή ή ρητινούχα πληρωτικά υλικά. Οι περισσότερες φαινολικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενες. Η ρητίνη μπορεί να διατεθεί έτοιμη για σκλήρυνση ή μπορεί να είναι σε θερμοπλαστική μορφή, στην οποία πρέπει να προστεθεί ένας σκληρυντής [2].

Η μεγάλη ποικιλία και σπουδαιότητα στις χρήσεις τους οφείλεται στην ιδιότητα τους να είναι αρχικά χαμηλού μοριακού βάρους, εύτηκτες και ευδιάλυτες ρητίνες, που μπορούν στη συνέχεια να πολυμεριστούν σε υψηλού μοριακού βάρους, θερμοανθεκτικά υλικά [2].

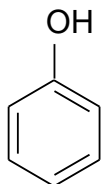
Η πιο ευρέως διαδεδομένη φαινολική ρητίνη είναι αυτή που παράγεται από την αντίδραση φαινόλης – φορμαλδεΐδης. Κατά τη διεργασία του πολυμερισμού τρεις διαδοχικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος: προσθήκη φορμαλδεΐδης σε φαινόλη, ανάπτυξη της αλυσίδας (σχηματισμός πολυμερούς) και διασταύρωση πλέγματος (σκλήρυνση) [3,4].

Σήμερα οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως, ειδικά σε θερμικά υλικά μόνωσης, σε ενώσεις διάπλασης (moulding compounds), στη χύτευση και σε βιομηχανίες παραγωγών ξύλου, σε επιστρώματα και σε σύνθετα υλικά [1]. Στην ακατέργαστη ή ημικατέργαστη κατάσταση οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά, ως ρητίνες χύτευσης, ως ενώσεις αγγειοπλαστικής (rotting compounds) και ως ελαστικές ρητίνες. Ως σκόνες πρεσαρίσματος, οι φαινολικές ρητίνες παρουσιάζουν ηλεκτρικές χρήσεις [5].

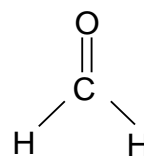
## 1.2. Πολυμερισμός

Η διαδικασία παραγωγής των φαινολικών ρητινών είναι η ακόλουθη [6-10] : Η φαινόλη (Σχήμα 1.1) αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη (Σχήμα 1.2) σε όξινες ή βασικές συνθήκες και δίνει προϊόντα συμπίκνωσης όταν υπάρχουν ελεύθερες θέσεις στον αρωματικό δακτύλιο (όρθο- και πάρα-). Αφού η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη είναι μικρά μόρια και ο πολυμερισμός καταλήγει σε δομή πλέγματος, οι φυσικές ιδιότητες της

σκληρυμένης ρητίνης περιλαμβάνουν χαμηλό βαθμό ευκαμψίας και μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι δυο σημαντικότερες παράμετροι της αντίδρασης φαινόλης – φορμαλδεΰδης είναι το pH (όξινη ή βασική κατάλυση) και η στοιχειομετρία των αντιδρώντων (υποστοιχειομετρική ή υπερστοιχειομετρική φορμαλδεΰδης). Άλλες παράμετροι που μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στη τελική ρητίνη, είναι η μεταβολή στο χρόνο και τη θερμοκρασία της αντίδρασης, η ταυτόχρονη ή σταδιακή προσθήκη των αντιδρώντων, το οξύ ή η βάση που χρησιμοποιείται ως καταλύτης.



**Σχήμα 1.1** Δομή φαινόλης



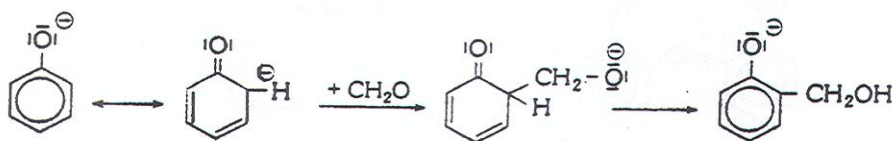
**Σχήμα 1.2** Δομή φορμαλδεΰδης

Δυο βασικές κατηγορίες φαινολικών ρητινών παράγονται ανάλογα με τη τιμή του pH. Σε αλκαλικό περιβάλλον και με περίσσεια φορμαλδεΰδης (αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΰδης 1:1 έως 1:3) τα προϊόντα ονομάζονται ρεζόλες (α΄ βαθμίδα συμπυκνώσεως), ρεζιτόλες (β΄ βαθμίδα συμπυκνώσεως) και ρεζίτες (γ΄ βαθμίδα συμπυκνώσεως, όπου στο πολυμερές υπάρχουν ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος). Οι ρεζιτόλες προέρχονται από επιπλέον θέρμανση των ρεζολών οι οποίες οδηγούν σε πολυμερές το οποίο θερμαινόμενο μαλακώνει αλλά δεν τήκεται και δεν είναι πλέον διαλυτό. Οι ρεζίτες προέρχονται από επιπλέον θέρμανση των ρεζιτολών δημιουργώντας ένα πολυμερές σκληρό, αδιάλυτο και άτηκτο [7,8].

Αντίστοιχα σε όξινο περιβάλλον και με περίσσεια φαινόλης (αναλογία 1 mol φαινόλης με 0.75 – 0.85 mol φορμαλδεΰδης) παράγονται νεολάκες (novolac). Οι νεολάκες είναι γραμμικά ή ελαφρώς διακλαδωμένα προϊόντα συμπίκνωσης με γέφυρες μεθυλενίου και μοριακά βάρη περίπου 2000 g/mol. Είναι συνήθως στερεά με σημεία τήξης γύρω στους 120oC (ανάλογα με το μοριακό τους βάρος) και είναι ευδιάλυτες, εύτηκτες και μπορούν να σκληρυνθούν με τη προσθήκη σκληρυντή [6-10].

### 1.2.1. Βασική κατάλυση

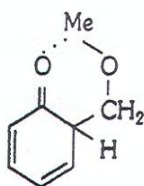
Σε αλκαλικό διάλυμα (π.χ. NaOH) η φαινόλη βρίσκεται ως φαινολο - ανιόν, που είναι ικανό να προσλάβει φορμαλδεΰδη με ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση (Σχήμα 1.3) :



**Σχήμα 1.3:** Πρόσληψη φορμαλδεΰδης από φαινόλη με ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.

Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή (υδροξυμεθυλίωση) η φαινολική υδροξυλική ομάδα κατευθύνει τους μεθυλο-υποκαταστάτες σε θέσεις όρθο και πάρα. Όταν υπάρχει μια περίσσεια φορμαλδεΰδης σχηματίζονται 2,6- και 2,4- διμεθυλολοφαινόλη, καθώς και 2,4,6- τριμεθυλολοφαινόλη, οι οποίες ενώσεις σε αλκαλικό διάλυμα είναι σταθερές και μπορούν να απομονωθούν (ρητίνες α' βαθμίδας).

Το είδος του καταλύτη και η τιμή του pH επηρεάζουν την θέση της υποκαταστάσεως δηλ. και το ποσοστό σχηματισμού των προηγούμενων τριών ενώσεων. Αυξανόμενου του pH προτιμάται η υποκατάσταση στην όρθο θέση, όπου στη μεταβατική κατάσταση σχηματίζεται ένα χηλικό σύμπλοκο με το κατιόν του καταλύτη (Σχήμα 1.4), [6-10].

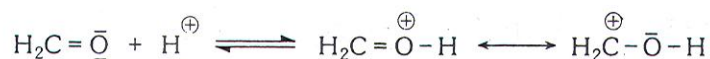


**Σχήμα 1.4:** Σχηματισμός χηλικού συμπλόκου με το κατιόν του καταλύτη.

Με θέρμανση συμπυκνώνονται οι μεθυλολοφαινόλες με σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου. Ακολούθως, η αντίδραση οδηγεί σε σχηματισμό πολλαπλών πυρήνων υδροξυμεθυλολοφαινόλης. Η αντίδραση μπορεί να διακοπεί με προσθήκη οξέος [6-10].

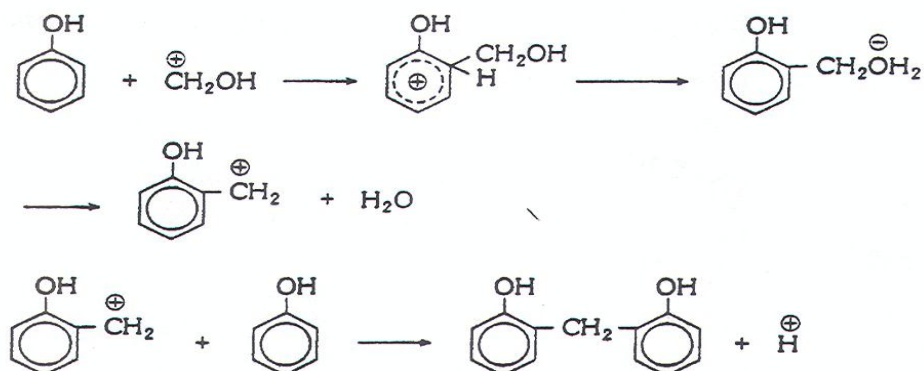
### 1.2.2. Όξινη κατάλυση

Η αντίδραση φαινόλης – φορμαλδεΰδης σε ισχυρά όξινο pH είναι μια ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση. Στο πρώτο στάδιο σε όξινο υδατικό διάλυμα (πχ. με HCl ή οξαλικό οξύ) το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΰδης πρωτονιώνεται αμέσως, σχηματίζοντας ένα μονομερές κατιόν (Σχήμα 1.5) :



**Σχήμα 1.5:** Πρωτονίωση του οξυγόνου της φορμαλδεΰδης σε όξινες συνθήκες.

Ακολούθως το καρβένιο-κατιόν αντιδρά με τη φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο, το οποίο μετατρέπεται σε μία σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα βρίσκεται ως οξόνιο-ión, που με απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου (Σχήμα 1.6) [6-10]:



**Σχήμα 1.6:** Σχηματική παρουσίαση αντιδράσεων πολυμερισμού για τον σχηματισμό νεολάκης.

Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα και μη αντιστρεπτά η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι σε αντίθεση προς την αλκαλική συμπύκνωση και την υδροξυμεθυλίωση κάτω από ελαφρώς όξινες συνθήκες (high-ortho ρητίνη) στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι απομονώσιμο κανένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν [6-10].

Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται περαιτέρω με φορμαλδεΰδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια προστίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΰδης μία περίσσεια φαινόλης. Η παραγόμενη νεολάκη, λόγω της περίσσειας φαινόλης, έχει φαινολικές ακραίες ομάδες [6-10].

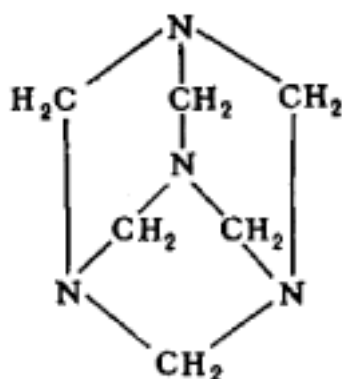
### 1.3. Σκλήρυνση ρητινών νεολάκης

Η σκλήρυνση της νεολάκης απαιτεί χρήση σκληρυντή, σε αντίθεση με τη ρεζόλη, η οποία με απλή θέρμανση στους 150oC μετατρέπεται σε θερμοσκληρυνόμενο προϊόν. Η σκλήρυνση των ρητινών που προέρχονται από βασική κατάλυση θεωρείται συνέχεια της διαδικασίας πολυμερισμού, η οποία άρχισε με την αντίδραση φαινόλης- φορμαλδεΰδης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία σκλήρυνσης οι δεσμοί μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων μπορεί να έχουν και τη μορφή  $-CH_2OCH_2-$ . Στους 130 °C ή χαμηλότερα έχουμε αιθερικές ομάδες ενώ στους 150oC ή υψηλότερα δημιουργούνται γέφυρες μεθυλενίου [6-10]. Τελικά σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο, δύστηκτο πολυμερές πλέγματος, διότι οι συνδέσεις των γεφυρών στους αρωματικούς πυρήνες γίνονται συγχρόνως στις θέσεις 2, 6 και 4.

Η σκλήρυνση της νεολάκης, γίνεται με προσθήκη σκληρυντή, συνήθως της εξαμεθυλενοτετραμίνης  $(CH_2)_6N_4$ , γνωστή με την ονομασία "Hexa". Αυτή είναι ένα λευκό κρυσταλλικό προϊόν προσθήκης φορμαλδεΰδης – αμμωνίας, το οποίο παρουσιάζει



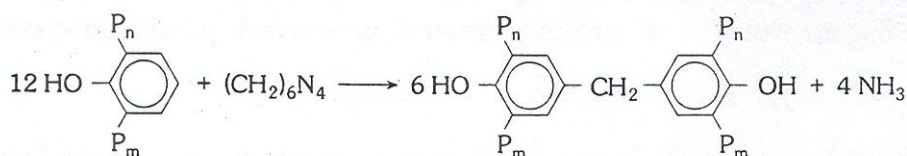
στεreoχημική δομή κυπελίδας όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7.



**Σχήμα 1.7 :** Χημική δομή εξαμεθυλενοτετραμίνης

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη 8-15% εξαμεθυλοτετραμίνης. Όταν θερμανθεί πάνω από το σημείο τήξης της νεολάκης, η εξαμίνη διαλύεται στη νεολάκη και διασπάται με υδρόλυση στη τηγμένη ρητίνη, εκλύοντας αμμωνία και σχηματίζοντας α-αμινο-αλκοόλες και φορμαλδεΐδη. Η σκληρυμένη ρητίνη ενδέχεται να περιέχει έως και 6% χημικά δεσμευμένο άζωτο με τη μορφή γεφυρών αμίνης [6-10].

Κατά τη διεργασία της σκλήρυνσης που πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τη μορφοποίηση του υλικού, συνδέονται οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης με γέφυρες μεθυλενίου. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται ένα διασταυρωμένο πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους ενώ ελευθερώνεται αμμωνία (Σχήμα 1.8) [6-10].



**Σχήμα 1.8 :** Σχηματική παρουσίαση αντιδράσεων σκλήρυνσης.

Το μοριακό βάρος των φαινολικών ρητινών εξαρτάται από την αναλογία φαινόλης-φορμαλδεΐδης, από το καταλύτη (όξινος ή βασικός) και από το χρόνο και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Οι ιδιότητες των φαινολικών ρητινών προσδιορίζονται από τη μέση τιμή του μοριακού τους βάρους αφού ανάλογα με τη τιμή του μοριακού βάρους καθορίζονται το σημείο τήξης ή το ιξώδες. Ο βαθμός σκλήρυνσης των φαινολικών ρητινών μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, το pH και τη περιεκτικότητα του σκληρυντή [6-10].

#### 1.4. Εφαρμογές φαινολικών ρητινών

Οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με διάφορα πληρωτικά υλικά, με τα οποία αποκτούν τις κατάλληλες για κάθε εφαρμογή ιδιότητες. Τα

χυτά προϊόντα που προκύπτουν χωρίζονται σε γενικής χρήσης, υψηλής αντοχής και θερμικής σταθερότητας. Τα προϊόντα γενικής χρήσης παρουσιάζουν αρκετά καλή αντοχή και ηλεκτρικές ιδιότητες. Έχουν χαμηλό κόστος και χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές συσκευές και σε χειρολαβές. Η βελτίωση της αντοχής σε κρούση γίνεται με τη προσθήκη πληρωτικών γυαλιού, υφασμάτων και ελαστομερών και έχει ως σκοπό την εφαρμογή τους σε σημεία όπου υπάρχουν μηχανικές καταπονήσεις, συνεχείς ή απότομες αυξομειώσεις, όπως συμβαίνει σε ηλεκτρικούς διακόπτες και αντλίες. Πληρωτικά ορυκτών και ασβέστου χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της αντίστασης στη θερμοκρασία όπως σε βάσεις ηλεκτρικών αντιστάσεων και τμήματα φούρνων. Συνήθης είναι και η προσθήκη ξύλου για την κατασκευή θερμικά και μηχανικά ανθεκτικού προϊόντος [2,4].

Οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΰδης, κυρίως οι α΄ βαθμού (αντίδραση σε αλκαλικό μέσο), χρησιμοποιούνται με τη μορφή διαλύματος για την παρασκευή σύνθετων στρωμάτων με ενισχυτικά διαφόρων ειδών όπως ίνες γυαλιού, χαρτί ή ύφασμα. Τα φύλλα αυτά έχουν κυρίως βιομηχανικές και διακοσμητικές χρήσεις. Επίσης, η χρήση ρητινών φαινόλης – φορμαλδεΰδης, κυρίως οι α΄ βαθμού, ως επικαλυπτικά είναι αρκετά διαδεδομένη. Ακόμα, σε συνδυασμό με ίνες γυαλιού ή μαλλί βρίσκουν εφαρμογή ως υλικά για θερμική ή ακουστική μόνωση [2,4].

Περαιτέρω, οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΰδης, είναι από τα πιο χρήσιμα υποστρώματα για ενσωμάτωση ανόργανων νανοσωματιδίων εντός του πολυμερούς. Ακόμα χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά, κατά την παραγωγή λεπτών μεμβρανών, για την προστασία των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση [11,12]. Γενικά, υπάρχει αυξητική τάση παραγωγής φαινολικών ρητινών για χρήση σε κλασικούς τομείς, όπως οικοδομικές και οικιακές χρήσεις, όσο και σε νέες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως ο τομέας της πληροφορικής. Χρησιμοποιούνται επίσης στην επεξεργασία πόσιμου νερού, στην επεξεργασία ζάχαρης, στην κάθαρση φαρμακευτικών ειδών καθώς και στην ανάκτηση βαρέων και πολύτιμων μετάλλων. Τέλος, φαινολικές ρητίνες τύπου νεολάκης έχουν χρησιμοποιηθεί ως σκληρυντές εποξειδικών ρητινών προς δημιουργία σύνθετων πολυμερών [13].

## 2. ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ : ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ

### 2.1. Γενικά

Η βιομάζα μπορεί να προέρχεται από υπολείμματα και παραπροϊόντα του αγροτικού τομέα ή από ειδικά φυτά που καλλιεργούνται για να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας. Οι κύριες πρώτες ύλες που η αγροτικής προέλευσης βιομάζα προμηθεύει στη βιομηχανία είναι ουσιαστικά οι υδατάνθρακες, δηλ. σάκχαρα, άμυλα και λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Τα σάκχαρα και οι αμυλώδεις ουσίες αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή αλκοόλης και αμύλου, ενώ τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά προσφέρουν την πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες κυτταρίνης [14]. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την παραγωγή πολυμερών σύνθετων υλικών, λόγω του χαμηλού τους κόστους, της απλής επεξεργασίας τους και της χαμηλής τους πυκνότητας [15].

Τα κύρια συστατικά της βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη, που περιέχουν στο μόριο τους πολλές δραστικές ομάδες, όπως τα υδροξύλια, καρβονύλια, καρβοξύλια και αιθερικούς δεσμούς. Λόγω αυτών των δραστικών ομάδων, τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως μέσα ενισχύσεως. Αυτά τα φυσικά πολυμερή ή τα συστατικά τους (κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνη) χρησιμοποιούνται συχνά και σε συνδυασμό με συνθετικά πολυμερή όπως εποξικές ή φαινολικές ρητίνες λόγω της ελάττωσης της συρρίκνωσης κατά τη μορφοποίηση, τη βελτιωμένη αντοχή σε θραύση και τη μείωση του κόστους που οφείλεται στη μερική αντικατάσταση των ρητινών [16].

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της ξύλινης μάζας (90-99%) και η περιεκτικότητά τους κυμαίνεται ανάλογα με το είδος, το μέρος και τη τοποθεσία του φυτού [17]. Οι ημικυτταρίνες είναι στενά συνδεδεμένες με την κυτταρίνη στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων. Η λιγνίνη αποτελεί επίσης σημαντικό συστατικό στο τοίχωμα των κυττάρων του ξύλου προσδίδοντας σε αυτό αντοχή και ακαμψία [18].

Τα ξυλώδη παραπροϊόντα γεωργικών καλλιεργειών και γενικότερα η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, λόγω της σημαντικής περιεκτικότητάς τους σε λιγνίνη καθίστανται εναλλακτική πηγή για την πετροχημική βιομηχανία [19-23].

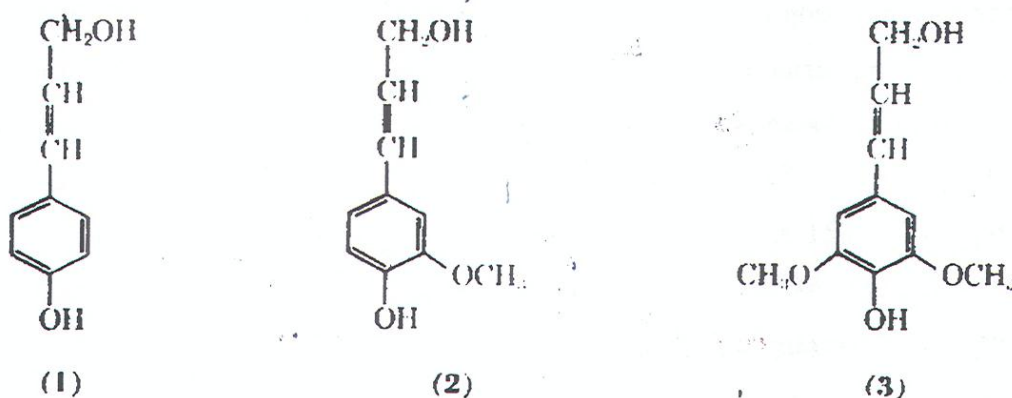
Το πρόβλημα των γεωργικών παραπροϊόντων είναι παγκόσμιο αλλά ενδιαφέρει και την κάθε χώρα σε εθνικό επίπεδο καθώς οι ποσότητες που παράγονται είναι σημαντικές. Έτσι σε πολλές χώρες γίνονται προσπάθειες αξιοποίησης γεωργικών παραπροϊόντων εγχώριας παραγωγής σε πολλούς τομείς, όπως τη χρήση τέφρας φλοιού ρυζιού ως πληρωτικών σε πολυπροπυλένιο και φλοιούς καρπών σόγιας σε πολυμερείς προσροφητές [24,25]. Το ίδιο έχει γίνει και στον ελλαδικό χώρο με παράδειγμα την παρασκευή σύνθετων ανθρακούχων προσροφητικών με αξιοποίηση ελληνικών γεωργικών παραπροϊόντων (παραπροϊόντα ελαιοκάρπου και βαμβακόσπορο) [26].

## 2.2. Λιγνίνη

### Δομή

Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο-σύνθετο, μεγάλου μοριακού βάρους ( $10^3$ - $10^4$ ), άμορφο τρισδιάστατο πολυμερές, το οποίο δύσκολα απομονώνεται χωρίς να υποστεί χημικό μετασχηματισμό. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο υπάρχει πληθώρα περιγραφών για τη λιγνίνη, οι οποίες εξαρτώνται όχι μόνο από την προέλευση της, αλλά και από την μέθοδο απομόνωσης της. Η ακριβής δομή της φυσικής λιγνίνης δεν είναι ακόμη γνωστή. Ωστόσο μπορούμε να πούμε ότι η λιγνίνη ανήκει σε κατηγορία ενώσεων εντελώς διαφορετική από της κυτταρίνης και άλλων πολυσακχαριτών υδατανθράκων [2,27,28].

Η λιγνίνη είναι ένα συμπολυμερές με φαινυλοπροπανικό σκελετό. Τα μονομερή της λιγνίνης ή αλλιώς οι δομικές της μονάδες απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1. Η πολύπλοκότητα της δομής της λιγνίνης οφείλεται όχι τόσο στο πλήθος των μονομερών της, όσο στο πλήθος των τρόπων με τους οποίους αυτά τα μονομερή μπορούν να ενωθούν. Οι χαρακτηριστικές ομάδες της λιγνίνης πιστεύεται ότι περιλαμβάνουν μεθοξύλια, φαινολικά υδροξύλια, πρωτογενή και δευτερογενή αλκοολικά υδροξύλια, βενζυλικές αλκοολικές ομάδες, αιθερικές ομάδες, καρβονύλια καρβοξύλια και διπλούς δεσμούς. Από αυτές η μεθοξυλική ομάδα είναι το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο της δομής της λιγνίνης. Οι βενζολικοί δακτύλιοι περιέχουν ομάδες υδροξυλίου (ή αιθεροποιημένο υδροξύλιο) στη θέση πάρα- της πλευρικής αλυσίδας, και καμία, μια ή δυο ομάδες μεθοξυλίου στις θέσεις όρθο- του φαινολικού οξυγόνου. Η ύπαρξη πολλών αρωματικών (φαινολικών) δακτυλίων στο μακρομόριο της λιγνίνης είναι υπεύθυνη για το μεγάλο ενεργειακό της περιεχόμενο (6300 Kcal / kg)



**Σχήμα 2.1.** Δομικές μονάδες της λιγνίνης ((1) π-υδροξυ-φαινυλο-προπάνιο κουμαριλική μονάδα, (2) γουαΐακυλική μονάδα, (3) συρινγκυλική μονάδα)

Οι μονάδες φαινυλοπροπανίου ενώνονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς και με δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Εάν ονομάσουμε το βενζολικό δακτύλιο "κεφαλή" και τη προπυλική πλευρική ομάδα "ουρά", τότε οι μονάδες μπορούν να ενωθούν κεφαλή με κεφαλή, κεφαλή με ουρά ή ουρά με ουρά. Οι αιθερικοί δεσμοί μπορούν να ενώσουν φαινυλοπροπανικές μονάδες σε ένα ή σε περισσότερα σημεία [2].

## **Ιδιότητες**

Οι δεσμοί C-C των φαινυλοπροπανικών μονάδων αντιστέκονται στη χημική αποικοδόμηση και επιβραδύνουν τη μετατροπή της λιγνίνης στα μονομερή της. Οι ομάδες μεθοξυλίου και οι φαινολικές ομάδες υδροξυλίου επηρεάζουν σημαντικά τη δραστηριότητα και τη διαλυτότητα των λιγνινών. Οι διπλοί δεσμοί, οι ομάδες καρβονυλίου και καρβοξυλίου επηρεάζουν τη φυσική συμπεριφορά και τις αντιδράσεις των λιγνινών. Στη περίπτωση των λιγνοσουλφονών, οι ισχυρά όξινες και πολικές ομάδες του σουλφονικού οξέως, καθορίζουν τη διαλυτότητα και την κολλοειδή συμπεριφορά [29].

Γενικά οι χημικές αντιδράσεις των λιγνινών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις υποκατάστασης και προσθήκης, στις οποίες ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου ή χαρακτηριστικών ομάδων (π.χ. υδροξυλίου) αντικαθίστανται από ισοδύναμο αριθμό ατόμων ή ομάδων του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιείται. Η γενική δομή της λιγνίνης παραμένει άθικτη. Τέτοιες αντιδράσεις είναι η ακυλίωση, η αλκυλίωση, η αλογόνωση, η νίτρωση και η σούλφωση.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις που επηρεάζουν περισσότερο τη δομή του πολυμερούς, ελαττώνοντας τη σε ολιγομερή τμήματα ή στις μονομερείς μονάδες. Τέτοιες αντιδράσεις είναι η υδρόλυση (όξινη ή αλκαλική), η αλκοόλυση, η φαινόλυση, η μερκαπτόλυση, η υδρογονόλυση και η οξειδωση [2].

Κατεργασία της λιγνίνης με αλκάλια σε θερμοκρασίες 150-250 °C προκαλεί υδρόλυση και αποικοδόμηση του πολυμερούς μορίου σε απλές ενώσεις. Όταν η αλκαλική υδρόλυση γίνεται παρουσία οξυγόνου ή καταλυτών τα προϊόντα αποικοδόμησης είναι βανιλίνη, βανιλικό οξύ, συρινγκυλική αλδεΐδη και άλλα οξυγονούχα φαινορικά παράγωγα. Αλκαλική λιγνίνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή διμεθυλοσουλφιδίου (DMS) και διμέθυλοσουλφοξειδίου (DMSO). Και τα δυο προϊόντα έχουν πολύ καλές διαλυτικές ικανότητες και χρησιμοποιούνται ως διαλύτες βιολογικών και φαρμακευτικών ουσιών, στην παραγωγή συνθετικών ινών, ως διαλυτικά ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων και ως διαλύτες.

Θέρμανση της λιγνίνης με NaOH προκαλεί πλήρη αποικοδόμηση του μεγαλομορίου σε απλές φαινολικές ενώσεις (φαινόλες, κρεσόλες, φαινορικά οξέα, κετόνες κ.α.), διμέθυλοσουλφίδιο και άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση μοιάζει με την πυρόλυση.

Θέρμανση της λιγνίνης παρουσία υδρογόνου και καταλυτών αποικοδομεί την λιγνίνη σε απλές φαινολικές ενώσεις και παράγωγα του κυκλοεξανίου. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως υδρογονόλυση [19].

Η όξινη συμπύκνωση των αρωματικών και φαινολικών μονάδων, είναι μια τυπική αντίδραση της λιγνίνης. Η παρουσία οξέος έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερών μεσομερών καρβονικών ιόντων στο μακρομόριο της λιγνίνης. Αυτά τα καρβονικά ιόντα αντιδρούν στη συνέχεια με μη υποκατεστημένες θέσεις του μακρομορίου της λιγνίνης.

Στη περίπτωση θέρμανσης της λιγνίνης με φαινόλη, η φαινόλη συμπυκνώνεται με τη λιγνίνη στη  $\alpha$ -θέση της πλευρικής αλυσίδας. Η φαινόλη ενώνεται γενικά στη θέση-πάρα. Μια από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι αυτή μεταξύ λιγνίνης και φαινόλης χρησιμοποιώντας φορμαλδεΰδη ως μέσο σύζευξης (coupling agent). Αυτή η αντίδραση στηρίζεται στην αντίδραση του βακελίτη, η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση λιγνινο-φαινολικής βάσης συγκολλητικών ουσιών. Η λιγνίνη μπορεί επίσης να αντιδράσει με ανάλογο τρόπο με άζωτο, με αντιδραστήρια όπως εξαμεθυλενοτετραμίνη, ουρία και μελαμίνη [29].

## 2.3. Κυτταρίνη

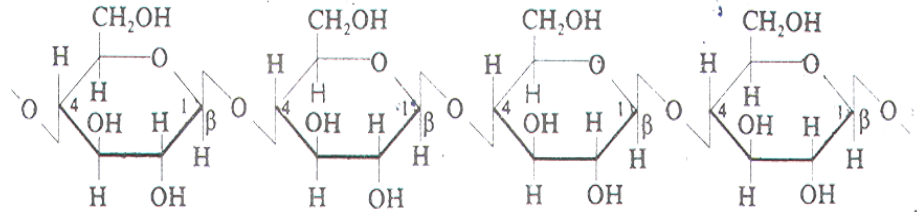
### Δομή

Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης, που προέρχεται από μονάδες γλυκόζης (3500-10000 μονάδες), και είναι ισομερής με το άμυλο. Συγκεκριμένα η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού. Το μοριακό βάρος της φυσικής κυτταρίνης κυμαίνεται από  $6 \cdot 10^5$  έως  $15 \cdot 10^5$ , ενώ τα μοριακά βάρη κυτταρίνης από πολύ ξύλου είναι μικρότερα ( $8 \cdot 10^4$  -  $3,5 \cdot 10^5$ ), και εξαρτώνται από τη διεργασία πολτοποίησης [27].

Ο όρος  $\alpha$ -κυτταρίνη εκφράζει την καθαρή κυτταρίνη, σε αντίθεση με τις  $\beta$  και  $\gamma$ -κυτταρίνη, οι οποίες μαζί συνιστούν την ημικυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη είναι γραμμικό διακλαδούμενο πολυμερές που προκύπτει από ανυδρίτες διαφόρων σακχάρων, καθώς και από ανυδρίτες ουρονικών οξέων [2].

Η κυτταρίνη παρουσιάζει μεγάλη χημική και μηχανική αντοχή. Τα μακρομόρια της (Σχήμα 2.2.) διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι θυσάνους ή ινίδια κυτταρίνης. Τα ινίδια της κυτταρίνης διευθετούμενα κατάλληλα και συγκρατούμενα στη θέση τους από δεσμούς υδρογόνου αλλά και από τη συγκολλητική δράση της λιγνίνης σχηματίζουν τις φυτικές ίνες. Μερικές φορές η κυτταρίνη συναντάται ελεύθερη στη φύση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του βαμβακιού που αποτελείται από κυτταρίνη σε ποσοστό που φθάνει το 96 %. Η ημικυτταρίνη παρουσιάζει μικρό βαθμό πολυμερισμού και μικρή μηχανική και χημική αντοχή. Συμμετέχει σαν πληρωτικό υλικό στο σχηματισμό τόσο των ινιδίων, όσο και των φυτικών ινών. Επίσης φαίνεται ότι η ημικυτταρίνη συμβάλλει και

αυτή στην ανάπτυξη των δεσμών υδρογόνου. Η ημικυτταρίνη (όπως και η λιγνίνη) δεν συναντάται ελεύθερη στη φύση, αλλά συνοδεύεται πάντα από κυτταρίνη και λιγνίνη [30].



**Σχήμα 2.2.** Μοριακή δομή της κυτταρίνης

## Ιδιότητες

Οι ακεταλικές ομάδες (γλυκοζιτικοί δεσμοί) είναι ευαίσθητοι σε όξινη υδρόλυση και για το λόγο αυτό η αλυσίδα της κυτταρίνης διασπάται εύκολα σε όξινο περιβάλλον. Η εισαγωγή ηλεκτρονιόφιλων ομάδων στις μονάδες ανυδρογλυκόζης καθιστά την ακετάλη και τον αιθερικό δεσμό των δακτυλίων ασταθή σε αλκαλικές συνθήκες [2].

Η όξινη αποικοδόμηση (υδρόλυση) των μορίων της κυτταρίνης αναφέρεται στη λύση των γλυκοζιτικών δεσμών με οξέα και νερό. Ο μηχανισμός της υδρόλυσης είναι ο εξής: Ένα πρωτόνιο ( $H^+$ ) προστίθεται στο άτομο του οξυγόνου του γλυκοζιτικού δεσμού, επέρχεται ετερόλυση και σχηματισμός ενδιάμεσης ρίζας η οποία αντιδρά με το νερό και ελευθερώνει το πρωτόνιο. Όξινη αποικοδόμηση μετατρέπει την κυτταρίνη σε μόρια γλυκόζης.

Η κυτταρίνη σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ανθεκτική στην επίδραση αλκάλων. Ουσιαστική αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης αρχίζει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Σε θερμοκρασίες  $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  αποικοδόμηση της κυτταρίνης γίνεται μόνο στο μόριο της γλυκόζης (αλδεϋδική μορφή) που βρίσκεται στο άκρο των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης. Στην περίπτωση αυτή έχουμε μια βαθμιαία μείωση του βαθμού πολυμερισμού που γίνεται με συνεχή απόσπαση του τελευταίου μορίου γλυκόζης (peeling reaction). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $160\text{ }^\circ\text{C}$  η διάσπαση της κυτταρίνης μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε γλυκοζιτικό δεσμό κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων. Η υδρολυτική αυτή διάσπαση συνοδεύεται και με συνεχή αποικοδόμηση του ακραίου μορίου γλυκόζης στα τμήματα της μοριακής αλυσίδας που προήλθαν από την υδρόλυση. Παράλληλα όμως με την αντίδραση αποικοδόμησης με απόσπαση του ακραίου μορίου γλυκόζης από την μοριακή αλυσίδα λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός του ακραίου μορίου γλυκόζης σε οξέα. Τα οξέα (μετασακχαρινικό και μεθυλογλυκερινό οξύ) είναι ανθεκτικά στην αλκαλική διάσπαση και εμποδίζουν τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης με απόσπαση του ακραίου μορίου (stopping reaction). Η αντίδραση αυτή ανταγωνίζεται την αντίδραση αποπολυμερισμού

και παίζει σπουδαίο ρόλο στην παραγωγή χαρτοπολλτού με την αλκαλική μέθοδο.

Γενικά ο βαθμός αποικοδόμησης της κυτταρίνης εξαρτάται από το pH, την θερμοκρασία και τον χρόνο επίδρασης των αλκάλων. Έχουμε ουσιαστική αποικοδόμηση με πυκνά διαλύματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 170 °C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ιδιαίτερα κάτω από 100 °C η αποικοδόμηση είναι ασήμαντη, γίνεται όμως σημαντική για μεγάλους χρόνους επίδρασης των αλκάλων.

Η κυτταρίνη είναι πολύ ευαίσθητη σε επίδραση οξειδωτικών ουσιών. Η ευαισθησία αυτή οφείλεται στην ύπαρξη των αλκοολικών ομάδων -CHOH, οι οποίες οξειδώνονται εύκολα σε καρβοξύλια, κετόνες και αλδεΐδες: Ανάλογα με την οξειδωτική ουσία ακολουθείται και διαφορετικός μηχανισμός. Η κυτταρίνη που προκύπτει από την οξείδωση ονομάζεται οξοκυτταρίνη. Σχεδόν πάντα η οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα και την αποικοδόμηση της κυτταρίνης. Οι καρβοξυλικές και κετονικές ομάδες διευκολύνουν και επιταχύνουν την διάσπαση των γλυκολιτικών δεσμών ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον.

Μια από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις οξειδωτικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι η αυτοοξείδωση της κυτταρίνης με μοριακό οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή έχει μεγάλη πρακτική σημασία στην παραγωγή χημικής κυτταρίνης (βισκόζης), που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο και την ομοιομορφία του βαθμού πολυμερισμού. Επίσης, χρησιμοποιείται και στην κατάλυση διαφόρων αντιδράσεων συμπολυμερισμού της κυτταρίνης με άλλες πολυμερείς ουσίες. Ο μηχανισμός της αυτοοξείδωσης βασίζεται στη δημιουργία υπεροξειδίων, τα οποία διασπώμενα παράγουν ελεύθερες ρίζες μεγάλης δραστηριότητας. Αυτοοξείδωση και διάσπαση της κυτταρίνης προκαλείται και στη φύση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και το όζον.

Η παραγωγή διαφόρων παραγώγων της κυτταρίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητα των υδροξυλίων που βρίσκονται στις κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης. Ελευθέρωση των υδροξυλίων από τους δεσμούς υδρογόνου μπορεί να γίνει με διόγκωση ή πλήρη διάλυση σε διαλύματα διογκωτικών ουσιών. Ορισμένες διογκωτικές ουσίες αντιδρούν με την κυτταρίνη και σχηματίζουν σύμπλοκα γνωστά ως ενώσεις προσθήκης. Οι ενώσεις προσθήκης της κυτταρίνης δεν είναι σταθερές. Οι διογκωτικές ουσίες είναι δυνατό να απομακρυνθούν και να αναπαραχθεί καθαρή κυτταρίνη (αναγεννημένη κυτταρίνη). Η παραγωγή των περισσότερων χημικών παραγώγων της κυτταρίνης βασίζεται στην ιδιότητα αυτή των ενώσεων προσθήκης. Σε μια διογκωμένη κυτταρίνη τα μόρια των χημικών αντιδραστηρίων εισχωρούν εύκολα στις κρυσταλλικές περιοχές και αντικαθιστούν τα υδροξύλια. Με την χημική αντίδραση οι διογκωτικές ουσίες απομακρύνονται και λαμβάνονται καθαρά χημικά παράγωγα. Οι ενώσεις προσθήκης, ανάλογα με το είδος της διογκωτικής ουσίας, ονομάζονται αλκαλικές κυτταρίνες, όζινες κυτταρίνες, αμινοκυτταρίνες και αλικές κυτταρίνες [19].

Η φυσική κυτταρίνη έχει σημείο τήξης αρκετά μεγαλύτερο από τη θερμοκρασία αποικοδόμησης της. Για το λόγο αυτό η φυσική κυτταρίνη δεν μπορεί να θεωρηθεί πλαστικό. Η κυτταρίνη όμως μπορεί να δώσει παράγωγα αιθεροποίησης ή εστεροποίησης και έτσι να μεταβληθούν η θερμική και άλλες ιδιότητες ώστε να μπορεί



να τακεί και να χυτευθεί. Παραδείγματα εστέρων της κυτταρίνης είναι η οξική κυτταρίνη, η νιτροκυτταρίνη, η προπιονική κυτταρίνη, η βουτυρική κυτταρίνη. Η εστεροποίηση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας καταλύτη (θειικό οξύ ή χλωριούχο ψευδάργυρο). Τα αιθερικά παράγωγα της κυτταρίνης σχηματίζονται με βάση την αλληλεπίδραση αλκυλαλογονιδίου ή αρυλαλογονιδίου ή θειικού άλατος, ετεροκυκλικού συστατικού υψηλής ενεργότητας (π.χ. αιθυλενοξείδιο ή προπιολακτόνη) [2, 27].

## 2.4. Διαχωρισμός λιγνίνης – κυτταρίνης

Το ξύλο είναι ανομοιομορφο υλικό τόσο από άποψη δομής και φυσικών ιδιοτήτων, όσο και από άποψη χημικής σύστασης και χημικής συμπεριφοράς. Ο ξύλινος ιστός αποτελείται από πολλές χημικές ενώσεις που είναι ανομοιομορφα κατανεμημένες στην μάζα του ως αποτέλεσμα των βιολογικών διεργασιών που γίνονται κατά τον σχηματισμό του ξύλου. Το μεγαλύτερο μέρος της ξύλινης μάζας αποτελείται από πολυμερείς ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που διεισδύουν η μια μέσα στην άλλη και πλέκονται έτσι ώστε το ξύλο να περιγράφεται ως ένα ανομοιογενές και πολύπλοκο πολυμερές σύστημα.

Το ξύλο ως οργανικό υλικό αποτελείται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Η ανάλυση κατά στοιχείο ξηρής μάζας ξύλου δείχνει ότι το ξύλο αποτελείται περίπου κατά 50 % C, 6 % H και 44 % O. Στο ξύλο υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες αζώτου (0,1-1 %) και ένας μεγάλος αριθμός μεταλλικών στοιχείων (K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Pd κ.α.). Τα μεταλλικά στοιχεία παραμένουν μετά την πλήρη καύση του ξύλου ως τέφρα. Η σύσταση του ξύλου σε στοιχεία διαφέρει ελάχιστα μεταξύ των διαφόρων ειδών και των διαφόρων σημείων επί των δέντρων [19].

Η φυτική ύλη αποτελείται κυρίως από τρεις ομάδες συστατικών (δομικά συστατικά του ξύλου), κάθε μία από τις οποίες αποτελείται από συστατικά με παραπλήσια χημική σύσταση. Οι τρεις αυτές ομάδες είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Έχει υποστηριχτεί ότι η λιγνίνη συμπεριφέρεται όπως το μπετόν στο οπλισμένο σκυρόδεμα (μπετόν – αρμέ), και δίνει στο φυτό τη συνοχή, τη σκληρότητα και την αντοχή σε θλίψη. Οι ίνες, δηλαδή η κυτταρίνη, συμπεριφέρονται όπως ο οπλισμός (οι σιδερόβερρες του μπετόν-αρμέ) και δίνουν στο φυτό την αντοχή στον εφελκυσμό και στην κάμψη [30].

Εκτός από λιγνίνη και πολυσακχαρίτες όλα τα ξύλα περιέχουν και άλλες ξένες ενώσεις όπως κηρούς, ρητίνες, λίπη, έλαια, φαινόλες, αλκοόλες, οργανικά οξέα και χρωστικές ουσίες. Για να αποφευχθεί μια πιθανή μόλυνση της απομονωμένης λιγνίνης, αυτές οι ουσίες (εκχυλίσματα) πρέπει να απομακρυνθούν πρώτες, με εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες όπως αιθέρας, βενζόλιο, αιθυλική αλκοόλη ή μίγμα αυτών. Μετά την εκχύλιση ακολουθεί πλύση του ξύλου κατ' αρχήν με κρύο και στη συνέχεια με ζεστό νερό. Κατά κανόνα τα εκχυλίσματα μπορούν να απομακρυνθούν από το ξύλο χωρίς να αλλάξει η δομή του [2, 19].

Οι διάφορες τεχνικές-μέθοδοι απομόνωσης της λιγνίνης χωρίζονται σε δυο

κατηγορίες [2]:

1. Απομάκρυνση της κυτταρίνης με υδρόλυση και άλλων πολυσακχαριτών του ξύλου με χημική επεξεργασία, αφήνοντας τη λιγνίνη ως αδιάλυτο κατάλοιπο. Για την απομόνωση της λιγνίνης με αυτή τη τεχνική, χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια ή μέθοδοι για να υδρολύσουν ή να διαλυτοποιήσουν την κυτταρίνη και άλλους πολυσακχαρίτες: θειικό οξύ, αμιζόν υδροχλωρικό οξύ, υδροφθορικό οξύ, υπεριοδικό οξύ και υδρογονόλυση.
2. Επιλεκτική διάλυση της λιγνίνης με τη βοήθεια χημικών αντιδραστηρίων. Η διάλυση της λιγνίνης γίνεται κατά την επεξεργασία του ξύλινου ιστού με ένα βασικό διάλυμα, και στη συνέχεια οξυνίζοντας το αλκαλικό εκχύλισμα λαμβάνεται η λιγνίνη ως ίζημα. Η ευχέρεια αυτής της διεργασίας εξαρτάται από τη φύση της φυτικής ύλης.

Οι διαδικασίες διαχωρισμού που αναφέρθηκαν προκαλούν μερική αλλοίωση της δομής των συστατικών και οδηγούν σε μερική απώλεια τους. Ο πλήρης διαχωρισμός και απομόνωση των συστατικών του ξύλου είναι πολύ δύσκολος. Αυτό οφείλεται κυρίως στα μεγάλα μόρια των δομικών συστατικών, στο τρόπο συγκρότησής τους στην ξύλινη μάζα, στη χημική τους συγγένεια καθώς και στους ισχυρούς φυσικούς ή και χημικούς δεσμούς που τα συνδέουν μεταξύ τους [19].

## 2.5. Ελαιοπυρήνας

Η ελιά (*Olea L*) ανήκει στην οικογένεια *Oleaceae*, περιλαμβάνει δε 30 περίπου είδη που ευδοκίμούν σε ήπιες και ξηρές περιοχές δηλαδή σε περιοχές με κλίμα που χαρακτηρίζεται από μαλακό και υγρό χειμώνα και ξηρό και θερμό καλοκαίρι. Η οικογένεια *Oleaceae* χαρακτηρίζεται από τον μικρό ή ελλειπών κάλυκα, την άστροφη στεφάνη, τους δύο στήμονες, τα συμφυή καρποπέταλα και τη δίχωρη ωοθήκη. Από τα είδη αυτά μόνο το *olea europea L* (ευρωπαϊκή ελιά) εμφανίζει οικονομική σημασία, καλλιεργούμενο από την αρχαιότητα για τον πολύτιμο καρπό του [31].

Οι καλλιεργούμενες ποικιλίες της ελιάς είναι πολυάριθμες, με πλήθος τοπικών παραλλαγών και διαφορετική ονομασία από τόπο σε τόπο. Ανάλογα με το μέγεθος των καρπών διακρίνονται σε :

- i. Μικρόκαρπες, βάρος καρπού μέχρι 2 g.
- ii. Μεσόκαρπες, βάρος καρπού από 2 – 4 g.
- iii. Αδρόκαρπες, βάρος καρπού άνω των 4 g.

Οι πρώτες χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του ελαίου, οι αδρόκαρπες ως βρώσιμες, και οι μεσόκαρπες για αμφοότερες τις χρήσεις. Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη με μεμβρανώδες και λείο επικάρπιο, σαρκώδες μεσοκάρπιο και ξυλώδες ενδοκάρπιο το οποίο περικλύει το σπέρμα. Το επικάρπιο αποτελεί την επιδερμίδα του καρπού, η οποία εμφανίζεται σαν μία λεία μεμβράνη πράσινου χρώματος, το οποίο αλλάζει με την πάροδο του χρόνου, εφόσον ο καρπός πλησιάζει προς την ωρίμανση.

Εξωτερικώς καλύπτεται από μία ουσία λιπαρή και κηρώδη, λευκού χρώματος, η οποία σχηματίζει προστατευτικό στρώμα. Το πάχος του επικάρπιου εξαρτάται βασικά από την ποικιλία, εμφανίζει δε μεγάλη σημασία από τεχνολογική άποψη. Στις ποικιλίες με χονδρό φλοιό η διαπνοή είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του καρπού σε νερό, και τη μικρότερη ως εκ τούτου απόδοση σε έλαιο. Οι λεπτόφλοιες ποικιλίες παρουσιάζουν γενικώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα λιπαρών ουσιών [31].

Το μεσοκάρπιο αντιπροσωπεύει τη σάρκα του καρπού και αποτελείται από πολυάριθμα στρώματα παρεγχυματικών κυττάρων, εντός των οποίων εναποθηκεύεται το έλαιο. Το μεσοκάρπιο αποτελεί το εδώδιμο τμήμα του καρπού και το 70-80 % του συνολικού βάρους αυτού.

Το ενδοκάρπιο αποτελείται από ξυλοποιημένα παρεγχυματικά κύτταρα, τα οποία σχηματίζουν ένα συμπαγές και σκληρό στρώμα, στενά συνδεδεμένα με το μεσοκάρπιο. Στο εσωτερικό αυτού εγκλείεται το σπέρμα. Το ενδοκάρπιο με το περιεχόμενο σπέρμα αποτελεί το κατά την κοινή ονομασία «κουκούτσι» και το 15-22 % του συνολικού βάρους του καρπού. Κατά τον E. Mingioli η εκατοστιαία αναλογία των διαφόρων τμημάτων του καρπού της ελιάς είναι η εξής:

Επικάρπιο : 1.5-3.5 %,   
 Μεσοκάρπιο : 70.5-80 %, Ενδοκάρπιο : 15.5-23 %, Σπέρμα : 2.5 - 5 %

Οι ελιές περιέχουν σημαντική ποσότητα λιπών, μικρή ποσότητα πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Τα ανόργανα άλατα και οι βιταμίνες απαντούν σε καλή ποσότητα, ιδιαίτερα δε η βιταμίνη C. Συγκεκριμένα η χημική σύσταση των διαφόρων τμημάτων της ελιάς είναι η εξής : Α) Λιπαρές ουσίες που απαντούν στον καρπό σε ποσοτήτες 19-33 %, βασικά δε στο μεσοκάρπιο και το σπέρμα. Μικρή ποσότητα απαντάται και στο ενδοκάρπιο, η οποία όμως μπορεί να εξαχθεί μόνο με εκχύλιση. Οι λιπαρές αυτές ουσίες, αντιπροσωπεύονται κυρίως από τριγλυκερίδια των γνωστοτέρων λιπαρών οξέων (ελαϊκού, παλμιτικού και λινολεϊκού). Β) Πρωτεΐνες που βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο σπέρμα και λιγότερο στο μεσοκάρπιο. Κατά την εξαγωγή του ελαίου σχηματίζουν γαλάκτωμα με τις λιπαρές ουσίες, εμποδίζοντας την διαύγαση αυτού.

Γ) Υδατάνθρακες οι οποίοι αντιπροσωπεύονται από κυτταρίνη, λιγνίνη, δεξτρίνη, άμυλο, πηκτίνη, εξόζες κ.λ.π., απαντούν δε κυρίως στο ενδοκάρπιο και το σπέρμα και λιγότερο στο μεσοκάρπιο. Δ) Βιταμίνες που απαντούν κυρίως οι βιταμίνες C (επικάρπιο), A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> και D στο μεσοκάρπιο και το σπέρμα. Ε) Ανόργανα άλατα που απαντούν σε όλα τα τμήματα του καρπού, με τις ίδιες σχεδόν αναλογίες. Γενικώς το εδώδιμο τμήμα των ελιών (μεσοκάρπιο) είναι πλούσιο σε ασβέστιο, φώσφορο, κάλιο και σίδηρο [31].

**Πίνακας 2.1.** Χημική σύσταση των διαφόρων τμημάτων της ελιάς

| Συστατικά (%) | Σάρκα | Ενδοκάρπιο | Σπέρμα |
|---------------|-------|------------|--------|
| Νερό          | 30.1  | 9.2        | 10.6   |
| Πρωτεΐνες     | 5.2   | 3.5        | 18.6   |
| Λίπη          | 51.9  | 2.8        | 31.3   |
| Υδατάνθρακες  | 10.5  | 83.3       | 36.7   |
| Τέφρα         | 2.3   | 1.1        | 2.2    |

**Πίνακας 2.2.** Εκατοστιαία χημική σύσταση της τέφρας της ελιάς

|                                    | <b>Μεσοκάρπιο</b> | <b>Ενδοκάρπιο</b> | <b>Σπέρμα</b> |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 80.9              | 58.8              | 30.3          |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 7.5               | 6.6               | 2             |
| <b>CaO</b>                         | 7.5               | 7.5               | 0.4           |
| <b>MgO</b>                         | 0.2               | 0.4               | 1.2           |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.7               | 0.8               | 0.1           |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 1.1               | 16.6              | 28.1          |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 1.1               | 3.3               | 2.4           |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 0.7               | 1.3               | 5.4           |
| <b>SI</b>                          | 0.2               | 4.7               | 0.1           |

Η βιομηχανική επεξεργασία του ελαιοκάρπου καθώς και των άλλων ελαιούχων σπόρων εγκαταλείπει ορισμένα υποπροϊόντα τα οποία η βιομηχανία αξιοποιεί με μία περαιτέρω επεξεργασία. Ένα από τα κυριότερα είναι ο πλακούντας. Ο πλακούντας αποτελεί τη στερεά μάζα η οποία παραμένει μετά την πίεση της ελαιοζύμης στο υδραυλικό πιεστήριο. Η ποσοστιαία αναλογία του πλακούντος σε σχέση με την ολικώς επεξεργασθείσα ποσότητα καρπών, κυμαίνεται μεταξύ 30-45 %, δηλαδή από 100 χιλιόγραμμα καρπών λαμβάνονται 30-45 χιλιόγραμμα πλακούντος. Ο πλακούντας αποτελείται από τα σαρκώδη και ξυλώδη τμήματα του καρπού και περιέχει πάντοτε αρκετή ποσότητα ελαίου (5-10 %). Ενίοτε αφαιρούνται τα ξυλώδη τμήματα με ειδικά μηχανήματα, οπότε ο λαμβανόμενος πλακούντας είναι πλουσιότερος σε θρεπτικά συστατικά.

Η λαμβανόμενη από την επεξεργασία του ελαιοκάρπου ποσότητα ελαιοπλακούντα (ελαιοπυρήνας) ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 40 %. Σε περίπτωση αφαίρεσης των ξυλωδών τμημάτων του ενδοκαρπίου η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά αυξάνει αισθητά. Οι ελαιοπλακούντες χρησιμοποιούνται κυρίως για την αφαίρεση του ελαίου με εκχύλιση οπότε η εναπομένουσα μάζα αξιοποιείται σαν λίπασμα ή σαν καύσιμη ύλη. Σαν ζωοτροφή έχει πολύ μικρή θρεπτική αξία (περιέχει άζωτο 1.2 %, φωσφορικό οξύ 0.2 %, οξείδιο του καλίου 0.8 %, οξείδιο του ασβεστίου 1 % και οξείδιο του μαγνησίου 0.1 %. Σαν καύσιμη ύλη αποδίδει 4500-5500 θερμίδες. Από αποξηραμένο ελαιοπλακούντα μπορεί να εξαχθεί με κατάλληλη απόσταξη, 6-7 % φουρφουρόλη η οποία αποτελεί αξιόλογο βιομηχανικό προϊόν. Στον Πίνακα 2.3. παρουσιάζεται η χημική σύσταση του ελαιοπλακούντα [31].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στον ελαιοπλακούντα παραμένει πάντοτε μία ποσότητα ελαίου, κυμαινόμενη μεταξύ 5-7 % αναλόγως της ποιότητας της πρώτης ύλης και του βαθμού πίεσης. Στα πυρηνελαιουργεία ο ελαιοπυρήνας ξηραίνεται και στη συνέχεια εκχυλίζεται με σκοπό την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Η ξήρανση πραγματοποιείται σε περιστροφικά ξηραντήρια ομοροής με άμεση επαφή

καυσαερίων και του προς ξήρανση υλικού. Στο τμήμα εκχύλισης ο ξηρός ελαιοπυρήνας εκχυλίζεται κατ' αρχήν με εξάνιο και μετά με απόσταξη του εκχυλίσματος λαμβάνεται το πυρηνέλαιο, ενώ το εξάνιο ανακυκλώνεται. Ο ελαιοπυρήνας μετά την εκχύλισή του αποτελεί το πυρηνόξυλο. Το απομένον τελικά πυρηνόξυλο αποτελεί καύσιμη ύλη που χρησιμοποιείται και στις εστίες καύσης των ξηραντηρίων [31].

**Πίνακας 2.3.** Χημική σύσταση του ελαιοπλακούντα

| <b>Συστατικά</b>                          | <b>Ποσοστό (%)</b> |
|---|--------------------|
| <b>Νερό</b>                               | 35                 |
| <b>Έλαιο</b>                              | 6                  |
| <b>Αζωτούχες ουσίες</b>                   | 4                  |
| <b>Μη αζωτούχες εκχυλισματικές ουσίες</b> | 15                 |
| <b>Κυτταρίνες</b>                         | 34                 |
| <b>Τέφρα</b>                              | 6                  |

### 3. ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 3.1 Γενικά

Τα πορώδη ανθρακούχα υλικά αποτελούν μία σημαντική κατηγορία των πολυμερών ανθράκων με βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή και ευρεία τεχνολογική εφαρμογή. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται π.χ. στον καθαρισμό του νερού, στον καθαρισμό του αέρα, καθώς επίσης για διαχωρισμό και εκλεκτική προσρόφηση αερίων, για την ανάκτηση πτητικών υγρών (π.χ. διαλυτών) στη φαρμακευτική, στη χρωματογραφία κ.λ.π. [26]

Τα προσροφητικά μέσα είναι στερεές ουσίες, οι οποίες με βάση τη φυσική και χημική φύση της επιφάνειάς τους, επιτυγχάνουν τον εμπλουτισμό τους με μόρια της προσροφούμενης ουσίας, από την αέρια ή την υγρή φάση. Η χρησιμοποίηση ενός προσροφητικού μέσου σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογή πρέπει να ικανοποιεί κάποιες απαιτήσεις, δηλαδή πρέπει κάτω από τις δεδομένες συνθήκες της παραγωγικής διαδικασίας να επιδεικνύει μία υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Ως δραστηριότητα ορίζεται ο βαθμός εμπλουτισμού των μορίων της προσροφητικής ουσίας σε συνάρτηση επίσης με την ταχύτητα προσροφήσεως της από το προσροφητικό μέσο. Ως εκλεκτικότητα ορίζεται η δυνατότητα εκλεκτικής προσροφήσεως μιας ουσίας από το προσροφητικό μέσο σε σύγκριση με κάποια άλλη [26].

Με κριτήριο τη σύνθεση και τη δομή του στερεού σκελετού διακρίνονται δύο είδη προσροφητικών υλικών, δηλαδή προσροφητικά υλικά με βάση άνθρακα και προσροφητικά μέσα με βάση οξείδιο του αλουμινίου, πυριτικό οξύ και διάφορα οξείδια μετάλλων. Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα είναι υψηλού πορώδους ουσίες αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα, οι οποίες με βάση τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους προσροφούν κατά προτίμηση οργανικές ουσίες και άλλες μη πολικές ουσίες από την αέρια ή υγρή φάση. Αποτελούνται από ένα άμορφο στερεό σκελετό με μικροκρυσταλλίτες γραφιτικών στοιβάδων. Ενώ τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα έχουν κυρίως υδρόφοβο χαρακτήρα, αντίθετα τα προσροφητικά μέσα οξειδίων έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα και προσροφούν κατά προτίμηση πολικές ουσίες [26,12].

Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα διακρίνονται σε τρεις τύπους: στους ενεργούς άνθρακες, το ενεργό κωκ, και τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα. Τα τελευταία χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη πόρων που έχουν μέση διάμετρο μικρότερη από 12-14 Å. Αυτά τα υλικά προτιμώνται γενικά για ρόφηση μικρών μορίων. Το ενεργό κωκ χαρακτηρίζεται ομοίως από τη ύπαρξη κυρίως πολύ στενών μικροπόρων και από τη διεύρυνση της πορώδους δομής του κατά τη διάρκεια της προσρόφησης (π.χ. SO<sub>2</sub> από καυσαέρια) προς μεγαλύτερους πόρους. Ως ενεργοί άνθρακες χαρακτηρίζονται προσροφητικά μέσα υψηλού πορώδους με μέση διάμετρο των μικροπόρων πάνω από 8 Å [26].

### 3.2. Αποικοδόμηση οργανικών υλικών

Η καύση οργανικών ενώσεων σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα και υψηλές θερμοκρασίες, που είναι γνωστή ως πυρόλυση (pyrolysis), οδηγεί στην παραγωγή στοιχειακού άνθρακα. Από το δ-μα φάσεων του άνθρακα προκύπτει ότι από την πυρόλυση υπό συνθήκες χαμηλών πιέσεων, όπως γίνονται οι περισσότερες διεργασίες πυρολύσεως, αναμένεται η παραγωγή γραφίτη ως τελικό προϊόν. Επειδή όμως ο άνθρακας σε χαμηλές πιέσεις δε μπορεί να υπάρξει στην υγρή φάση, πρέπει η κρυσταλλική μορφή να σχηματίζεται στη στερεά κατάσταση, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό δομών με διαφορετική αταξία κρυσταλλικού πλέγματος.

Επομένως, η δομή του τελικού προϊόντος μπορεί να τροποποιηθεί κατά βούληση με κατάλληλη επιλογή των πρώτων υλών, των συνθηκών πυρόλυσης και της θερμοκρασίας της περαιτέρω θερμικής επεξεργασίας.

Όταν η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μέχρι 1000°C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή άλλων στοιχείων που υπήρχαν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και πυροπολυμερή. Εάν η θερμική επεξεργασία του υλικού εξακολουθήσει και σε θερμοκρασίες πάνω από 1000°C τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπόλοιπων στοιχείων πέρα του άνθρακα και το υλικό χαρακτηρίζεται ως ανθρακούχο πολυμερές. Ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Αυτή η θερμική επεξεργασία (πυρόλυση) ονομάζεται και ανθρακοποίηση (carbonization), λόγω μετατροπής του υλικού σε «άνθρακα». Διακρίνονται δύο διαδικασίες ανθρακοποίησης:

- ❖ Κατά την πρώτη, πολλά οργανικά πολυμερή μετατρέπονται κατευθείαν σε άνθρακα, που ειδικότερα χαρακτηρίζεται ως εξανθράκωμα (char) χωρίς να διέλθουν από μια ενδιάμεση υγρή φάση (δηλαδή δεν τήκονται). Τέτοιος άνθρακας ονομάζεται επίσης πολυμερής άνθρακας (polymeric carbon).
- ❖ Κατά τη δεύτερη, το οργανικό υλικό διέρχεται από τη μια υγρή ή πηκώδη κατάσταση πριν από τη μετατροπή του σε άνθρακα, οπότε χαρακτηρίζεται ως κωκ (coke).

Το πιο γνωστό εξανθράκωμα είναι ο ενεργός άνθρακας (activated carbon ή charcoal) που παράγεται με ανθρακοποίηση του ξύλου. Σε αντίθεση με τα κωκ, η τελική του μορφολογία πλησιάζει πολύ με αυτή του αρχικού ξύλου. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο για καθαρισμούς αερίων και υγρών. Μορφές πολυμερούς άνθρακα είναι ο υαλώδης άνθρακας (glassy carbon), οι ίνες άνθρακα (carbon fibers) και το εξανθράκωμα (char) με την ειδικότερη μορφή του προσροφητικού. Οι φαινολικές ρητίνες όταν ανθρακοποιηθούν μετατρέπονται σε έναν ισοτροπικό, αδιαπέρατο μαύρο υαλώδη άνθρακα, ο οποίος είναι πολύ σκληρός ώστε μπορεί να χαράξει το γυαλί και εμφανίζει ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου με κατάλληλη ανθρακοποίηση μετατρέπονται σε ίνες άνθρακα που έχουν πολύ υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας (ακαμψία) [32].

### 3.3. Πυρόλυση / Ανθρακοποίηση

Η πυρόλυση περιλαμβάνει τη θερμική διάσπαση ενός οργανικού υλικού, την απομάκρυνση διαφόρων στοιχείων (ενδεχομένως και άνθρακα) με τη μορφή ενώσεων όπως π.χ.  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  προς παραγωγή μιας σταθερής, μη πτητικής μάζας άνθρακα με αρχική δομή πόρων ανάλογα με τη θερμοκρασία. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε περιστροφικό χωνευτήριο ή φούρνο πολλών βαθμίδων, σε θερμοκρασίες κάτω των  $800\text{ }^\circ\text{C}$  με συνεχές ρεύμα ενός αδρανούς αερίου. Ο άνθρακας που παράγεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να πυρωθεί έπειτα έως τους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

Οι βασικές παράμετροι που προσδιορίζουν την ποιότητα του εξανθρακωμένου προϊόντος είναι: α) ο ρυθμός θέρμανσης, β) η υψηλότερη θερμοκρασία, γ) ο χρόνος παραμονής στη τελική θερμοκρασία και δ) η φύση και η φυσική κατάσταση της πρώτης ύλης.

Χαμηλός ρυθμός θέρμανσης κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη αεριοποίηση και υψηλότερη απόδοση προσροφητικού άνθρακα εξαιτίας της αυξημένης αφυδάτωσης και της καλύτερης σταθεροποίησης του πολυμερούς υλικού. Ωστόσο το μικροπορώδες του προσροφητικού άνθρακα βρέθηκε ότι είναι ανεξάρτητο της σύνθεσης και του ρυθμού θέρμανσης της πυρόλυσης. Η βασική μικροδομή διαμορφώνεται στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  αν και μερικοί από αυτούς τους πόρους φράσσονται από τα προϊόντα της πυρόλυσης και μπορούν να ανοιχθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι παραπάνω συντελεστές έχουν επίσης επίδραση στην ενεργοποίηση και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Όταν το εξανθράκωμα έχει πυρολυθεί σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ενεργοποίησης υφίσταται περαιτέρω διάσπαση κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης με αποτέλεσμα επιπλέον απώλεια βάρους, η οποία είναι ανεξάρτητη από την ενεργοποίηση [33].

### 3.4. Ενεργοποίηση

Ο σκοπός της διεργασίας της ενεργοποίησης είναι να αυξήσει τον όγκο και να διευρύνει τους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, αλλά και να δημιουργήσει κάποιο επιπλέον πορώδες. Η δομή των πόρων και η κατανομή τους καθορίζονται από τη πρώτη ύλη και τον τρόπο πυρόλυσης. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ενεργοποίηση απομακρύνει άμορφο (disorganized/ανοργάνωτο) άνθρακα, εκθέτοντας αρχικά τις αρωματικές στοιβάδες στη δράση του αερίου ενεργοποίησης και οδηγεί στην ανάπτυξη μικροπορώδους δομής. Στο τελικό στάδιο της αντίδρασης, το κύριο αποτέλεσμα είναι η διεύρυνση των υπαρχόντων πόρων ή ο σχηματισμός μεγάλου μεγέθους πόρων από τη πλήρη καύση των τοιχωμάτων γειτονικών πόρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ενδιάμεσων πόρων και του μακροπορώδους, ενώ ο όγκος των μικροπόρων μειώνεται. Η απώλεια βάρους (burnoff) κατά την ενεργοποίηση του ανθρακοποιημένου υλικού είναι ένα μέτρο για το βαθμό της ενεργοποίησης. Σύμφωνα με τους Dubinin και Zaverina μικροπορώδης ενεργός άνθρακας



παράγεται όταν το burn - off είναι μικρότερο του 50%, ενώ αν το burnoff είναι μεγαλύτερο του 75 % χαρακτηρίζεται ως μακροπορώδης. Αν το burn-off κυμαίνεται μεταξύ 50 και 75 % τότε το προϊόν έχει ανάμικτη πορώδη δομή και περιέχει όλους τους τύπους πόρων.

Μολονότι ο ακριβής μηχανισμός της ενεργοποίησης δεν είναι πλήρως κατανοητός, μπορεί να περιγραφεί ως η αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενεργοποίησης και των ατόμων άνθρακα, τα οποία σχηματίζουν τη δομή του ενδιάμεσου εξανθρακωμένου προϊόντος. Αυτά τα άτομα άνθρακα διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη δραστηριότητα τους, που εξαρτάται από τη διάταξη τους στο χώρο. Τα άτομα άνθρακα που είναι τοποθετημένα στις άκρες και στη περιφέρεια των αρωματικών στοιβάδων ή αυτά που βρίσκονται σε θέσεις με ατέλειες συνδέονται με ασύζευκτα ηλεκτρόνια ή έχουν περίσσεια σθένους και έχουν μεγάλη δυναμική ενέργεια. Συνεπώς αυτά τα άτομα άνθρακα είναι περισσότερο χημικά ενεργά και έχουν μια τάση να σχηματίζουν επιφανειακές ενώσεις με οξείδωση

Οι ακριβείς συνθήκες για την ενεργοποίηση των ανθράκων είναι απόρρητα καλά φυλαγμένα από τις αντίστοιχες βιομηχανίες. Παρ' όλα αυτά οι μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι γενικά χωρισμένες σε δύο βασικούς τύπους: φυσικού τύπου ενεργοποίηση και χημικού τύπου ενεργοποίηση. Στη χημική ενεργοποίηση η πυρόλυση και η ενεργοποίηση πραγματοποιούνται σε ένα βήμα εφαρμόζοντας θερμική αποσύνθεση της πρώτης ύλης εμποτισμένης με κάποιο χημικό μέσο. Η φυσική ενεργοποίηση συνεπάγεται αεριοποίηση του εξανθρακώματος στη μάζα του ενεργού άνθρακα με οξείδωση με υδρατμούς ή διοξείδιο του άνθρακα στην περιοχή θερμοκρασιών 850-1100 °C. Στη περίπτωση αυτή η πυρόλυση και η ενεργοποίηση πραγματοποιούνται σε δύο διαφορετικά στάδια. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες συνήθως διακρίνονται σε «χημικούς» άνθρακες, ή «φυσικούς» άνθρακες ανάλογα με τη μέθοδο της ενεργοποίησης [33].

### **3.4.1. Χημικού τύπου ενεργοποίηση**

Η χημικού τύπου ενεργοποίηση συνήθως πραγματοποιείται όταν η πρώτη ύλη προέρχεται από ξύλο. Το αρχικό υλικό εμποτίζεται με το μέσο ενεργοποίησης, το οποίο είναι σε μορφή πυκνού διαλύματος. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση του κυτταρινούχου υλικού. Το χημικά εμποτισμένο υλικό στη συνέχεια πυρολύεται σε φούρνο απουσία αέρα σε θερμοκρασίες 400-800 °C. Το πυρολυμένο υλικό ψύχεται και πλένεται για την απομάκρυνση του μέσου ενεργοποίησης, το οποίο ανακυκλώνεται. Τα πιο σημαντικά μέσα ενεργοποίησης είναι το φωσφορικό οξύ, ο χλωριούχος ψευδάργυρος και το θειικό οξύ, αν και έχουν προταθεί και άλλα όπως το υδροθειικό κάλιο, θειοκυανικά υδροξείδια του καλίου, ανθρακικά άλατα αλκαλικών μετάλλων, χλωριούχο ασβέστιο, χλωριούχο μαγνήσιο και χλωριούχος σίδηρος. Το κοινό χαρακτηριστικό τους είναι ότι πρόκειται για αφυδατικά μέσα που επιδρούν στην αποσύνθεση κατά την πυρόλυση και παρεμποδίζουν τον σχηματισμό πίσσας καθώς επίσης μειώνουν το σχηματισμό οξικού οξέος, μεθανόλης κλπ. Ανάλογα με τη πρώτη ύλη επιλέγεται και το κατάλληλο μέσο ενεργοποίησης

Στην περίπτωση της χημικού τύπου ενεργοποίησης η θερμοκρασία που απαιτείται είναι χαμηλότερη απ' ό τι στη περίπτωση της φυσικού τύπου ενεργοποίησης, και για το λόγο αυτό η ανάπτυξη της πορώδους δομής είναι καλύτερη στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης. Η κατανομή των πόρων στο τελικό ανθρακούχο υλικό εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό εμποτισμού, δηλαδή την αναλογία του μέσου ενεργοποίησης στο ξύλο. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός του εμποτισμού, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος των πόρων του άνθρακα.

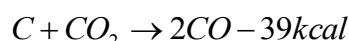
Γενικά τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τον βαθμό του εμποτισμού, το ρυθμό θέρμανσης και τη μέγιστη θερμοκρασία, στην οποία παραμένει το μίγμα ξύλου- οξέως.

Οι «χημικοί» άνθρακες που βρίσκονται σε μορφή σκόνης, είναι προϊόντα υψηλής δραστηριότητας και προσροφητικής ικανότητας και χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση μεγάλων μορίων. Οι πόροι των «χημικών» ανθράκων είναι συνήθως "σχήματος φιάλης", σε αντίθεση με τους φυσικού τύπου ενεργοποιημένους άνθρακες, οι οποίοι μπορεί να έχουν πόρους σχήματος κώνου [33].

### 3.4.2. Φυσικού τύπου ενεργοποίηση

Η φυσικού τύπου ενεργοποίηση γίνεται σε ξεχωριστό στάδιο από την ανθρακοποίηση. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 800 μέχρι 1100 °C παρουσία κάποιου κατάλληλου οξειδωτικού αερίου όπως υδρατμός, διοξείδιο του άνθρακα, αέρας ή κάποιο μίγμα αυτών των αερίων. Το ενεργό οξυγόνο στο μέσο ενεργοποίησης ουσιαστικά καίει το πιο δραστικό μέρος του ανθρακικού σκελετού, όπως CO και CO<sub>2</sub>.

Η αεριοποίηση του απανθρακωμένου υλικού με υδρατμούς ή διοξείδιο του άνθρακα γίνεται με τις παρακάτω ενδόθερμες αντιδράσεις:



Η αντίδραση του άνθρακα με τους υδρατμούς συνοδεύεται από την αντίδραση σχηματισμού υδραερίου που καταλύεται από την επιφάνεια του άνθρακα σύμφωνα με την :



Εφόσον οι αντιδράσεις του άνθρακα, με τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα είναι και οι δύο ενδόθερμες, κατά τη διεργασία της ενεργοποίησης μπορούν να ελεγχθούν οι συνθήκες στο φούρνο.

Ο ρυθμός της αντίδρασης με υδρατμούς επιβραδύνεται από το προϊόν H<sub>2</sub>, το οποίο προσροφάται ισχυρά από τα ενεργά κέντρα, της επιφάνειας του άνθρακα και μειώνει το

βαθμό της ενεργοποίησης. Η ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub> επιβραδύνεται επίσης από τα H και CO. Ωστόσο οι Rand και Marsh παρατήρησαν ότι η παρουσία του CO βοηθάει στο να γίνει ο ρυθμός αεριοποίησης περισσότερο ομοιόμορφος. Αυτοί οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ένα μίγμα από CO<sub>2</sub> και CO για την αεριοποίηση ενός άνθρακα από πολυφουρφουρλική αλκοόλη που πυρολύθηκε στους 850° C και παρατήρησαν ότι η πρόσθεση του CO στον ατμό (με μεγαλύτερη ταχύτητα ροής) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας καλύτερης μικροπορώδους δομής, όπως επίσης και μείωση του ρυθμού αεριοποίησης. Στην περίπτωση αντίδρασης καταλυόμενης από σίδηρο η ανάπτυξη του μικροπορώδους ήταν καλύτερη όταν χρησιμοποιήθηκε μίγμα CO και CO<sub>2</sub>. Ο ρυθμός αεριοποίησης επιβραδύνεται μόνο στη περίπτωση που ο καταλύτης σίδηρος μετατρέπεται σε ανενεργό.

Ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub> συνεπάγεται μια λιγότερη έντονη αντίδραση σε σχέση με αυτή των υδρατμών και γι' αυτό απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία. Σε πραγματική βιομηχανική διεργασία το μέσο ενεργοποίησης που χρησιμοποιείται γενικά είναι ένας αγωγός θερμού ατμού στον οποίο προστίθεται μια συγκεκριμένη ποσότητα CO<sub>2</sub> έτσι ώστε να γίνεται ενεργοποίηση με συνδυασμό ατμού και CO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση ενεργοποίησης με οξυγόνο και οι δύο αντιδράσεις είναι εξώθερμες, με αποτέλεσμα να υπάρχει εκτεταμένη καύση και η αντίδραση να ελέγχεται δύσκολα.



Εφόσον υπάρχει πάντα κάποια τοπική υπερθέρμανση, το προϊόν που αποκτούμε είναι ανομοιόμορφο. Καθώς η αντίδραση είναι πολύ δραστηκή, η καύση δεν περιορίζεται στους πόρους, αλλά εμφανίζεται και στην επιφάνεια του κόκκου, προκαλώντας υπερβολική απώλεια βάρους. Έτσι αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σπάνια [33].

## **Μηχανισμός της ενεργοποίησης**

Ένας ενεργοποιημένος άνθρακας με υψηλή προσροφητική ικανότητα μπορεί να αποκτηθεί μόνο ενεργοποιώντας το πυρολυμένο υλικό κάτω από αυτές τις συνθήκες ώστε το μέσο ενεργοποίησης να αντιδράσει με τον άνθρακα. Η αντίδραση ενεργοποίησης γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ο ανενεργός άνθρακας καίγεται, κατά προτίμηση όταν το burn-off δεν ξεπερνάει το 10 %. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το άνοιγμα των κλειστών πόρων. Στο δεύτερο στάδιο ο άνθρακας του αρωματικού δακτυλίου αρχίζει να καίγεται, δημιουργώντας ενεργές θέσεις και μεγαλύτερους πόρους. Η ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει στην ανάπτυξη επιφανειακής οξειδωσης και στην επέκταση μεγαλύτερων πόρων σε σχέση με την ενεργοποίηση με ατμό. Η σχετική ποσότητα εξωτερικής και εσωτερικής οξειδωσης εξαρτάται από το πόσο καλά ήταν αναπτυγμένοι οι πόροι στο πυρολυμένο υλικό. Η ενεργοποίηση των εξανθρακωμάτων

χωρίς αναπτυγμένη δομή πόρων έχει ως μόνο αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους του κόκκου άνθρακα [33].

Οι Kalback et al. χρησιμοποίησαν κυλίνδρους πορώδους άνθρακα από πολύ καθαρό γραφίτη για να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα στους 1030 °C μέχρι 10-30 % burn-off και μέτρησαν τη κατανομή των πόρων συναρτήσει του burn-off. Παρατήρησαν ότι η διεύρυνση των πρώτων πόρων εμφανίστηκε με εκλεκτική καύση των αρωματικών στοιβάδων, και προέκυψαν πόροι περίπου ίδιου μεγέθους με αυτούς των αρχικών ανθρακικών στοιβάδων. Η ανάπτυξη των πόρων σ' αυτό το χώρο έφτασε σε κάποιο μέγιστο και μετά διακόπηκε. Στη συνέχεια ακολούθησε καύση των τοιχωμάτων των στοιβάδων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων. Οι Marsh και Rand παρατήρησαν, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης άνθρακα από πολυφουρφουρική αλκοόλη με διοξείδιο του άνθρακα, ότι η ενεργοποίηση προκάλεσε άνοιγμα των πρωτύτερα απρόσιτων πόρων και διεύρυνση των υπάρχοντων πόρων [34].

Οι Tomkow et al. μελέτησαν την ενεργοποίηση δύο λιγνιτών, πυρολυμένων στους 900 °C, με ατμό, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο, και παρατήρησαν ότι κάθε ενεργοποίηση προκαλούσε διαφορετική κατανομή πόρων. Και τα τρία μέσα ενεργοποίησης σε χαμηλό burn-off δημιούργησαν μόνο μικροπόρους και ο όγκος τους ήταν μεγαλύτερος για την ενεργοποίηση με οξυγόνο. Στην περίπτωση ενεργοποίησης με υδρατμούς υπήρχε ένδειξη ότι η ενεργοποίηση θα είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεσοπορώδους σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι με διοξείδιο του άνθρακα ή με οξυγόνο [35].

Σε μεγαλύτερα burn-off οι διαφορές στο πορώδες έγιναν πιο έντονες ανάλογα με το μέσο ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε. Η ενεργοποίηση με υδρατμούς είχε ως αποτέλεσμα την προοδευτική ανάπτυξη και διεύρυνση όλων των μεγεθών των πόρων μέχρι ένα burn-off 70 %. Το ενεργοποιημένο προϊόν είχε ευρεία κατανομή πόρων, όπου υπήρχαν όλες οι διαστάσεις πόρων. Ενεργοποίηση μεταξύ 50 και 70% burn-off προκάλεσε μία αύξηση στο συνολικό όγκο προσρόφησης από 0.6 σε 0.83 cm<sup>3</sup>/g. Όμως καθώς αυτό συνδυάστηκε κυρίως με την διεύρυνση των πόρων, η ειδική επιφάνεια δεν επηρεάστηκε και ήταν η ίδια (920 m<sup>2</sup>/g) για τα δύο burn-off [35].

Ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα αναπτύσσει κυρίως μικροπορώδες σε ολόκληρο το εύρος των burn-off. Οι μικροπόροι υπολογίζονται περίπου στο 73% του συνολικού όγκου των προσροφητικών πόρων και πάνω από 90% της συνολικής ειδικής επιφάνειας. Οι μικροπόροι συμβάλλουν μόνο κατά 33% στο συνολικό όγκο πόρων και κατά 63% στην ειδική επιφάνεια στη περίπτωση του ενεργοποιημένου με ατμό άνθρακα. Έτσι η ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα παράγει ένα πιο ομοιόμορφο πορώδες. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες που παράγονται με ενεργοποίηση διοξειδίου του άνθρακα είχαν μικρότερο συνολικό όγκο πόρων (0,49 cm<sup>3</sup>/g) από αυτούς των αντίστοιχων ενεργοποιημένων με ατμό, όμως η δραστική ενεργή επιφάνεια και στις δύο περιπτώσεις είναι περίπου η ίδια (= 900 m<sup>2</sup>/g) [35].

Στη περίπτωση της ενεργοποίησης με οξυγόνο, η μείωση στο μικροπορώδες γίνεται μόνο στα αρχικά στάδια της διαδικασίας. Στα επόμενα στάδια της ενεργοποίησης οι μικροπόροι φράσσονται από τις επιφανειακές δομές του οξυγόνου που σχηματίζονται στις εισόδους αφήνοντας το εσωτερικό των μικροπόρων απρόσιτο σε περαιτέρω

ενεργοποίηση. Επιπλέον, μπορεί να συμβεί καύση των εξωτερικών τμημάτων. Έτσι ο ενεργοποιημένος με οξυγόνο άνθρακας σε 70% burn-off έχει το μικρότερο συνολικό όγκο προσρόφησης ( $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) και λόγω της παρουσίας πολύ λεπτών μικροπόρων έχει επίσης και τη μικρότερη δραστική-ενεργή ειδική επιφάνεια ( $= 650 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [35].

### **3.5. Εφαρμογές ανθρακούχων προσροφητικών υλικών**

Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται σε ένα εύρος εφαρμογών όπως οι διαχωρισμοί αερίων, η ανάκτηση διαλυτών, η απομάκρυνση των οργανικών ρυπαντών από το πόσιμο νερό καθώς και ως καταλύτες. Επίσης, χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε πολλές βιομηχανίες όπως στη βιομηχανία τροφίμων, τη χημική και τη φαρμακευτική βιομηχανία. Η μεγάλη χρήση τους σε ένα ευρύς εφαρμογών οφείλεται όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια, στην πορώδη δομή τους, στην υψηλή ικανότητα προσρόφησης και στην μεταβλητή επιφανειακή χημική σύνθεσή τους [36].

#### **Εφαρμογές στην αέρια φάση:**

- Καθαρισμός αερίων: Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα και κυρίως οι ενεργοί άνθρακες σε διάφορες μορφές χρησιμοποιούνται για να μειώσουν τους αέριους ρυπαντές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι ενεργοί άνθρακες πρέπει να έχουν υψηλή μικροπορώδη δομή για να μεγιστοποιούν την προσρόφηση των αερίων και των ατμών. Υπάρχουν πολλές διεργασίες καθαρισμού αερίων, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι ο καθαρισμός του αέρα είτε σε χώρους κατοικιών, νοσοκομείων ή βιομηχανιών, ο καθαρισμός του αέρα σε αναπνευστήρες και σε πυρηνικά εργοστάσια [37].
- Διαχωρισμοί αερίων: Η πρωταρχική χρήση των ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων είναι για το διαχωρισμό και το καθαρισμό των αερίων (όπως ο διαχωρισμός αζώτου από οξυγόνο). Η πιο διαδεδομένη χρήση των ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων είναι κατά τον διαχωρισμό αερίων με τη μέθοδο της προσρόφησης υπό πίεση (P.S.A.) [38,39]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι υπό πίεση τα αέρια, τείνουν να προσροφώνται από στερεές επιφάνειες. Όσο υψηλότερη είναι η πίεση τόσο μεγαλύτερη η προσρόφηση του αερίου ενώ όταν ελαττωθεί η πίεση το αέριο εκροφάται. Η μέθοδος P.S.A. χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αερίων σε μίγματα διότι διαφορετικά αέρια τείνουν να προσροφώνται σε διαφορετικές στερεές επιφάνειες περισσότερο ή λιγότερο δυνατά.
- Ανάκτηση διαλυτών: Το κύριο αντικείμενο αυτής της εφαρμογής είναι να εμποδίζει την απελευθέρωση πτητικών οργανικών ουσιών στην ατμόσφαιρα

παρόλο που η ανακτική και επαναχρησιμοποίηση των διαλυτών σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες θεωρείται ένα σημαντικό θέμα από οικονομικής απόψεως. Η χρήση συστημάτων ανάκτησης από ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιείται ευρύτατα στη πετροχημική βιομηχανία, τη βιομηχανία συνθετικών ινών, την βιομηχανία εκτυπώσεων, ελαστικών και επικαλύψεων. Οι κύριοι διαλύτες που επανακτώνται περιλαμβάνουν την ακετόνη, βενζόλιο, τολουένιο, αιθανόλη, αιθυλεστέρα, πεντάνιο, ξυλένιο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες [40].

- Απομάκρυνση τοξικών αερίων: Η προσρόφηση οργανικών ρύπων από τον αέρα με τη χρήση ενεργών ανθράκων είναι πολύ αποτελεσματική εάν τα μοριακά βάρη και τα σημεία ζέσεως των αερίων είναι σχετικά υψηλά, αλλά είναι πολύ περιορισμένη στην περίπτωση της προσρόφησης χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών ουσιών με σημεία ζέσεως κάτω των 40°C [36].

### **Εφαρμογές στην υγρή φάση:**

- Επεξεργασία νερού: Είναι η κυριότερη περιοχή εφαρμογής των ανθρακούχων προσροφητικών μέσων που αναλογεί πάνω από το 70% των συνολικών εφαρμογών υγρής φάσης των προσροφητικών μέσων σε βιομηχανικές χώρες. Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του πόσιμου νερού για την απομάκρυνση ή τον έλεγχο δυσάρεστων οσμών και γεύσης και την απομάκρυνση άλλων οργανικών ουσιών. Σε τέτοιες διεργασίες χρησιμοποιούνται και τα δύο είδη ανθρακούχων προσροφητικών μέσων, δηλαδή κοκκόμορφα και υπο μορφή σκόνης [41].

Επίσης, ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται και στη περίπτωση των βιομηχανικών αποβλήτων εξαιτίας της ικανότητας να προσροφούν μια μεγάλη ποικιλία ρυπαντών συμπεριλαμβανομένου των αρωματικών υδρογονάνθρακων, απορρυπαντικών, διαλυτών χρωστικών και φαινολών. Η ανωτέρω επεξεργασία οδηγεί σε επαναχρησιμοποίηση του νερού που προκύπτει από τα απόβλητα για περαιτέρω χρήση. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται εκτός από ενεργούς άνθρακες και μεσοπορώδη ανθρακούχα μοριακά κόσκινα [42].

- Κατεργασία ποτών και τροφίμων: Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες τροφίμων για την απομάκρυνση του χρώματος ή της οσμής που προκαλούνται από μολυντές. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν την κατεργασία χυμών, ποτών, σιροπιών, αναψυκτικών κ.α. [43]
- Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων: Τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά τους διαλύματα. Η χρήση τροποποιημένων ενεργών ανθράκων για την απομάκρυνση

καδμίου απο υδατικά του διαλύματα έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές [49,50]. Κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση του καδμίου, είναι το pH, η φύση της επιφάνειας του ανθρακούχου μέσου καθώς και η αναλογία προσροφητικού μέσου – διαλυμένης ποσότητας καδμίου. Η ποσότητα του προσροφημένου καδμίου είναι πολύ μικρή για τιμές pH κάτω του 3 αλλά αυξάνεται σημαντικά για υψηλότερες τιμές pH και γίνεται σταθερή για τιμές pH μεγαλύτερες του 8 [44].

## 4. ΠΟΡΩΔΗΣ ΔΟΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

### 4.1. Πορώδης δομή προσροφητικών μέσων

Χαρακτηριστική ιδιότητα πολλών στερεών είναι ότι μπορούν να συγκρατήσουν ουσίες (υγρές, αέριες) από το περιβάλλον γύρω τους και αυτό είναι συνέπεια της ασυνέχειας που παρουσιάζει η ύλη σε τέτοια στερεά. Στο εσωτερικό της υπάρχουν πολλά κενά, σε αντίθεση με άλλα στερεά όπου η ύλη είναι συμπαγής, καθώς και άλλα κενά που δημιουργούνται κατά την στοίβαξη των σωματιδίων της. Τα κενά ονομάζονται πόροι τα αντίστοιχα υλικά πορώδη και το σύνολο των διαφόρων χαρακτηριστικών των κενών αποτελεί την πορώδη δομή του υλικού. Τα παραπάνω υλικά ανάλογα με το άνοιγμα των πόρων κατατάσσονται σε μακροπορώδη (άνοιγμα μεγαλύτερο των 500Å), μικροπορώδη (άνοιγμα μικρότερο των 20Å) και μεσοπορώδη (ενδιάμεσο άνοιγμα πόρων). Η δημιουργία αυτής της δομής είναι απόρροια του τρόπου με τον οποίο έχουν σχηματισθεί ή παραχθεί αυτά τα υλικά π.χ. φυσικοί ζεόλιθοι, ενεργοί άνθρακες, συνθετικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες [47].

Η μεγάλη ή μικρή ικανότητα των πορωδών υλικών για κατακράτηση μορίων από υγρή ή αέρια φάση, καθώς και η εκλεκτικότητά τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων. Τέτοια είναι το σχήμα, ο όγκος, το μέγεθος, η επιφάνεια, ο τρόπος διασύνδεσης, δηλαδή το πορώδες παράλληλα με τη χημική σύσταση του υλικού. Οι φυσικές ιδιότητες των πορωδών υλικών, όπως η διαπερατότητα, επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τα δομικά χαρακτηριστικά των πόρων όπως ο αριθμός, το μέγεθος και συχνά το σχήμα των πόρων, καθώς επίσης και από το βαθμό στον οποίο οι πόροι αλληλοσυνδέονται.[47].

Οι μακροπόροι και μεσοπόροι είναι συνήθως διαστήματα ανάμεσα σε πρωτογενή κομμάτια, ενώ οι μικροπόροι είναι σχισμές ατομικών διαστάσεων μέσα στα πρωτογενή αυτά κομμάτια. Οι μακροπόροι χρησιμεύουν στη μεταφορά αερίων ή υγρών ουσιών στο εσωτερικό του υλικού ή προσδιορίζουν κυρίως την φαινόμενη πυκνότητα του πορώδους υλικού. Οι μεσοπόροι αποτελούν συνέχεια των μακροπόρων, συνεισφέρουν στην ειδική επιφάνεια του υλικού ή παίζουν σπουδαίο ρόλο στις χημικές αντιδράσεις επιφάνειας. Τέλος οι μικροπόροι είναι συνέχεια των μεσοπόρων και εισχωρούν βαθιά στο εσωτερικό του υλικού. Η περιοχή των μικροπόρων υποδιαιρείται επίσης σε δύο υποκατηγορίες : 1) τους υπέρμικροπόρους με εύρος  $2 \text{ nm} > w > 0.6 \text{ nm}$  ή  $20\text{Å} > w > 6 \text{ Å}$  και 2) τους υπομικροπόρους με εύρος  $0.6 \text{ nm} > w$  ή  $6 \text{ Å} > w$ . Η περίπτωση των υπομικροπόρων καλύπτει τους πάρα πολύ στενούς πόρους και η περίπτωση των υπερμικροπόρων την περιοχή μεταξύ μικροπόρων και μεσοπόρων. Οι υπομικροπόροι πιστεύεται ότι είναι ένα κατώφλι κάτω από το οποίο είναι αδύνατο να λειτουργήσει η BET [48].



## Ταξινόμηση πόρων

Οι πόροι ενός πορώδους μέσου εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία ως προς το μέγεθος, το σχήμα και τον τρόπο της μεταξύ τους σύνδεσης. Χαρακτηριστικό γνώρισμα του ανοίγματος των πόρων είναι το εύρος (width)  $w$ , των πόρων. Στην περίπτωση κυλινδρικών πόρων αυτό ταυτίζεται με τη διάμετρο  $d$  του πόρου. Η ταξινόμηση των πόρων με βάση το εύρος τους που προτάθηκε από τον Dubinin και έχει επίσημα υιοθετηθεί από την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι: Μακροπόροι:  $w > 50 \text{ nm}$ , Μεσοπόροι:  $50 \text{ nm} > w > 2 \text{ nm}$ , Μικροπόροι:  $2 \text{ nm} > w$ .

Η βάση για την ταξινόμηση αυτή είναι ότι κάθε μια από τις περιοχές ταξινόμησης αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική προσρόφηση στην ισόθερμη καμπύλη. Στους μικροπόρους το δυναμικό αλληλεπίδρασης (interaction potential) είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτό των μεγάλου μεγέθους πόρων λόγω της εγγύτητας των τοιχωμάτων και το προσροφημένο ποσό είναι αντίστοιχα υπερτιμημένο. Στους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα τριχοειδής συμπίκνωση ενώ στην περιοχή των μακροπόρων οι πόροι είναι τόσο ευρείς με αποτέλεσμα να είναι σχεδόν αδύνατη η λεπτομερειακή απεικόνιση της ισόθερμης καμπύλης [49].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της παρουσίας μιας μεγάλης ποικιλίας σχημάτων καθώς και της πολυπλοκότητας ως προς τον τρόπο σύνδεσης των πόρων. Με βάση το σχήμα και τον τρόπο σύνδεσης οι πόροι διακρίνονται σε:

- α) Κλειστοί : χαρακτηρίζονται οι πόροι που δεν έχουν καμία σύνδεση μεταξύ τους και δεν είναι διαπερατοί από κάποιο ρευστό
- β) Νεκρού άκρου : χαρακτηρίζονται οι ανοικτοί πόροι, που έχουν μια είσοδο, αλλά δεν είναι διαπερατοί. Έτσι κάποιο ρευστό μπορεί εύκολα να εισέλθει σε αυτούς, αλλά είναι δύσκολο να εξέλθει
- γ) Μελανοδοχεία : ονομάζονται οι πόροι με περισσότερα του ενός ανοίγματα, που όμως είναι πολύ στενά (λαιμοί), με αποτέλεσμα να είναι δύσκολα διαπερατοί από ρευστά
- δ) Κανάλια (πόροι διαπερατοί από ρευστά), και
- ε) Τηλεσκοπία : των οποίων η διαπερατότητα είναι μεταξύ αυτής των καναλιών και των μελανοδοχείων [48].

## Μεγέθη και γεωμετρικές σχέσεις πορώδους δομής

Τα κυριότερα ποσοτικά μεγέθη των πόρων είναι :

### ➤ Ειδική επιφάνεια $S_{sp}$

Η ειδική επιφάνεια ορίζεται σαν το εμβαδό της επιφάνειας των στερεών τοιχωμάτων των πόρων ανά μονάδα μάζας ή μονάδα ολικού όγκου του πορώδους υλικού:

$$S_{sp} = S / m \text{ (m}^2 / \text{g)}$$

όπου :

S, m, η επιφάνεια των πόρων και η μάζα του υλικού αντίστοιχα

Η εξωτερική επιφάνεια περιέχει τμήματα που εξέρχουν από τη συνολική επιφάνεια αλλά και ρωγμές που είναι φαρδιές παρά βαθιές. Η ειδική επιφάνεια ενός στερεού καθορίζεται από το μέγεθος των κόκκων του, από τις επιφανειακές αταξίες δομής που δημιουργούν τα ενεργά κέντρα, κυρίως όμως από τον αριθμό, το μέγεθος και το σχήμα των εσωτερικών πόρων των κόκκων. Αποτελεί μια σημαντική παράμετρο σε μια ποικιλία εφαρμογών των πορωδών μέσων. Είναι μέτρο της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων βιομηχανικών προσροφητικών και παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας καταλυτών, στις στήλες εναλλαγής ιόντων, στα φίλτρα κ.α. Επίσης σχετίζεται με την διαπερατότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα ρευστών σε πορώδη μέσα.

Η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται με προσαρμογή της εξίσωσης BET στο χαμηλότερο τμήμα της καμπύλης ρόφησης στη μέθοδο ρόφησης – εκρόφησης αζώτου, ενώ μπορεί να εκτιμηθεί και από μετρήσεις διαπερατότητας και πορώδους [48].

➤ Ειδικός όγκος πόρων  $V_{sp}$

Ορίζεται ως ο μέγιστος όγκος πόρων που καταλαμβάνεται από κάποιο αέριο ή ατμούς υγρού σε κατάσταση κορεσμού, προς τον ολικό όγκο του υλικού :

$$V_{sp} = W / m \text{ (cm}^3 / \text{g ή mm}^3 / \text{g)}$$

όπου :

W και m ο όγκος των πόρων και η μάζα του υλικού αντίστοιχα

➤ Πορώδες Π

Ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του κενού χώρου  $V_P$  (του όγκου δηλαδή των πόρων), προς τον ολικό όγκο  $V_S$ , ενός δείγματος του πορώδους μέσου. Δηλαδή :

$$\Pi = V_P / V_S$$

Όταν το  $V_P$  αναφέρεται στο σύνολο των πόρων, δηλαδή και στους ανοικτούς και στους κλειστούς πόρους, ανεξάρτητα αν αυτοί συνδέονται, τότε το πορώδες ονομάζεται απόλυτο ή ολικό. Το πορώδες θα ονομάζεται ανοικτό, όταν στον προηγούμενο ορισμό ο όγκος  $V_P$  αναφέρεται στον όγκο μόνο των ανοικτών πόρων και κλειστό, όταν αντίστοιχα ο όγκος  $V_P$  αναφέρεται στον όγκο μόνο των κλειστών πόρων. Είναι φανερό, ότι το άθροισμα του ανοικτού και του κλειστού πορώδους είναι ίσο προς το ολικό πορώδες.

Παρά το γεγονός ότι οι πόροι νεκρού άκρου αποτελούν ανοιχτούς πόρους συνεισφέρουν αμελητέα στη ροή ενός ρευστού μέσα από αυτούς. Έτσι ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν εκείνοι οι πόροι που συνδέονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα ένα ρευστό να μπορεί να κινηθεί μέσα από αυτούς και να διαπεράσει το δείγμα από άκρο σε άκρο, στο σύνολο του όγκου του υλικού. Οι πόροι αυτοί συνιστούν το ενεργό ή συνεκτικό πορώδες, το οποίο αποτελεί ένα μέρος του ανοικτού πορώδους.

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του πορώδους διακρίνονται σε άμεσες, που βασίζονται στη μέτρηση του όγκου των πόρων και έμμεσες, που βασίζονται στην εξέταση κάποιας ιδιότητας του κενού χώρου. Στις άμεσες μεθόδους ανήκουν η ποροσιμετρία υδραργύρου και οι οπτικές μέθοδοι [50].

➤ Μέση ακτίνα πόρων  $r_{av}$

Υπολογίζεται με βάση τον ολικό όγκο πόρων  $V_{sp}$  και την ειδική επιφάνεια  $S_{sp}$  του υλικού από τη σχέση:

$$r_{av} = (2 V_{sp} / S_{sp}) * 10^4 \text{ \AA}$$

χρησιμοποιώντας το κυλινδρικό πρότυπο ως σχήμα πόρων [50].

➤ Υδραυλική ακτίνα  $r_h$

Λόγω της ποικιλίας σχημάτων και μεγεθών της πορώδους δομής γίνεται συσχέτιση όγκου και επιφάνειας του πόρου με την υδραυλική ακτίνα. Αυτή είναι το πηλίκο της κάθετης διατομής του πόρου  $S_e$  προς την περίμετρο της διατομής του :

$$r_h = S_e / d_e$$

είναι γραμμικό μέγεθος και έχει διαστάσεις μήκους [50].

## 4.2. Προσρόφηση

Οι καθαρές στερεές επιφάνειες έχουν την ικανότητα σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, να συγκρατούν ή να προσροφούν (adsorb) ξένα σώματα. Τα ξένα σώματα μπορεί να είναι είτε αέρια ή διαλυμένα μόρια ή ιόντα σε μίγματα υγρών. Τα ξένα σώματα μπορεί να συγκρατούνται ομοιόμορφα όχι μόνο από την επιφάνεια αλλά και από όλο τον όγκο του στερεού. Το γενικότερο αυτό φαινόμενο ονομάζεται συχνά ρόφηση (sorption). Η προσρόφηση (adsorption) συνίσταται στην συγκέντρωση ενός συστατικού πάνω στην επιφάνεια μιας άλλης φάσης, κυρίως στερεάς. Το συστατικό αυτό δεν εισχωρεί στις εσωτερικές συμπαγής περιοχές της φάσης, αλλά συγκρατείται στην επιφάνεια εξωτερική και εσωτερική της στερεάς φάσης (περίπτωση πόρων)

λόγω των δυνάμεων αλληλεπίδρασης που ασκούνται. Το στερεό που στην επιφάνεια του γίνεται προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής ή προσροφητικό μέσο και το συστατικό που συγκεντρώνεται στην επιφάνεια ονομάζεται προσροφημένο. Σημειώνεται ότι δεν προσροφούν όλα τα στερεά σε ικανό βαθμό κάποιο αέριο ή υγρό συστατικό αλλά μόνο εκείνα που παρουσιάζουν αυξημένη πορώδη δομή και τα οποία κατατάσσονται στα πορώδη υλικά. Ειδικότερα για την προσρόφηση αερίων ή ατμών επί στερεών, ο όρος προσρόφηση υποδηλώνει την συμπύκνωση των συστατικών επί της ελεύθερης επιφάνειας του προσροφητή και πιο συγκεκριμένα την τριχοειδή συμπύκνωση μέσα στους πόρους του στερεού [51].

Το φαινόμενο της προσρόφησης ουσιών από αέρια αλλά και υγρή φάση βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε πολλές διεργασίες που αποσκοπούν στην κατακράτηση και το διαχωρισμό διαφόρων ενώσεων, συνήθως ως τελικό στάδιο επεξεργασίας. Μεγάλης σημασίας εφαρμογές του φαινομένου της προσρόφησης είναι οι διαδικασίες όπως η σταθεροποίηση μικροετερογενών συστημάτων, η θρόμβωση και η πέψη κολλοειδών, η ετερογενής κατάλυση, η χρωματογραφία, ο χαρακτηρισμός πορωδών υλικών καθώς και ο αποχρωματισμός διαλυμάτων. Επίσης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ουσιών για την προστασία του περιβάλλοντος όπως επίσης και για την κατακράτηση βλαβερών ουσιών από καυσάερα [51].

Οι διεργασίες προσρόφησης διακρίνονται σε δύο διαφορετικά είδη :

(α) Στη φυσική ρόφηση και

(β) Στη χημική ρόφηση ή χημορρόφηση

Η διαφορά μεταξύ φυσικής ρόφησης και χημορρόφησης, αποδίδεται στη διαφορετική φύση και στο μέγεθος των δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια του στερεού. Συγκεκριμένα στη φυσική προσρόφηση οι δυνάμεις που έλκουν τα μόρια του υγρού ή του αερίου στη στερεά επιφάνεια είναι σχετικά ασθενείς και της ίδιας φύσης όπως οι διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals. Η θερμότητα που εκλύεται κατά τη φυσική προσρόφηση είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμότητα συμπύκνωσης (υγροποίησης), δηλαδή 0.5 με 5 Kcal/mol. Αντίθετα στη χημορρόφηση οι δυνάμεις είναι χημικές και οι θερμότητες ρόφησης είναι της τάξης των θερμοτήτων αντιδράσεων που υπερβαίνουν τα 20 Kcal/mol. Λόγω των σχετικά μικρών ενεργειακών απαιτήσεων, η φυσική προσρόφηση είναι πάντα αντιστρεπτή, σε αντίθεση με την χημική που είναι αναντίστρεπτη, και η ισορροπία επιτυγχάνεται σχετικά γρήγορα. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της χημορρόφησης του O<sub>2</sub> πάνω στον καρβάνθρακα. Με ανύψωση της θερμοκρασίας και χρήση αντλίας κενού το προσροφημένο οξυγόνο ανακτάται, όχι όμως σαν O<sub>2</sub> αλλά σαν CO.

Η φυσική προσρόφηση δεν περιορίζεται σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του στερεού, ιδιαίτερα στην περίπτωση αερίου κοντά στη θερμοκρασία υγροποίησης του (για την πίεση του συστήματος). Καθώς τα διάφορα μοριακά στρώματα συσσωρεύονται στην επιφάνεια του στερεού η διαδικασία της προσρόφησης γίνεται προοδευτικά όμοια με εκείνη της συμπύκνωσης. Αντίθετα η έκταση της χημορρόφησης δεν ξεπερνά το ποσό που αντιστοιχεί σε ένα μονομοριακό

στρώμα. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια εξασθενούν ταχύτατα με την απόσταση, με συνέπεια να μη μπορούν να σχηματισθούν οι «ενώσεις» της προσρόφησης, όταν η απόσταση από την επιφάνεια είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τα μήκη των συνήθων μοριακών δεσμών. Τέλος στη φυσική προσρόφηση δεν απαιτείται ενεργοποίηση των μορίων και είναι ανεξάρτητη από την χημική φύση των μορίων που προσροφούνται, σε αντίθεση με την χημορρόφηση που είναι ενεργοποιημένη και εξαρτάται άμεσα από την φύση των προσροφημένων ουσιών [51, 48, 52, 53].

Πρέπει να διευκρινισθεί πάντως, ότι η φυσική προσρόφηση και η χημορρόφηση δεν είναι δύο διαδικασίες εντελώς ανεξάρτητες. Συνήθως η φυσική προσρόφηση προηγείται της χημορρόφησης. Το αέριο δηλαδή προσροφάται πρώτα με δυνάμεις Van der Waals και στη συνέχεια συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού με χημικές δυνάμεις (σχηματισμός δεσμών).

Ένας παράγοντας που έχει σημαντική επίδραση στην ρόφηση είναι και η πορώδης δομή των υλικών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητές. Η αξιόπιστη γνώση των παραμέτρων της πορώδους δομής είναι πρωταρχικής σημασίας. Οι μέθοδοι που κυρίως χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση αυτών των παραμέτρων είναι η προσρόφηση αερίου και η υδραργυρική ποροσιμετρία.

### 4.3. Ισόθερμες ρόφησης

Η ισόθερμη καμπύλη ρόφησης είναι μια συνάρτηση που συνδέει το ποσό της ουσίας που έχει ροφηθεί με την συγκέντρωση της στην αέρια φάση ή στο διάλυμα, για σταθερή θερμοκρασία.

#### ➤ Ισόθερμος του Langmuir

Η απλούστερη μέθοδος προτάθηκε το 1916 από τον Irving Langmuir. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ ροφημένων και μη μορίων, θα υπάρχει ένα κλάσμα  $\theta$  της επιφάνειας του στερεού που θα καλύπτεται από ροφημένα μόρια και ένα κλάσμα  $1-\theta$  που θα μένει ακάλυπτο. Σε σταθερή θερμοκρασία οι ταχύτητες της ρόφησης  $U_p$  και της εκρόφησης  $U_{εκρ}$  σε ένα σύστημα όπου δεν υπάρχει διάσπαση κατά την ρόφηση, ακολουθούν τις σχέσεις :

$$U_p = K_p P (1-\theta)$$

$$U_{εκρ} = K_{εκρ} \theta$$

όπου:

$\theta$  το κλάσμα μονομοριακής κάλυψης,  $P$  η μερική πίεση αντιδρώντος αερίου και  $K_p$ ,  $K_{εκρ}$  οι συντελεστές ρυθμού ρόφησης, εκρόφησης. Σε συνθήκες ισορροπίας ισχύει :

$$\theta = b P / ( 1 + b P ) \quad (1)$$

όπου :

$b = K_p / K_{εκρ}$ , ο συντελεστής ρόφησης (σταθερά ισορροπίας ρόφησης )

Η ισόθερμη Langmuir ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις ρόφησης αερίων σε στερεά. Βασικό κριτήριο για την ισχύ της είναι η γραμμικότητα της σχέσης που προκύπτει από τη μετατροπή της σχέσης (1) :

$$P / \theta = 1/b + P \quad (2)$$

Παρά το γεγονός ότι η ισόθερμη ρόφησης του Langmuir δεν είναι η ακριβέστερη, είναι αυτή που έχει τις περισσότερες εφαρμογές [52, 53].

#### ➤ Ισόθερμος του Freundlich

Η ισόθερμη αυτή καλύπτει και τις περιπτώσεις πολυμοριακής κάλυψης, συνδέεται δε με το ροφούμενο ποσό με τη σχέση

$$Y = \kappa' P_{\theta}^{1/n} \quad (3)$$

όπου :

$Y$ , το ποσό που ροφάται (ανά g ή ανά  $cm^2$  στερεού )

$\kappa'$ ,  $n$ , σταθερές σε δεδομένη θερμοκρασία και

$P_{\theta}$ , η πίεση ισορροπίας (όταν σταματήσει η ρόφηση )

Η θεωρητική βάση της ισόθερμης αυτής είναι η εκθετική μείωση της θερμότητας ρόφησης με την κάλυψη. Από τη σχέση (3) αναμένεται ότι το  $Y$  αυξάνει συνεχώς με το  $P$ . Δεν προβλέπεται κάποιο όριο κορεσμού σε αντίθεση με τη γενική θεώρηση όπου πάνω από μία ορισμένη τιμή του  $\theta$ , η θερμότητα ρόφησης γίνεται αρνητική, οπότε η ρόφηση σταματά. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές πιέσεις (και σε μονομοριακές καλύψεις) ισχύει με μεγαλύτερη ακρίβεια η εξίσωση Langmuir [48].

## 4.4. Επιφανειακή δραστηριότητα

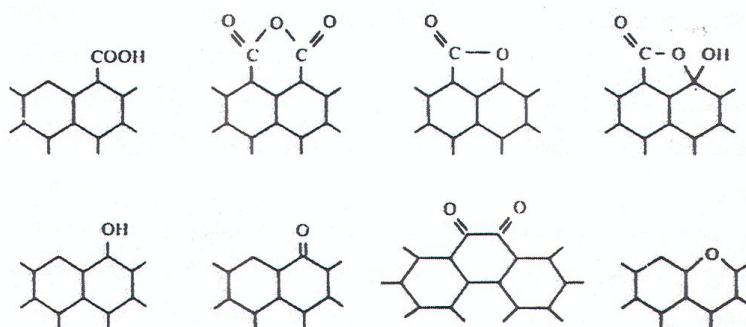
Εκτός της φυσικής δομής (πορώδη δομή – ειδική επιφάνεια) εξίσου σημαντική είναι και η γνώση της μικροσκοπικής δομής της επιφάνειας, δηλαδή η χημική δραστηριότητα της επιφάνειας (επιφανειακές ομάδες ) ενός προσροφητικού υλικού.

Η τυχαία διάταξη των αρωματικών φύλλων στους ενεργούς άνθρακες προκαλεί μια άτακτη διευθέτηση των ηλεκτρονιακών νεφών στον ανθρακικό

σκελετό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ασύζευκτων ηλεκτρονίων, τα οποία επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του άνθρακα. Τα μόρια του άνθρακα των αρωματικών φύλλων συνδέονται με ετεροάτομα όπως οξυγόνο, υδρογόνο, αλλά και με χλώριο, άζωτο και θείο. Αυτά τα ετεροάτομα προέρχονται από το αρχικό υλικό λόγω ατελούς ανθρακοποίησης, ή ενώνονται χημικά με την επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης. Οι χημικοί δεσμοί των ετεροατόμων σχηματίζονται στις άκρες του αρωματικού φύλλου, όμως τα ετεροάτομα μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στους αρωματικούς δακτυλίους και να σχηματισθούν ετεροκυκλικοί δακτύλιοι [20].

Οι επιφανειακές ομάδες άνθρακα - οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τη χημική δραστηριότητα των ανθράκων. Αυτές οι ομάδες του άνθρακα δεν έχουν την ίδια δραστηριότητα με αυτές που βρίσκονται σε απλές οργανικές ενώσεις και αλληλεπιδρούν διαφορετικά ανάλογα με το περιβάλλον της διεπιφάνειας του προσροφητικού μέσου με την υγρή ή την αέρια φάση. Παρουσιάζουν μεσομερικές μορφές, εξαρτώμενες από την τοποθέτηση των επιφανειακών ομάδων στην πολυαρωματική διάταξη όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Οι άνθρακες μπορούν να αποκτήσουν βασικό ή όξινο χαρακτήρα, ως αποτέλεσμα της επιφανειακής οξείδωσης. Ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας τους εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής των ανθράκων και τη θερμοκρασία της οξείδωσης.

Για τον προσδιορισμό των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικές, χημικές και φυσικοχημικές τεχνικές όπως π.χ. εξουδετέρωση βάσεων ή οξέων, TDP (Temperature Program Desorption), ποτενσιομετρικές, θερμομετρικές και ραδιομετρικές τιτλοδοτήσεις (ογκομετρήσεις), πολαρογραφία, υπέρυθη φασματοσκοπία IR και φασματοσκοπία ακτίνων X. Από αυτές τις αναλύσεις προκύπτει ή ύπαρξη επιφανειακών ομάδων, όπως καρβοξύλια, φαινόλες, λακτόνες (γαλακτόνες), αλδεΐδες, κετόνες, κινόνες (βενζοκινόνες) υδροκινόνες, ανυδρίτες και αιθερικές δομές [54].



**Σχήμα 4.1** Πιθανές μορφές επιφανειακών ομάδων οξυγόνου

## 4.5. Προσρόφηση απο την αέρια φάση

Κάθε στερεό υλικό έχει την ικανότητα να κατακρατεί ουσίες απο αέρια φάση. Η έκταση και το είδος του φαινομένου εξαρτάται απο τις συνθήκες προσρόφησης, τα χαρακτηριστικά του προσροφητή (πορώδης δομή, σύσταση), την δομή και την χημική σύσταση του προσροφούμενου συστατικού, καθώς επίσης και απο την συμπεριφορά του στο εσωτερικό του στερεού.

Ανεξάρτητα απο το είδος της προσρόφησης, ο μηχανισμός της διαδικασίας απο αέρια φάση [41] ακολουθεί τα εξής στάδια: i) Το προσροφούμενο συστατικό διαχέεται απο τον συμπαγή όγκο της αέριας φάσης προς την διαχωριστική εξωτερική επιφάνεια (διεπιφάνεια) μεταξύ των σωματιδίων της στερεάς φάσης και της φάσης του συστατικού. Έτσι γίνεται μετατόπιση του συστατικού απο περιοχή μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης και το φαινόμενο ακολουθεί το νόμο του Fick. ii) Το προσροφούμενο εισχωρεί (διαχέεται) στο εσωτερικό του στερεού, δηλαδή στους πόρους του. Σε αυτό το στάδιο, το οποίο καθορίζει κυρίως την κινητική της προσρόφησης, ο μηχανισμός είναι πολύπλοκος. Ο ρυθμός προόδου αυτής της εσωτερικής διάχυσης εξαρτάται απο την σχέση μεταξύ της μέσης διαμέτρου (εύρος) των πόρων και της μέσης ελεύθερης διαδρομής του προσροφούμενου μορίου. Με βάση αυτά υπάρχουν τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί που εξηγούν την διάχυση στο εσωτερικό του στερεού:

### ➤ Διάχυση μάζας (ελεύθερη διάχυση αερίου).

Γίνεται κυρίως σε πολυ μεγάλους πόρους με την προϋπόθεση οτι το μέσο εύρος των πόρων είναι μεγαλύτερο απο την μέση ελεύθερη διαδρομή του συστατικού για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το φαινόμενο περιγράφεται απο τους νόμους των ιδανικών αερίων και η μεταφορά του συστατικού προς μικρότερους πόρους γίνεται με σύγκρουση μορίων μεταξύ τους. Δηλαδή η επαφή τους με τα τοιχώματα των πόρων δεν είναι συχνή και άρα η προσροφητική ικανότητα της περιοχής αυτής των πόρων είναι μικρή, κυρίως για μόρια μικρών διαστάσεων. Ο τύπος αυτής της διάχυσης ακολουθεί τον νόμο του Fick με κατάλληλη τροποποίηση, όπου ο συντελεστής διάχυσης δεν εξαρτάται μόνο απο τις ιδιότητες του αερίου συστατικού αλλά και απο τα χαρακτηριστικά των πόρων του υλικού (πορώδες).

### ➤ Διάχυση Knudsen (μοριακή διάχυση ή επιφανειακή διάχυση).

Γίνεται σε μικρότερους πόρους και με την προϋπόθεση οτι το μέσο εύρος των πόρων έχει την ίδια τάξη μεγέθους με την μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου συστατικού. Έτσι, τα μόρια του συστατικού συγκρούονται συχνότερα με τα τοιχώματα των πόρων σε σχέση με τις συγκρούσεις μεταξύ τους, ως να σύρονται επί της επιφάνειας και άρα η πιθανότητα να συγκρατηθούν απο τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας είναι μεγάλη. Δηλαδή σε σύγκριση με τον προηγούμενο μηχανισμό, η μοριακή διάχυση γίνεται συνήθως σε πόρους που παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια και συντελεί επίσης αυτή στην περαιτέρω διείσδυση του συστατικού σε ακόμη μικρότερους πόρους.



➤ Ενεργοποιημένη διάχυση ( ή ενεργοποιημένη διάχυση σε σχισμή)

Γίνεται σε μικροπόρους και με την προϋπόθεση ότι η τάξη μεγέθους της διαμέτρου των πόρων είναι ίδια με το μέγεθος του προσροφούμενου μορίου. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει μεγάλη επαφή του συστατικού με τα δομικά στοιχεία που βρίσκονται στις διάφορες ανωμαλίες της επιφάνειας (σχισμές), με αποτέλεσμα η μετακίνηση του μορίου προς άλλο σημείο να απαιτεί ενεργοποίηση. Η ενέργεια που απαιτείται για να ενεργοποιηθεί το συστατικό και να διαχυθεί περαιτέρω, διαφέρει αισθητά ακόμη και για μόρια με μικρές διαφορές στο μέγεθός τους, πράγμα που καθιστά την προσρόφηση εκλεκτική. Προσροφητές με την παραπάνω ιδιότητα ονομάζονται μοριακά κόσκινα.

#### **4.6. Προσρόφηση απο την υγρή φάση**

Η προσρόφηση απο υγρή φάση επί στερεών αφορά μετακίνηση μορίων ή ιόντων απο διαλύματα τους και συγκράτησή τους επί της επιφάνειας του προσροφητή. Στην προσρόφηση όμως από διαλύματα ηλεκτρολυτών υπάρχουν αποκλίσεις από όσα θα αναφερθούν παρακάτω. Η έκταση και το είδος του φαινομένου εξαρτάται απο τις συνθήκες προσρόφησης, απο τα χαρακτηριστικά του προσροφητή, το είδος και την σχέση μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη, καθώς και απο την σχέση τους προς το στερεό [47,48].

Τα στάδια του μηχανισμού τα οποία καθορίζουν και την κινητική του φαινομένου, είναι τα ακόλουθα [43,45]:

i) Διάχυση υμένα.

Μεταφορά του διαλυμένου συστατικού από την συμπαγή φάση του διαλύματος προς την διαχωριστική επιφάνεια (διεπιφάνεια) υγρής – στερεάς φάσης, την οποία διαπερνά και εν συνεχεία αυτό οδεύει προς το εσωτερικό του κόκκου. Δηλαδή γίνεται διάχυση διαμέσου ενός στάσιμου υμένα διαλύτη που περιβάλλει το στερεό. Όσον αφορά το ανώτερο στάδιο, η ταχύτητα προσρόφησης καθορίζεται από α) το πάχος του στάσιμου υμένα, το οποίο ποικίλει ανάλογα με τον βαθμό ανάδευσης του συστήματος. Μεγάλος βαθμός συνεπάγεται λεπτότερο υμένα, άρα ευκολότερη διάχυση μέσα απο αυτό, πράγμα που επιτυγχάνεται ομογενοποιώντας το σύστημα με διεργασία ανάδευσης του μίγματος στερεού- υγρού ή με ροή ρευστού μέσω σταθεράς κλίνης του προσροφητή. β) Από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων (γεωμετρική επιφάνεια η οποία επιδρά ευθέως ανάλογα στο ρυθμό προσρόφησης. Για τον ίδιο προσροφητή και για δυο ίσες ποσότητες του, διάχυση συμβαίνει γρηγορότερα στο πλέον λεπτόκκοκο. γ) Αν το στάδιο της διάχυσης διαμέσου του υμένα είναι το βραδύ στάδιο της όλης διαδικασίας, τότε ο ρυθμός προσρόφησης εξαρτάται από αυτό το στάδιο. Το φαινόμενο εκφράζεται ποσοτικά με το νόμο του Fick, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την περίπτωση που η συμπαγής φάση του υγρού δεν είναι στάσιμη, δηλαδή αναδεύεται.

ii) Πορώδης διάχυση.

Στο στάδιο αυτό το προσροφούμενο συστατικό διαχέεται διαμέσου των πόρων προς τα ενεργά κέντρα της εσωτερικής επιφάνειας του στερεού. Η πορώδης διάχυση διακρίνεται σε δύο επιμέρους στάδια, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων: α) Διάχυση με μεταφορά διαμέσου των πόρων, που είναι κυρίως οι μακροπόροι. Στην περίπτωση αυτή οι διαστάσεις του προσροφούμενου συστατικού είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές των πόρων. Ο ρυθμός συγκρούσεων του συστατικού με τα τοιχώματα των πόρων σπάνια συσχετίζεται με τον ρυθμό σύγκρουσης συστατικού – μορίων διαλύτη. Ο μηχανισμός του φαινομένου θεωρείται ότι είναι συνδυασμός διάχυσης μάζας και επιφανειακής διάχυσης και διαφέρει πολλές φορές από υλικό σε υλικό. Το φαινόμενο εκφράζεται ποσοτικά με τον νόμο του Fick, αν ληφθεί υπ' όψιν ότι γίνεται διάχυση μάζας. Δηλαδή, ο ρυθμός διάχυσης του συστατικού διαμέσου του διαλύματος που υπάρχει στους μακροπόρους θεωρείται ίδιος με τον ρυθμό διάχυσης του στον συμπαγή όγκο της υγρής φάσης. β) Διάχυση διαμέσου μικροπόρων. Στη περίπτωση αυτή το μέγεθος των πόρων είναι της τάξης των μοριακών διαστάσεων. Αποτέλεσμα είναι, ότι το στάδιο αυτό επιβαρύνει την όλη ταχύτητα της προσρόφησης. Ο μηχανισμός θεωρείται ότι είναι συνδυασμός επιφανειακής διάχυσης και ενεργοποιημένης διάχυσης. Δηλαδή σε αυτούς τους πόρους, ο ρυθμός των συγκρούσεων του συστατικού με τα τοιχώματα είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον ρυθμό σύγκρουσης του συστατικού με τα μόρια του διαλύτη (επιφανειακή διάχυση). Επίσης σε ορισμένους πόρους με αυξημένη επιφανειακή ενέργεια, π.χ. σχισμές, παρουσιάζονται ιδιότητες μοριακού κοσκίνου (ενεργοποιημένη διάχυση). Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας και άρα η πρόοδος της προσρόφησης κατά την διάχυση διαμέσου μικροπόρων μειώνεται, όταν ελαττώνεται το μέγεθος των πόρων. Το φαινόμενο εκφράζεται ποσοτικά με τις σχέσεις που αντιστοιχούν στη διάχυση Knudsen, όπως αυτή ισχύει για τη διάχυση αερίων.

iii) Το προσροφούμενο συστατικό προσροφάται.

Γίνεται όταν αυτό αναπτύσει με τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας σταθερές δυνάμεις. Αυτό σημαίνει: α) ότι το υγρό συστατικό διαβρέχει την επιφάνεια, δηλαδή εκτοπίζει τα μόρια του διαλύτη από την επιφάνεια. β) Εάν υπάρχουν οι κατάλληλες προϋποθέσεις, τότε γίνεται χημορρόφηση.

## 5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης (phenol-formaldehyde resins) είναι τα πρώτα θερμοσκληρυνόμενα βιομηχανικά συνθετικά πολυμερή και αναπτύχθηκαν στην αρχή του εικοστού αιώνα από τον Baekeland με την εμπορική ονομασία 'βακελίτης'. Είναι προϊόντα σταδιακού πολυμερισμού από διάφορους συνδυασμούς μεταξύ φαινόλων και αλδευδών με κυριότερο τη φαινόλη – φορμαλδεΐδη. Έχουν παρουσιάσει ευρέως εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές και εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους και της δομικής τους ακεραιότητας χρησιμοποιούνται ως πολυμερή υψηλών θερμοκρασιών. Στις μέρες μας οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως, ιδιαίτερα ως μονωτικά υλικά, ως επικαλυπτικά, για την παραγωγή χυτών αντικειμένων, την παρασκευή συγκολλητικών ουσιών και βερνικιών, καθώς επίσης στη βιομηχανία παραγωγής ξυλείας και στην παραγωγή σύνθετων υλικών.

Η αντίδραση πολυμερισμού της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη διεξάγεται καταλυτικά, δίνοντας ρητίνες τύπου ρεζόλης ή νεολάκης (resole or novolac) αντίστοιχα. Η σκλήρυνση της νεολάκης με ταυτόχρονη μορφοποίηση, γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με την χρησιμοποίηση της εξαμεθυλενοτετραμίνης (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (hexa), η οποία παίζει το ρόλο του σκληρυντή, επηρεαζόμενη από τα πληρωτικά ή ίνες που προστίθενται πολλές φορές για τη δημιουργία του σύνθετου πολυμερούς υλικού.

Το ξύλο από την άλλη πλευρά, είναι ανομοιόμορφο υλικό τόσο από άποψη δομής και φυσικών ιδιοτήτων, όσο και από άποψη χημικής σύστασης και χημικής συμπεριφοράς. Ο ξύλινος ιστός αποτελείται από πολλές χημικές ενώσεις που είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένες στην μάζα του ως αποτέλεσμα των βιολογικών διεργασιών που γίνονται κατά τον σχηματισμό του. Το μεγαλύτερο μέρος της ξύλινης μάζας αποτελείται από πολυμερείς ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που διεισδύουν η μια μέσα στην άλλη και πλέκονται έτσι ώστε το ξύλο να περιγράφεται ως ένα ανομοιογενές και πολύπλοκο πολυμερές σύστημα.

Η φυτική ύλη αποτελείται κυρίως από τρία είδη συστατικών (δομικά συστατικά του ξύλου), κάθε μία από τις οποίες αποτελείται από συστατικά με παραπλήσια χημική σύσταση. Οι τρεις αυτές ομάδες είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης, που προέρχεται από μονάδες γλυκόζης, και είναι ισομερής με το άμυλο. Συγκεκριμένα η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού. Ο όρος α-κυτταρίνη εκφράζει την καθαρή κυτταρίνη, σε αντίθεση με τις β και γ-κυτταρίνη, οι οποίες μαζί συνιστούν την ημικυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη είναι γραμμικό διακλαδούμενο πολυμερές που προκύπτει από ανυδρίτες διαφόρων σακχάρων, καθώς και από ανυδρίτες ουρονικών οξέων. Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο-σύνθετο, μεγάλου μοριακού βάρους (103-104), άμορφο τρισδιάστατο πολυμερές, το οποίο δύσκολα απομονώνεται χωρίς να υποστεί χημικό μετασχηματισμό. Η ακριβής δομή της φυσικής λιγνίνης δεν είναι ακόμη γνωστή. Ωστόσο μπορούμε να πούμε ότι η λιγνίνη ανήκει σε κατηγορία ενώσεων εντελώς

διαφορετική από της κυτταρίνης και άλλων πολυσακχαριτών υδατανθράκων.

Ο ελαιοπυρήνας, παράγεται από τη βιομηχανική επεξεργασία του ελαιοκάρπου καθώς και των άλλων ελαιούχων σπόρων. Η λαμβανόμενη από την επεξεργασία του ελαιοκάρπου ποσότητα ελαιοπλακούντα (ελαιοπυρήνας) ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 40 %. Οι ελαιοπλακούντες χρησιμοποιούνται κυρίως για την αφαίρεση του ελαίου με εκχύλιση οπότε η εναπομένουσα μάζα αξιοποιείται ως λίπασμα ή ως καύσιμη ύλη. Ως ζωοτροφή έχει πολύ μικρή θρεπτική αξία. Ως καύσιμη ύλη όμως, αποδίδει 4500-5500 θερμίδες. Από αποξηραμένο ελαιοπλακούντα μπορεί να εξαχθεί με κατάλληλη απόσταξη, 6-7 % φουρφουρόλη η οποία αποτελεί αξιόλογο βιομηχανικό προϊόν.

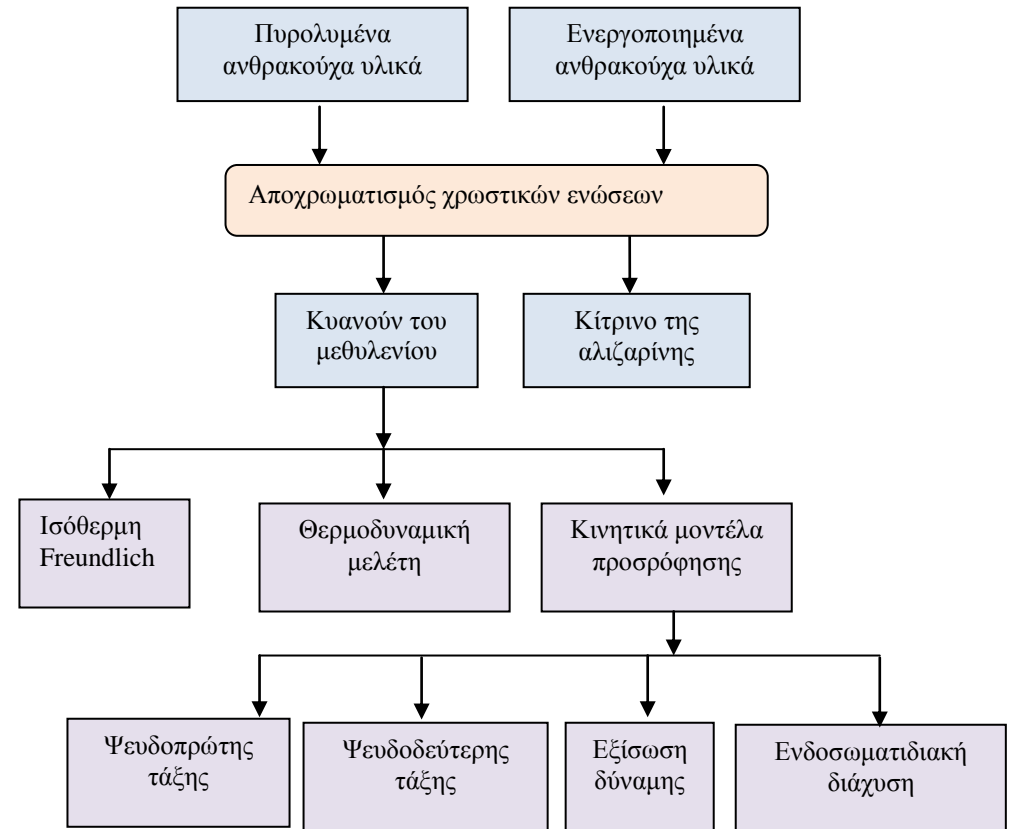
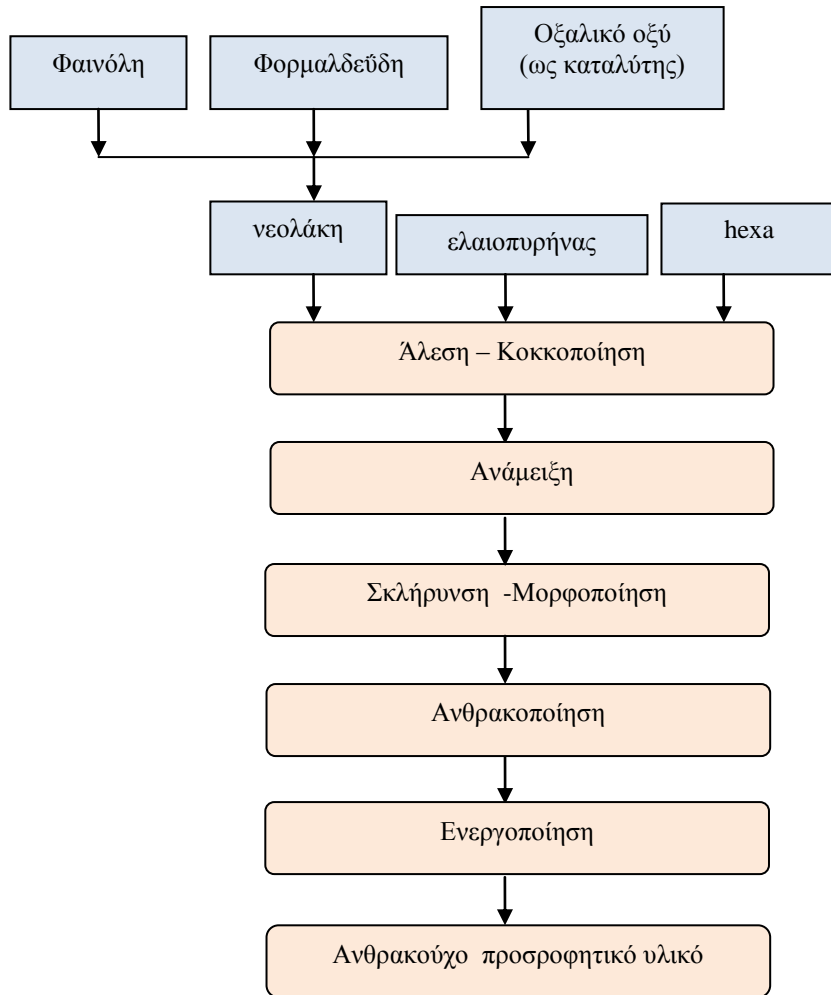
Με το συνδυασμό των παραπάνω πρώτων υλών δηλαδή της νεολάκης και του γεωργικού παραπροϊόντος ελαιοπυρήνα, επιδιώκει κανείς την ανάπτυξη και παραγωγή ανθρακούχων προσροφητικών μέσων, δηλαδή ουσιών υψηλού πορώδους, που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και οι οποίες με βάση τις ιδιότητες της επιφάνειας τους προσροφούν κατά προτίμηση οργανικές ουσίες και άλλες μη πολικές ουσίες από την αέρια ή την υγρή φάση.

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που προηγήθηκε τα ανθρακούχα προσροφητικά μέσα αποτελούν μία σημαντική κατηγορία των πολυμερών ανθράκων με ευρεία τεχνολογική εφαρμογή. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό του νερού, στον καθαρισμό του αέρα, καθώς επίσης για διαχωρισμό και εκλεκτική προσρόφηση αερίων, για την ανάκτηση πτητικών υγρών (π.χ. διαλυτών) στη φαρμακευτική, καθώς και στη χρωματογραφία.

Με βάση όλα τα παραπάνω, η παρούσα εργασία αποσκοπεί στην παρασκευή ανθρακούχων προσροφητικών στερεών καθώς και στην αξιοποίηση εγχώριου γεωργικού παραπροϊόντος ελαιοπυρήνα. Η μεθοδολογία που ακολουθείται έχει ως ακολούθως. Αρχικά γίνεται η κατάλληλη προκατεργασία της νεολάκης και του γεωργικού παραπροϊόντος, ενώ ακολουθεί η σκλήρυνση και μορφοποίηση του μίγματος νεολάκης – ελαιοπυρήνα αναλογίας 60/40 (w/w). Τα σκληρυμένα δοκίμια υπόκεινται σε ανθρακοποίηση και στη συνέχεια σε ενεργοποίηση. Η ανθρακοποίηση των δοκιμίων μορφής κυλινδρικών πραγματοποιείται μέσα σε σωληνωτό, οριζόντιο φούρνο, υπό ροή αζώτου (απουσία αέρα / οξυγόνου), ενώ η θέρμανση του φούρνου γίνεται μέσω ρυθμιστή. Η ενεργοποίηση των ήδη ανθρακοποιημένων δοκιμίων πραγματοποιείται μέσα σε κεκλιμένο, σωληνωτό φούρνο συνεχούς έργου με δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας, του χρόνου παραμονής του υλικού στο φούρνο και της ροής του αερίου ενεργοποίησης. Σε όλα τα δοκίμια υπολογίζεται η απώλεια βάρους, η συρρίκνωση και η μείωση του μήκους των υλικών κατά την ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Τα υλικά που παράγονται, χαρακτηρίζονται κατά κύριο λόγο βάσει της προσροφητικής τους ικανότητας από την υγρή φάση με αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου και κίτρινου της αλιζαρίνης. Οι παραπάνω αποχρωματισμοί μελετώνται για διάφορες συγκεντρώσεις προσροφητικού (5/1 mg/ml, 10/1 mg/ml, 20/1 mg/ml προσροφητικού / διαλύματος) σε διαφορετικές θερμοκρασίες 20, 40 και 50 °C. Προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά

μεγέθη της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ) και μελετάται η κινητική της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό με βάση το Νόμο του Fick και σύμφωνα με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, εξίσωση δύναμης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων και διατυπώνονται τα γενικά συμπεράσματα.

## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ



## **Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ**

### **6.1. Πρώτες ύλες και επεξεργασία τους**

Για την παραγωγή ανθρακούχων προσροφητικών μέσων χρησιμοποιήθηκε μίγμα ρητίνης με γεωργικό παραπροϊόν, σε καθορισμένη αναλογία. Το ομογενές μίγμα, μετά τη μορφοποίηση του με τη προσθήκη κατάλληλου σκληρυντή, θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου, οπότε μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα.

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η νεολάκη, η οποία παρασκευάζεται από την αντίδραση φαινόλης – φορμαλδεΰδης σε όξινο περιβάλλον.

Ως σκληρυντής χρησιμοποιήθηκε η εξαμεθυλοτετραμίνη (Hexa) σε αναλογία νεολάκη / Hexa : 7/2 (w/w).

Το γεωργικό παραπροϊόν που χρησιμοποιήθηκε ήταν λειοτριβιμένος ελαιοπυρήνας με διάμετρο κόκκων μικρότερη των 300 nm.

Η νεολάκη και η Hexa χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης αφού πρώτα είχαν λειοτριβηθεί σε ιγδίο και πέρασαν από κόσκινο ώστε να χρησιμοποιηθούν κόκκοι διαμέτρου μικρότερης των 300 nm.

Ο ελαιοπυρήνας και η νεολάκη αναμείχθηκαν σε αναλογία βιομάζα / νεολάκη : 60 / 40 (w/w).

### **6.2. Σκλήρυνση και μορφοποίηση δοκιμίων**

Για την παρασκευή και την μορφοποίηση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε μεταλλική μήτρα σχήματος τετραγώνου, πλευράς 25 cm. Περιέχει 400 θέσεις σχήματος κυλίνδρου, ύψους 10 mm και διαμέτρου 6 mm. Τοποθετήθηκε το μίγμα στη μήτρα αφού πρώτα είχε ομογενοποιηθεί πλήρως. Εν συνεχεία, το μεταλλικό καλούπι τοποθετήθηκε στο φούρνο, σε σταθερή θερμοκρασία 170 °C για 30 min, ώστε τα δοκίμια να σκληρυνθούν και να μορφοποιηθούν. Κατόπιν τα σκληρυμένα και μορφοποιημένα δοκίμια, αφού εξάχθηκαν από το καλούπι, αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου, και φυλάχθηκαν για περαιτέρω επεξεργασία.

### **6.3. Ανθρακοποίηση σύνθετων πολυμερών υλικών**

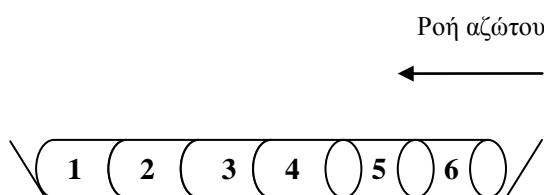
#### **6.3.1. Διάταξη ανθρακοποίησης**

Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δοκιμίων είναι ένας σωληνωτός οριζόντιος φούρνος. Ο φούρνος αποτελείται από κεραμικό σωλήνα μήκους 80 cm, εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου 28 και 22 mm αντίστοιχα, ο οποίος ήταν τοποθετημένος κατά μήκος του οριζόντιου άξονα του φούρνου. Η διάταξη περιλαμβάνει σύστημα παρακολούθησης και καταγραφής της θερμοκρασίας,

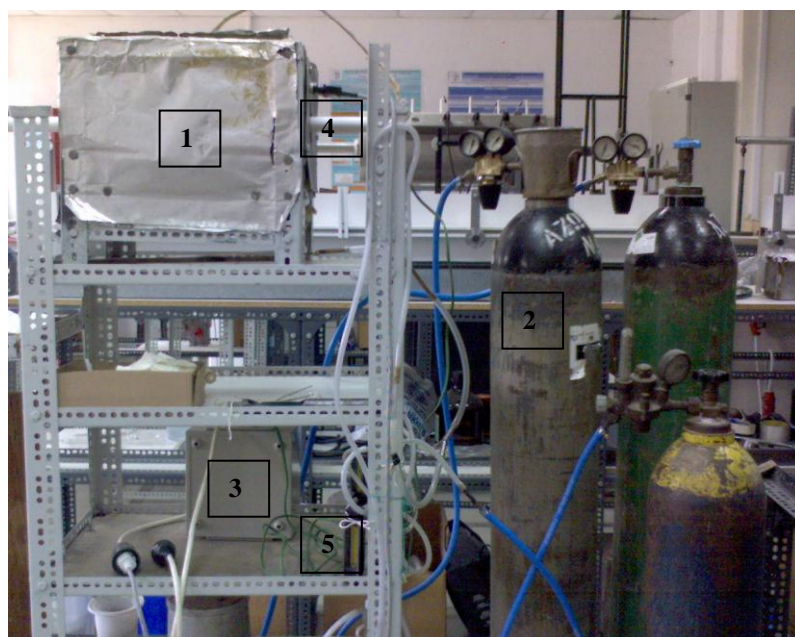


μέσω ενός θερμοστοιχείου (NiCr-Ni). Το θερμοστοιχείο προσαρμόζεται εντός προστατευτικού κεραμικού σωλήνα στην είσοδο του φούρνου, προς αποφυγή τυχόν επαφών με το υλικό και συνδέεται με καταγραφέα θερμοκρασίας (πολύμετρο), για την ένδειξη της θερμοκρασίας στη θέση του υλικού. Χρησιμοποιείται ένα δεύτερο θερμοστοιχείο, που είναι συνδεδεμένο με ρυθμιστή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, το οποίο εισέρχεται από το πάνω μέρος του φούρνου, για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του φούρνου. Ακόμα η διάταξη περιλαμβάνει κατάλληλη συνδεσμολογία διοχέτευσης αδρανούς αερίου N<sub>2</sub>, με ζεύγος πλυντρίδων, όπου περιέχεται αλκαλικό διάλυμα πυρογαλλόλης για τη δέσμευση ιχνών οξυγόνου που ενδεχομένως υπάρχουν στο ρεύμα αζώτου.

Στην έξοδο του φούρνου υπάρχει μια τρίοδος, ώστε να αποβάλλει τα αέρια της πυρόλυσης από το εσωτερικό του φούρνου στο περιβάλλον μέσω συστήματος απομάκρυνσης των απαερίων. Τέλος, για την τοποθέτηση των δοκιμίων στο εσωτερικό του φούρνου χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος στενόμακρος κεραμικός υποδοχέας (Σχ. 6.1). Όλη η διάταξη είναι πλήρως στεγανοποιημένη. Η προαναφερθείσα διάταξη απεικονίζεται στην παρακάτω φωτογραφία.



**Σχήμα 6.1.** Αρίθμηση των θέσεων μέσα στο βαρκάκι με βάση τη ροή αζώτου



- 1: Φούρνος ανθρακοποίησης
- 2: Φιάλη αζώτου
- 3: Ρυθμιστής ρεύματος
- 4: Κεραμικός σωλήνας
- 5: Πλυντρίδα

**Εικόνα 6.1.** Διάταξη φούρνου ανθρακοποίησης

### 6.3.2. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει δύο στάδια: την προετοιμασία του φούρνου ανθρακοποίησης και την διεξαγωγή του πειράματος. Πριν την λειτουργία του φούρνου ανθρακοποίησης τα σκληρυμένα δοκίμια ζυγίζονταν στον αναλυτικό ζυγό και μετρήθηκε το ακριβές μήκος καθώς και η διάμετρος, με τη βοήθεια ενός παχύμετρου. Εν συνεχεία, τοποθετήθηκαν στη κεραμική λέμβο εν σειρά και ακολούθως στο κέντρο του σωληνωτού φούρνου. Η λέμβος έχει μέγιστη χωρητικότητα 6 δοκιμίων. Έπειτα ο φούρνος στεγανοποιείται και αρχίζει η ροή αέριου αζώτου μέσα από αυτόν για 10 min ώστε να απομακρυνθεί κάθε ποσότητα αέρα από το εσωτερικό του. Ακολουθεί η ρύθμιση του φούρνου ακολουθώντας συγκεκριμένο προφίλ θερμοκρασίας κατά το οποίο, αυξάνεται η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κατά 10 °C / min, έως τους 1000 °C, που είναι και η θερμοκρασία ανθρακοποίησης. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 1000 °C, παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για 30 min που είναι ο χρόνος ανθρακοποίησης, ενώ μετά το πέρας των 30 min, διακοπτόταν η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και ο κεραμικός σωλήνας συρόταν προς την έξοδο του φούρνου (χωρίς να εξέλθει τελείως από αυτόν) και αφηνόταν να ψυχθεί. Η παροχή του αζώτου συνεχιζόταν μέχρι να πέσει η θερμοκρασία του φούρνου στους ~60 °C. Την επόμενη μέρα συλλέγονταν τα ανθρακοποιημένα πλέον δοκίμια και μετρούταν εκ νέου το βάρος, το μήκος και η διάμετρος έκαστου.

### Απώλεια βάρους

Για τον χαρακτηρισμό του τελικού προϊόντος της ανθρακοποίησης γίνεται προσδιορισμός της απώλειας βάρους των υλικών. Η απώλεια βάρους αποτελεί σε κάθε περίπτωση τη μέση τιμή των μετρήσεων κάθε πυρόλυσης και είναι εκφρασμένη ως % μεταβολή. Για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\% \text{ απώλεια βάρους} = (\Delta W / W_0) * 100$$

Όπου:

$W_0$  και  $W$  το αρχικό και τελικό βάρος του δείγματος

Η απώλεια βάρους του ανθρακοποιημένου υλικού, υπολογίστηκε ως προς το σκληρυμένο υλικό.

### Συρρίκνωση

Για τον υπολογισμό της συρρίκνωσης των ανθρακούχων προσροφητικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις:

- Για το μήκος L του δοκιμίου:

$$\% \text{ συρρίκνωση} = [(L_0 - L)/L_0] * 100 = (\Delta L / L_0) * 100$$

Όπου:

$L_0$  και L το αρχικό και τελικό μήκος του δοκιμίου

- Για τη διάμετρο D του δοκιμίου:

$$\% \text{ μείωση πάχους} = [(D_0 - D)/D_0] * 100 = (\Delta D / D_0) * 100$$

Όπου:

$D_0$  και D η αρχική και τελική διάμετρος του δοκιμίου

Η συρρίκνωση του ανθρακοποιημένου υλικού υπολογίστηκε ως προς το σκληρυμένο υλικό.

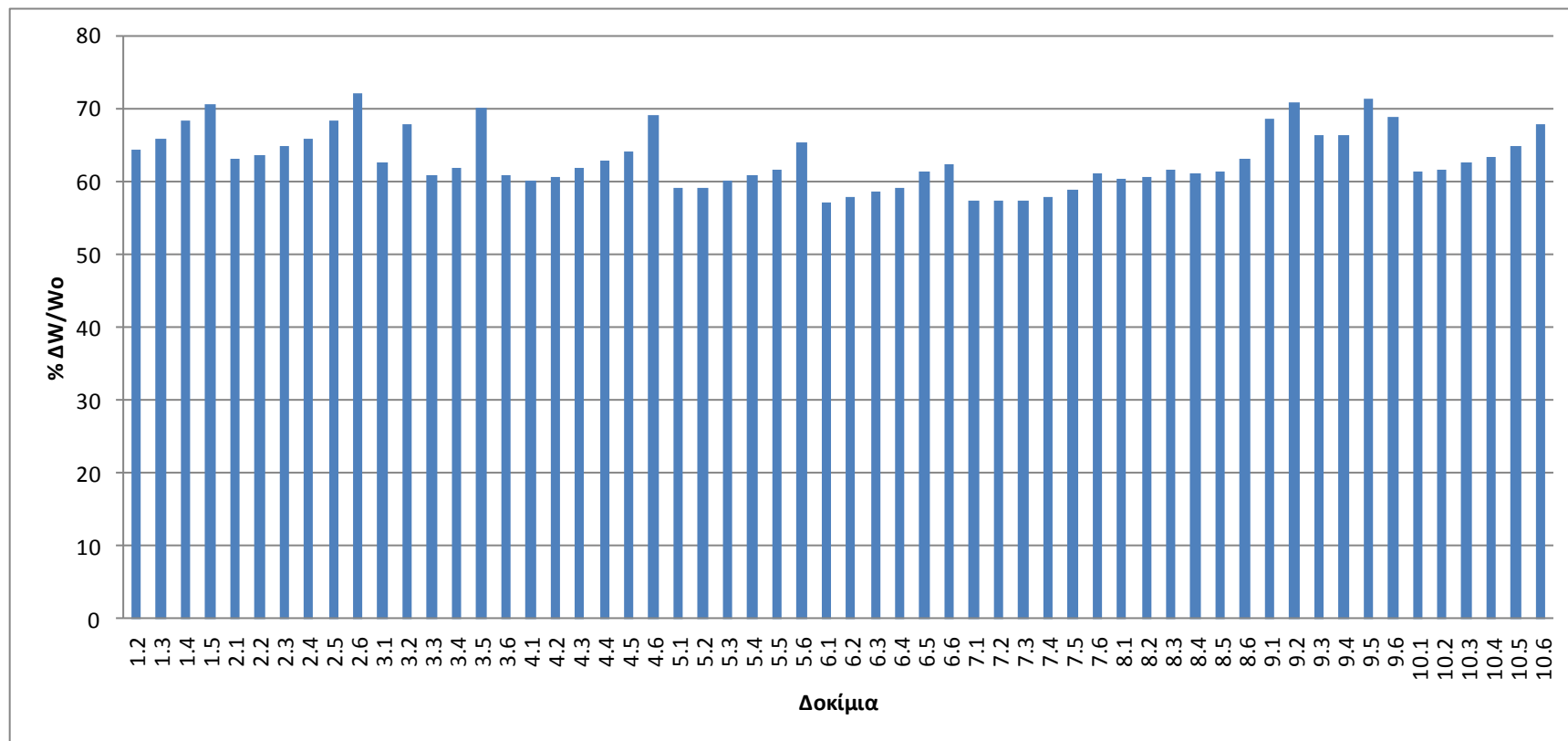
### **6.3.3. Αποτελέσματα απώλειας βάρους και συρρίκνωσης δοκιμίων και συζήτηση αποτελεσμάτων**

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της απώλειας βάρους και της συρρίκνωσης (μήκους, διαμέτρου) των δοκιμίων μετά την ανθρακοποίηση ανά πυρόλυση και θέση. Κάθε δοκίμιο παριστάνεται από έναν χαρακτηριστικό κωδικό ο οποίος αποτελείται από δύο αριθμούς: A.B

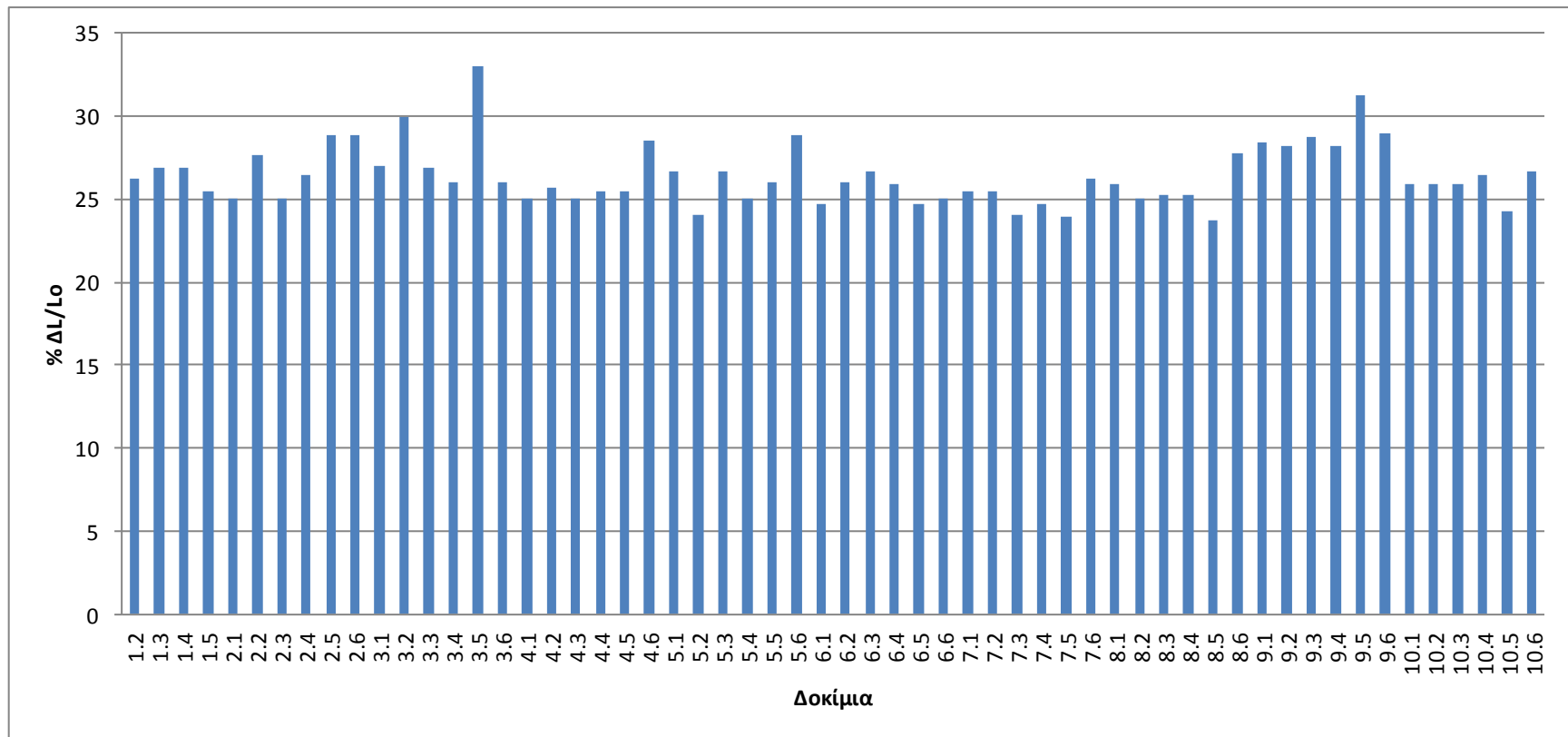
Όπου A: αύξοντας αριθμός ανθρακοποίησης και

B: η θέση του δοκιμίου μέσα στην λέμβο.

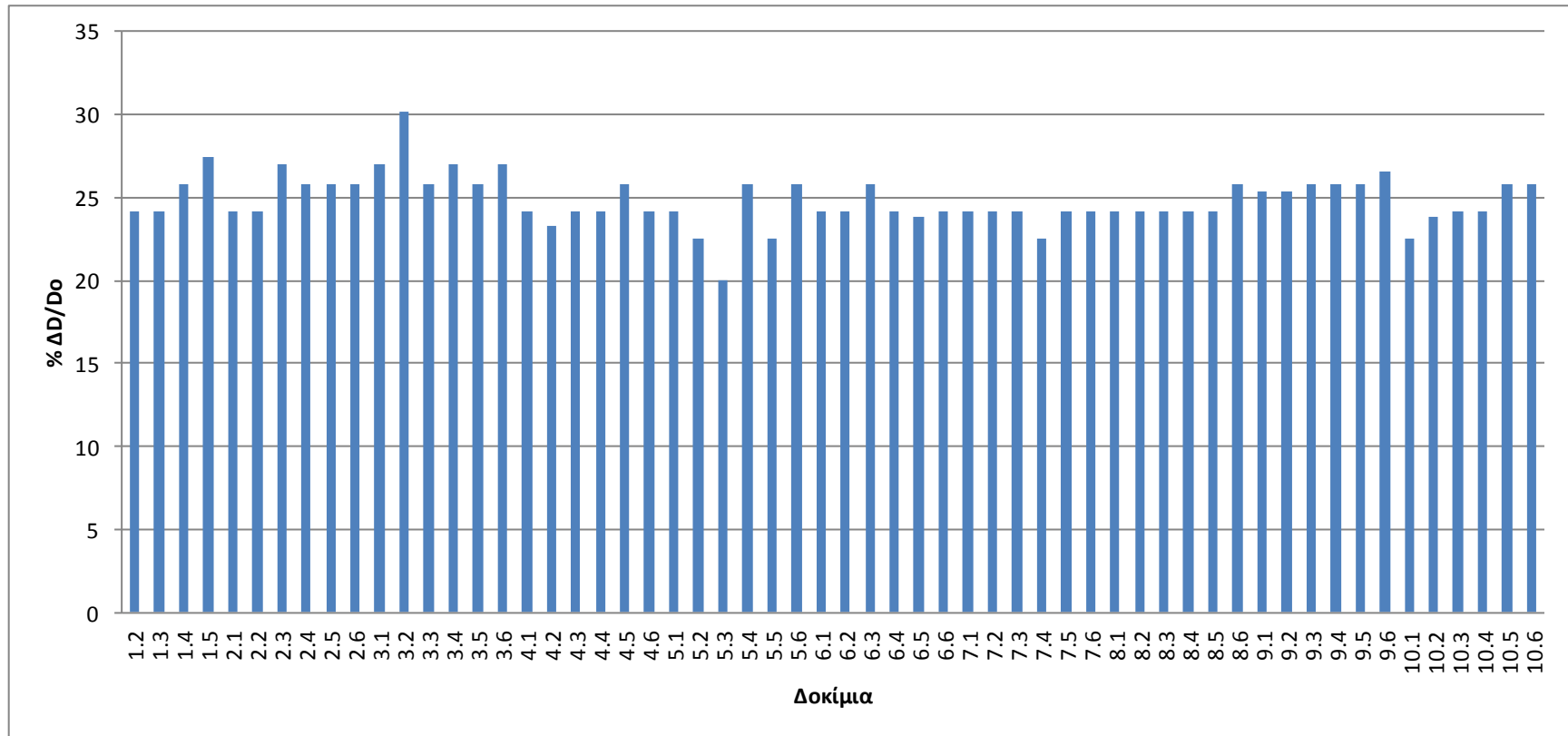
Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται μια περιοδικότητα στις τιμές της απώλειας βάρους ανά πυρόλυση η οποία δείχνει τη τάση των δοκιμίων στη θέση 1 να παρουσιάζουν τις μικρότερες απώλειες βάρους και να τις ακολουθούν διαδοχικά με περαιτέρω αύξηση τα δοκίμια των θέσεων 2, 3, 4 και 5 με τα δοκίμια στη θέση 6 να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες απώλειες βάρους. Στα Σχήματα 6.3 και 6.4 που αποδίδουν την συρρίκνωση των δοκιμίων όσον αφορά το μήκος και τη διάμετρο τους αντίστοιχα, δεν είναι εμφανής μια αντίστοιχη περιοδικότητα.



**Σχήμα 6.2.** Απώλεια βάρους δοκιμίων πριν και μετά την ανθρακοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου  $\Delta W = W_0 - W$  και  $W_0$  (g),  $W$  (g) το βάρος του δοκιμίου πριν και μετά την ανθρακοποίηση.



**Σχήμα 6.3.** Απώλεια μήκους δοκιμίων πριν και μετά την ανθρακοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου  $\Delta L = L_0 - L$ , όπου  $L_0$  (cm) και  $L$  (cm) το αρχικό και τελικό μήκος του δοκιμίου.



**Σχήμα 6.4.** Συρρίκνωση διαμέτρου δοκιμίων πριν και μετά την ανθρακοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου  $\Delta D = D_0 - D$ , όπου  $D_0$  (mm) και  $D$  (mm) η αρχική και τελική διάμετρος του δοκιμίου.

### 6.3.4. Στατιστική επεξεργασία μετρήσεων απώλειας βάρους

Κάθε μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους χαρακτηρίζεται από μία αβεβαιότητα που ονομάζουμε **σφάλμα**, το οποίο αναγράφεται με τη μορφή

$$\text{Τιμή} \pm \text{αβεβαιότητα}$$

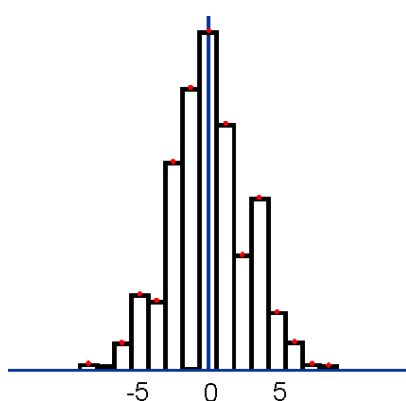
Με τον όρο σφάλμα δεν εννοούμε την απόκλιση της μέτρησής μας από την θεωρητικά αποδεκτή τιμή ούτε το πειραματικό λάθος. Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην ακρίβεια της μέτρησης δηλαδή στην αβεβαιότητα των μετρήσεων την οποία εισάγουν

- τα όργανα μέτρησης
- η πειραματική διαδικασία και οι συνθήκες του πειράματος

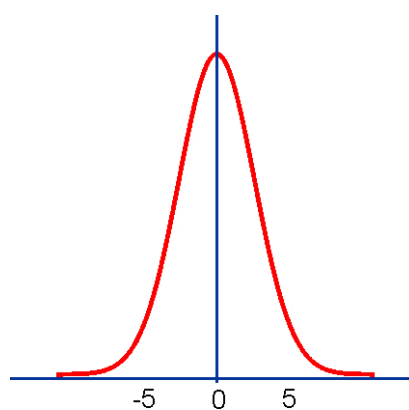
Επειδή κατά την πειραματική διαδικασία υπάρχουν παράγοντες που υπεισέρχονται που δεν τους γνωρίζουμε ή δεν μπορούμε να τους λάβουμε υπόψιν (π.χ μεταβολή του  $g$ , της θερμοκρασίας) δεν μπορούμε πάντα να διορθώσουμε όλα τα σφάλματα. Ακόμα κι αν επαναλάβουμε τις μετρήσεις ενός μεγέθους, τα σφάλματα δεν μπορούν να εξαλειφθούν, μπορούμε όμως να οδηγηθούμε σε μία κατανομή των μετρούμενων τιμών που μπορεί να αναλυθεί συστηματικά με τη στατιστική.

Από την άλλη είναι εμφανές ότι τα σφάλματα πρέπει να υπολογίζονται ώστε να οδηγηθούμε σε ορθά συμπεράσματα.

Σύμφωνα με τη στατιστική θεωρία εάν ένα φαινόμενο είναι πράγματι τυχαίο τότε η οριακή κατανομή που θα προκύψει (μετά από άπειρες προσπάθειες) θα είναι μια κανονική κατανομή ή κατανομή Gauss. Η κατανομή Gauss είναι ίσως η πιο κοινή κατανομή στη θεωρία των πιθανοτήτων δηλαδή εάν επαναλάβουμε ένα πείραμα (π.χ ρίχνοντας ένα βέλος να πετύχουμε το 0), το αποτέλεσμα που παίρνουμε για π.χ 100 προσπάθειες φαίνεται στο σχήμα 6.5 ενώ για άπειρες στο σχήμα 6.6 και περιγράφεται μαθηματικά από την καμπύλη.



Σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.6.

Η από τη σχέση:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

που εκφράζει την πιθανότητα να συμβεί το αποτέλεσμα  $x$  όπου  $x_0$  είναι η πιο πιθανή τιμή και  $\sigma$  η τυπική απόκλιση (βλ. παρακάτω) που καθορίζει το εύρος της κατανομής [55]. Αυτήν την κατανομή ακολουθούν τα τυχαία σφάλματα και για αυτό με προσέγγιση της κατανομής των μετρήσεων με κατανομή Gauss, η τυπική απόκλιση αποτελεί τον τρόπο που εκφράζεται το **σφάλμα**.

### ➤ Μέση τιμή και σφάλμα

Επειδή σε πολλές περιπτώσεις, όταν μετρούμε πολλές φορές, στις ίδιες συνθήκες την ίδια ποσότητα βρίσκουμε διαφορετικά αποτελέσματα, βρίσκουμε τη **μέση τιμή** και το **απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής** (ή **τυπική απόκλιση της μέσης τιμής**). Εάν σε ένα πείραμα η μέτρηση του μεγέθους  $x$  επαναληφθεί  $N$  φορές, και οι μετρούμενες τιμές είναι  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ , τότε ως πραγματική θεωρούμε την μέση τιμή

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_k + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{k=1}^N x_k}{N}$$

Εάν τα σφάλματα των παραπάνω μετρήσεων είναι τυχαία θα διαφέρουν ως προς το πρόσημο και ως προς το μέγεθος. Έτσι στον υπολογισμό της μέσης τιμής κάποια από τα τυχαία σφάλματα αλληλοαναιρούνται στο άθροισμα. Η επανάληψη πολλών μετρήσεων είναι και ο καλύτερος τρόπος περιορισμού των τυχαίων σφαλμάτων. Επιπλέον μπορεί να υπολογιστεί η απόκλιση των μετρήσεων από τη μέση τιμή. Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει τη βεβαιότητα των  $N$  μετρήσεων μας για τη μέση τιμή του  $x$  δηλαδή γράφοντας  $\bar{x} \pm d\bar{x}$  όπου

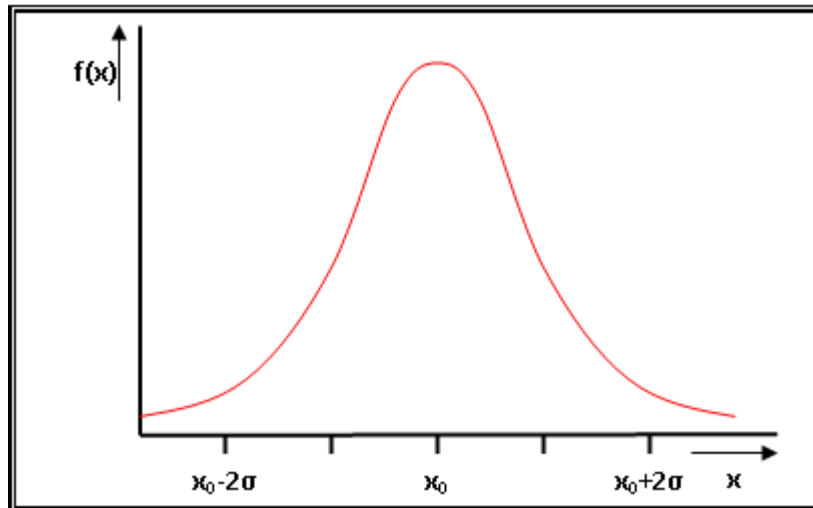
$$d\bar{x} = \sqrt{\frac{\sum_k (x_k - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$



➤ Τυπική απόκλιση

Η μέση τιμή είναι η πιο πιθανή τιμή μίας κατανομής Gauss. Η τυπική απόκλιση τότε εκφράζεται σε σχέση με τη μέση τιμή ως:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_k (x_k - \bar{x})^2}{N}}$$



Σχήμα 6.7. Κατανομή Gauss

Η ποσότητα  $\sigma^2$ , δηλαδή το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης, ονομάζεται **διασπορά**. Η πιο καλή εκτίμηση της αληθινής τυπικής απόκλισης είναι

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_k (x_k - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Ο λόγος που διαιρούμε με  $N$  για την εκτίμηση της μέσης τιμής και με  $N-1$  για την εκτίμηση της τυπικής απόκλισης από τη μέση τιμή είναι ο εξής: Για τον υπολογισμό της διασποράς δεν χρησιμοποιείται η αληθινή μέση τιμή του  $x$  αλλά η καλύτερη εκτίμηση της δηλαδή ο μέσος όρος των μετρήσεων. Έτσι η υπολογιζόμενη ποσότητα  $(x_k - \bar{x})^2$  είναι πάντα λίγο μικρότερη από την επιθυμητή  $(x_k - \bar{x}_{αληθ})^2$ . Στη θεωρία των πιθανοτήτων (χρησιμοποιώντας δηλαδή την υπόθεση ότι οι μετρήσεις ακολουθούν κατανομή Gauss) αποδεικνύεται ότι αυτή η υποτίμηση διορθώνεται χρησιμοποιώντας  $N-1$  αντί για  $N$  [55].

Εάν πραγματοποιηθεί άλλη μία μέτρηση του  $x$  τότε (ιδιότητα της κατανομής Gauss) αυτή θα είχε πιθανότητα περίπου 68% να βρίσκεται στο διάστημα  $\bar{x} \pm \sigma_x$ .

Ποιά είναι η πιθανότητα η μέση τιμή που υπολογίσαμε και η οποία βασίζεται σε μικρό αριθμό μετρήσεων να βρίσκεται κοντά στην αληθινή μέση τιμή που βασίζεται σε ένα μεγάλο (άπειρο) αριθμό μετρήσεων; Η απάντηση βρίσκεται στην ακόλουθη διαπίστωση: Ανάμεσα στις μετρήσεις πολλών παρατηρητών που καταλήγουν σε διαφορετική μέση τιμή και διαφορετική τυπική απόκλιση, υπάρχει μία πιο στενή διασπορά των μέσων τιμών σε σχέση με τη διασπορά των μεμονωμένων μετρήσεων. Δηλαδή, η τυπική απόκλιση των μέσων τιμών είναι μικρότερη από τις τυπικές αποκλίσεις των μεμονωμένων μετρήσεων. Αυτή η τυπική απόκλιση των μέσων τιμών δίνει την πιθανότητα του παραπάνω ερωτήματος και υπολογίζεται από τη θεωρία ως

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_R (x_R - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$

και ονομάζεται **τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής**. Άρα ενδιαφερόμαστε για το σφάλμα της μέσης τιμής, το οποίο είναι μικρότερο από  $\sigma_x$  εάν υπήρχαν πολλές μετρήσεις π.χ εάν υπάρχουν 20 μετρήσεις, το σφάλμα της μέσης τιμής θα είναι  $\sqrt{20} = 4.47$  φορές μικρότερο από το σφάλμα κάθε μέτρησης [55].

Το σφάλμα της μέσης τιμής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει τη βεβαιότητα των N μετρήσεων μας για τη μέση τιμή του x δηλαδή γράφοντας  $\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$

όπου  $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$ . σημαίνει ότι εάν επαναληφθούν οι N μετρήσεις του x θα υπάρχει

68% πιθανότητα η καινούρια μέση τιμή  $\bar{x}$  να βρίσκεται μέσα στο διάστημα  $\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$  (δηλαδή μεταξύ  $\bar{x} + \sigma_{\bar{x}}$  και  $\bar{x} - \sigma_{\bar{x}}$ ). Σημαίνει επίσης ότι υπάρχει 32% πιθανότητα να είναι έξω από αυτό το διάστημα. Δηλαδή στα 100 τέτοια πειράματα, κατά μέσο όρο τα 32 θα καταλήξουν σε μία τιμή έξω από τα τυπικά σφάλματα.

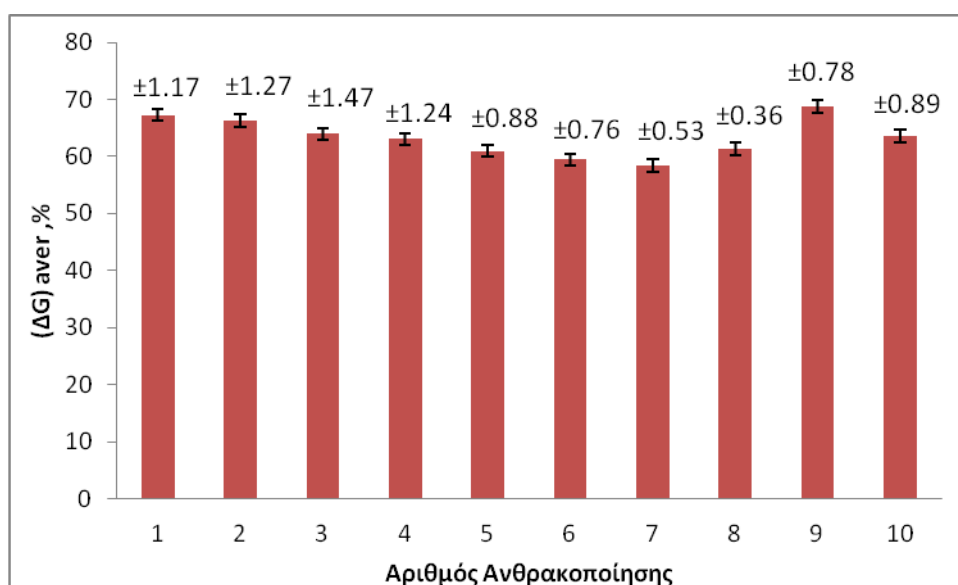
Για μια κατανομή Gauss υπάρχει περίπου 90% πιθανότητα η αληθινή τιμή να βρίσκεται στο διάστημα  $\bar{x} + 2\sigma_{\bar{x}}$  δηλαδή σε διάστημα διπλάσιο από το τυπικό σφάλμα και μόνο 0.3% να είναι έξω από το διάστημα  $\pm 3\sigma_{\bar{x}}$ .

Στο Σχήμα 6.8. παρουσιάζεται ο μέσος όρος της απώλειας βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) ανά ανθρακοποίηση καθώς και το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής. Η μεγαλύτερη απώλεια βάρους παρουσιάζεται στην 9<sup>η</sup> πυρόλυση (68,7 %) ενώ η μικρότερη παρουσιάζεται στην 7<sup>η</sup> πυρόλυση (58,3 %). Ο μέσος όρος της απώλειας βάρους υπολογίστηκε ίσος με 63,3 %. Σε ότι αφορά το τυπικό σφάλμα παρατηρείται ότι αυτό κυμαίνεται από  $\pm 0,36$  έως  $\pm 1,47$  %.

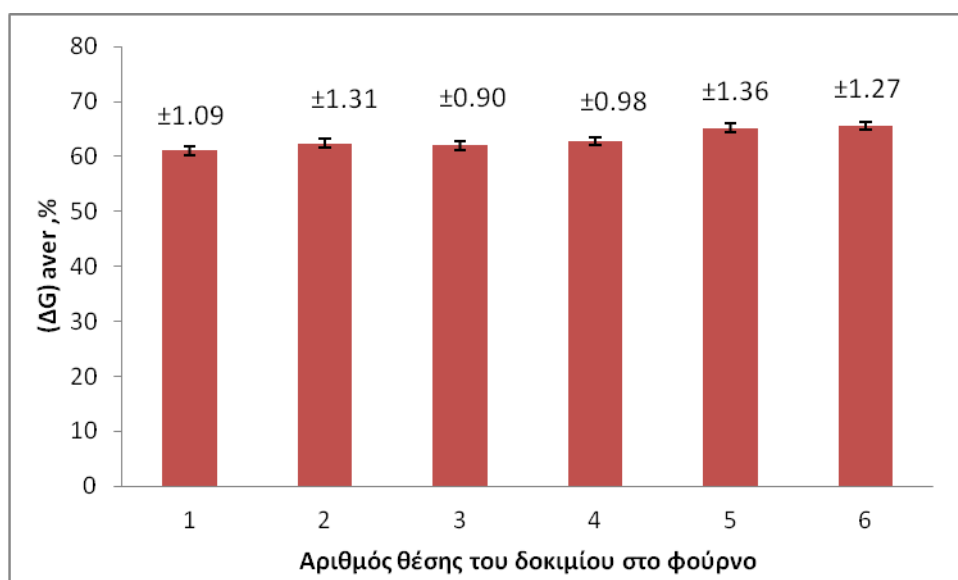
Στο Σχήμα 6.9. παρουσιάζεται ο μέσος όρος της απώλειας βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) ανά θέση των δοκιμίων μέσα στη λέμβο καθώς και το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής. Η μεγαλύτερη απώλεια βάρους παρουσιάζεται στην 6<sup>η</sup> θέση (65,6 %) ενώ η μικρότερη στην 1<sup>η</sup> θέση (61,1 %). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δοκίμια στη 6<sup>η</sup> θέση της λέμβου βρίσκονται πιο κοντά στο ρεύμα αζώτου. Ο μέσος όρος της

απώλειας βάρους ανά θέση υπολογίστηκε ίσος με 63,18 %. Το τυπικό σφάλμα κυμαίνεται από  $\pm 0,90$  έως  $\pm 1,36$  %.

Οι διαφορές στην απώλεια βάρους κατά την ανθρακοποίηση καθώς και μεταξύ των τιμών σφάλματος δεν είναι σημαντικές και οφείλονται κυρίως στο γεγονός ότι ο ρυθμός θέρμανσης αν και σταθερός είχε μικρές αποκλίσεις ανα πυρόλυση. Επίσης κατά την διάρκεια του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στην θερμοκρασία της ανθρακοποίησης (1000 °C) η θερμοκρασία δεν παρέμενε σταθερή αλλά είχε μικρές αυξομειώσεις οι οποίες διέφεραν ανα πυρόλυση. Τέλος οι απώλειες βάρους ανα θέση των δοκιμίων δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις.



**Σχήμα 6.8.** Μέσος όρος της απώλειας βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) ανά ανθρακοποίηση και παρουσίαση του τυπικού σφάλματος της μέσης τιμής.



**Σχήμα 6.9.** Μέσος όρος απώλειας βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) ανά θέση δοκιμίου μέσα στον φούρνο ανθρακοποίησης και παρουσίαση του τυπικού σφάλματος της μέσης τιμής.

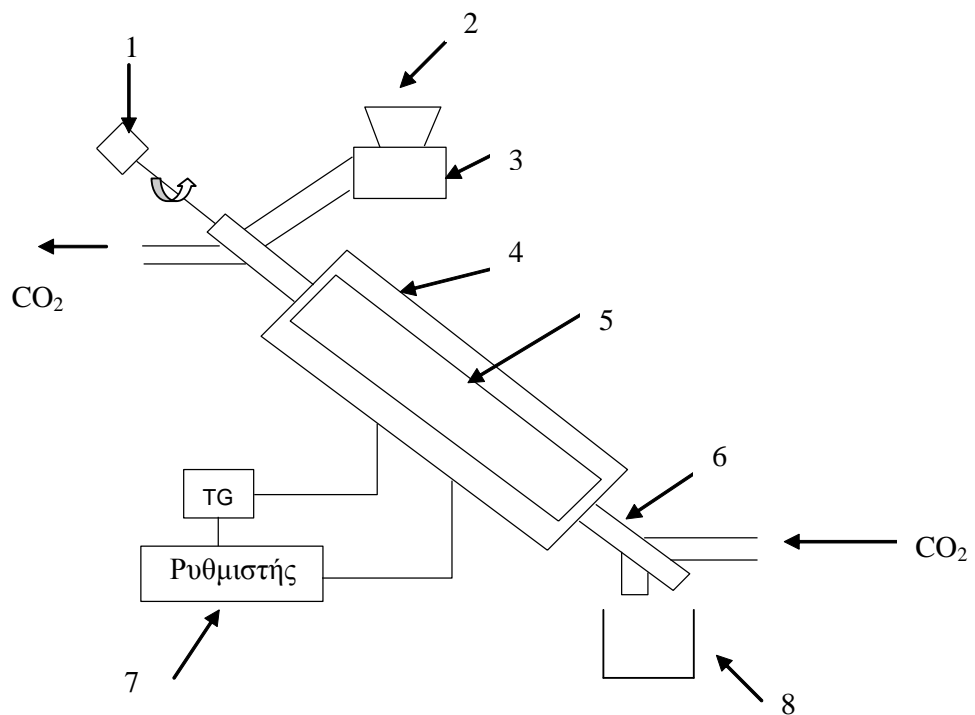
## 6.4.Ενεργοποίηση σύνθετων ανθρακούχων υλικών

### 6.4.1. Διάταξη ενεργοποίησης

Για την ενεργοποίηση του ανθρακοποιημένου υλικού χρησιμοποιήθηκε κεκλιμένος φούρνος (κλίση  $45^{\circ}$ ) συνεχούς έργου υψηλών θερμοκρασιών. Αυτός αποτελείται από κεραμικό σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 30 mm και πάχους 500 mm, ο οποίος έχει περιτυλιχθεί με ηλεκτρική αντίσταση. Ο κεραμικός σωλήνας με την αντίσταση βρίσκονται εντός μεταλλικού κυλινδρικού σώματος διαμέτρου 150 mm και μήκους 500 mm, το οποίο έχει πληρωθεί με κατάλληλο μονωτικό υλικό. Η επιθυμητή θερμοκρασία εντός του φούρνου επιτυγχάνεται με σύστημα ρύθμισης κατάλληλο για το εύρος θερμοκρασιών όπου γίνεται η ενεργοποίηση ( $900-1000^{\circ}\text{C}$ ). Διαμέσου του κεραμικού σωλήνα διέρχεται ανοξειδωτος μεταλλικός σωλήνας τύπου 310S πυρίμαχος, διαμέτρου 25 mm και μήκους 1000 mm (εκτείνεται εκατέρωθεν του κεραμικού σωλήνα), εντός του οποίου διέρχεται το υλικό για να ενεργοποιηθεί.

Στο εσωτερικό του μεταλλικού σωλήνα περιστρέφεται κατάλληλα διαμορφωμένος άξονας με πτερύγια που ομοιάζει με κοχλία. Η περιστροφή γίνεται από κινητήρα μεταβλητών στροφών που εξασφαλίζει τη ρύθμιση του χρόνου παραμονής του υλικού εντός του φούρνου. Η διοχέτευση του αερίου μέσου ενεργοποίησης ( $\text{CO}_2$ ) μπορεί να γίνει και από τα δύο άκρα του μεταλλικού σωλήνα (καθ'ομορροή ή κατ'αντιροή με το υλικό). Στην προκειμένη περίπτωση η διοχέτευση του διοξειδίου του άνθρακα γινόταν κατ'αντιροή με το υλικό. Η τροφοδοσία του υλικού γίνεται με ειδικό σύστημα που προσαρμόζεται στο άνω μέρος του μεταλλικού σωλήνα. Το σύστημα αυτό αποτελείται από δονούμενο υποδοχέα και προωθητικό κοχλία

Ολόκληρη η διάταξη βρίσκεται υπό κλίση. Τόσο το σώμα του φούρνου όσο και ο μεταλλικός σωλήνας είναι προσαρμοσμένοι με περιστρεφόμενες αρθρώσεις σε μεταλλική βάση. Κατ' αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η μεταβολή της κλίσης της διάταξης. Η ενεργοποίηση γίνεται με συνεχή τρόπο. Επιλέγοντας την κλίση της διάταξης αλλά και μεταβάλλοντας το ρυθμό περιστροφής του άξονα-κοχλία εντός του μεταλλικού σωλήνα ρυθμίζεται ο χρόνος παραμονής του υλικού εντός του φούρνου. Επίσης, μπορούν να μεταβληθούν τόσο η θερμοκρασία του φούρνου όσο και η παροχή του μέσου ενεργοποίησης.



- 1: Κινητήρας μεταβλητών στροφών
- 2: Δονούμενος υποδοχέας υλικού
- 3: Σύστημα τροφοδοσίας υλικού
- 4: Φούρνος
- 5: Κεραμικός σωλήνας
- 6: Εσωτερικός μεταλλικός σωλήνας
- 7: Ρυθμιστής
- 8: Δοχείο παραλαβής ενεργοποιημένου δείγματος

**Σχήμα 6.10.** Διάταξη κεκλιμένου φούρνου ενεργοποίησης

#### 6.4.2. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά τα υλικά προς ενεργοποίηση ζυγίστηκαν και μετρήθηκε το ακριβές μήκος και η διάμετρος τους. Η διαδικασία της ενεργοποίησης ξεκινούσε όταν η θερμοκρασία εντός του φούρνου αποκτούσε την επιθυμητή τιμή, μέσω του

συστήματος ρύθμισης, δηλαδή τους 1000 °C. Στη συνέχεια ακολουθούσε η διοχέτευση του αερίου μέσου ενεργοποίησης (CO<sub>2</sub>), η οποία γινόταν κατ'αντιροή με το υλικό. Ακολούθως το προς ενεργοποίηση δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια κατάλληλης λαβίδας εντός του συστήματος τροφοδοσίας του φούρνου και περιστρέφεται εντός του φούρνου μέσω κατάλληλου άξονα περιστροφής με τη βοήθεια του κινητήρα μεταβλητών στροφών. Ο χρόνος παραμονής του δοκιμίου εντός του φούρνου καταγραφόταν μέσω χρονομέτρου. Η παραλαβή του ενεργοποιημένου προϊόντος γίνεται σε κατάλληλο δοχείο, προσαρμοσμένο στο κάτω μέρος του μεταλλικού σωλήνα. Μετά το τέλος της ενεργοποίησης τα δείγματα ζυγίζονταν και φυλάσσονταν σε ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση.

### **Απώλεια βάρους**

Για τον χαρακτηρισμό του τελικού προϊόντος της ενεργοποίησης γίνεται προσδιορισμός της απώλειας βάρους των υλικών. Η απώλεια βάρους είναι εκφρασμένη ως % μεταβολή. Για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\% \text{ απώλεια βάρους} = (\Delta W / W_0) * 100$$

Όπου:

W<sub>0</sub> και W το αρχικό και τελικό βάρος του δείγματος

Η απώλεια βάρους του ενεργοποιημένου υλικού, υπολογίστηκε ως προς το ανθρακοποιημένο υλικό.

### **Συρρίκνωση**

Για τον υπολογισμό της συρρίκνωσης των ενεργοποιημένων ανθρακούχων προσροφητικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις:

- Για το μήκος L του δοκιμίου:

$$\% \text{ συρρίκνωση} = [(L_0 - L) / L_0] * 100 = (\Delta L / L_0) * 100$$

Όπου:

L<sub>0</sub> και L το αρχικό και τελικό μήκος του δοκιμίου

- Για τη διάμετρο D του δοκιμίου:

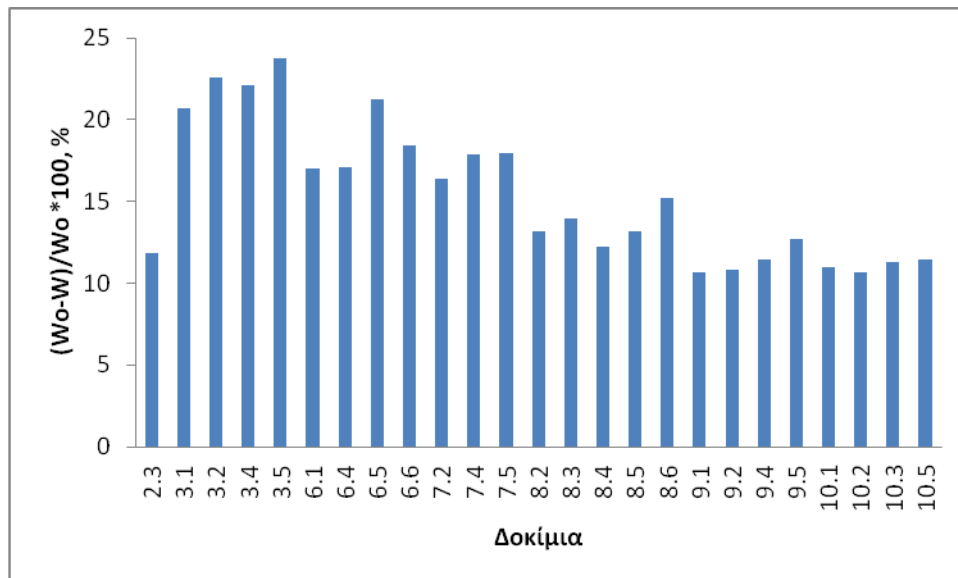
$$\% \text{ μείωση πάχους } = [(D_0 - D)/D_0] * 100 = (\Delta D / D_0) * 100$$

Όπου  $D_0$  και  $D$  η αρχική και τελική διάμετρος του δοκιμίου

Η συρρίκνωση του ανθρακοποιημένου υλικού υπολογίστηκε ως προς το ανθρακοποιημένο υλικό.

### 6.4.3. Αποτελέσματα απώλειας βάρους και συρρίκνωσης δοκιμίων και συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 6.11. παρουσιάζεται η απώλεια βάρους κατά την ενεργοποίηση ενώ στον Πίνακα 6.1. παρουσιάζονται οι απώλειες βάρους των δοκιμίων κατά την ανθρακοποίηση, τα οποία ακολούθως ενεργοποιήθηκαν με πρόσθετες απώλειες βάρους. Οι διακυμάνσεις στην απώλεια βάρους κατά την ενεργοποίηση οφείλονται κυρίως στον διαφορετικό χρόνο παραμονής των δοκιμίων εντός του φούρνου ενεργοποίησης.

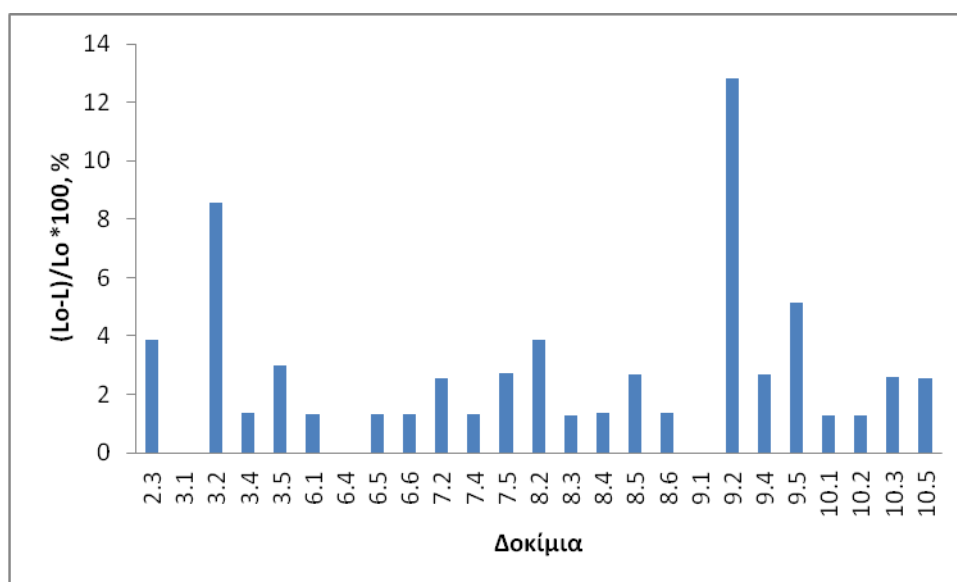


**Σχήμα 6.11.** Απώλεια βάρους δοκιμίων πριν και μετά την ενεργοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου  $\Delta W = W_0 - W$ , όπου  $W_0$  (g) και  $W$  (g) το αρχικό και τελικό βάρος του δοκιμίου.

**Πίνακας 6.1.** Απώλεια βάρους των δοκιμίων κατά την ανθρακοποίηση, τα οποία ακολούθως ενεργοποιήθηκαν με πρόσθετες απώλειες βάρους (βλ. Σχ. 6.6.)

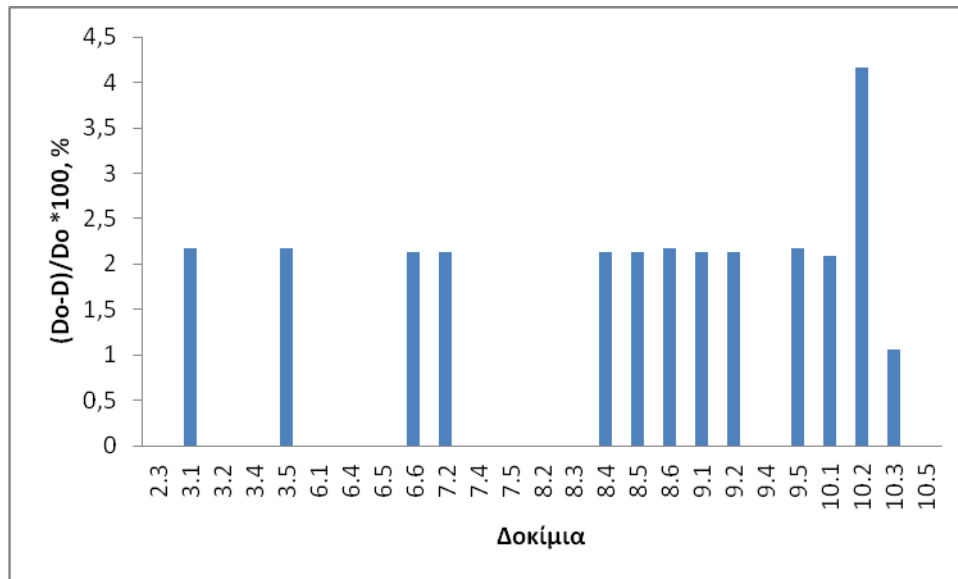
| Δοκίμιο | ΔW%<br>ανθρ. | Δοκίμιο | ΔW%<br>ανθρ | Δοκίμιο | ΔW%<br>ανθρ | Δοκίμιο | ΔW%<br>ανθρ |
|---------|--------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
| 2.3     | 64.85        | 6.5     | 61.36       | 8.4     | 61.13       | 10.1    | 68.91       |
| 3.1     | 62.51        | 6.6     | 62.43       | 8.5     | 61.37       | 10.2    | 61.67       |
| 3.2     | 67.82        | 7.2     | 57.43       | 8.6     | 63.11       | 10.3    | 62.57       |
| 3.4     | 61.88        | 7.4     | 57.93       | 9.1     | 68.57       | 10.5    | 64.76       |
| 3.5     | 70.02        | 7.5     | 58.83       | 9.2     | 70.93       |         |             |
| 6.1     | 57.24        | 8.2     | 60.73       | 9.4     | 66.35       |         |             |
| 6.4     | 59.04        | 8.3     | 61.54       | 9.5     | 71.28       |         |             |

Στα Σχήματα 6.12 και 6.13 παρουσιάζονται η μείωση του μήκους και η μείωση της διαμέτρου αντίστοιχα κατά την ενεργοποίηση. Παρατηρείται ότι κατά την μείωση του μήκους μεγαλύτερη μεταβολή εμφάνισαν τα δοκίμια στη θέση 2, ακολουθούν αυτά στη θέση 5, ενώ τα δοκίμια στις υπόλοιπες θέσεις παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές. Σε ότι αφορά την μείωση της διαμέτρου δεν παρατηρείται σημαντική συρρίκνωση των δοκιμίων.



**Σχήμα 6.12.** Απώλεια μήκους δοκιμίων πριν και μετά την ενεργοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου, Lo (cm) και L (cm) το αρχικό και τελικό μήκος του δοκιμίου.





**Σχήμα 6.13.** Συρρίκνωση διαμέτρου δοκιμίων πριν και μετά την ενεργοποίηση για τα δοκίμια νεολάκης- ελαιοπυρήνα 40/60 (w/w), όπου Do (mm) και D (mm) η αρχική και τελική διάμετρος του δοκιμίου.

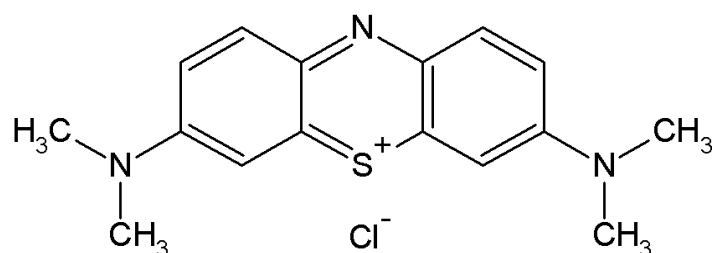
## 7. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

### 7.1. Πειραματική διαδικασία

#### 7.1.1. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

Η χρησιμοποίηση χρωστικών ουσιών αποτελεί έναν τρόπο εκτίμησης των προσροφητικών μέσων. Η ικανότητα ενός πορώδους υλικού για προσρόφηση μιας χρωστικής ουσίας, δίνει στοιχεία που αφορούν το μέγεθος και το είδος των μορίων που μπορεί να συγκρατήσει το στερεό, δηλαδή αποτελεί δείκτη για την πορώδη δομή του.

Τα υλικά των οποίων μελετήθηκε η αποχρωστική ικανότητα ήταν τα ανθρακοποιημένα, δύο φορές ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια (νεολάκης και ελαιοπυρήνα, σε αναλογία 40/60 w/w). Ως χρωστική για την παρασκευή του διαλύματος αποχρωματισμού χρησιμοποιήθηκε σκόνη κυανού του μεθυλενίου (methylene-blue). Το κυανού του μεθυλενίου είναι σκουρο-πράσινη οργανική αζωθειούχα κρυσταλλική ένωση με χημικό τύπο  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ -ένυδρη και μοριακού βάρους  $MB=319,86$  (ως άνυδρη) διαλυτή στην αιθυλική αλκοόλη και στο νερό, η οποία περιέχει κυρίως δότες ηλεκτρονίων όπως  $S^+$  και  $N^+(CH_3)_2$  (Σχήμα 8.1). Όταν η χρωστική προσροφάται στο ανθρακούχο προσροφητικό υλικό υπάρχει αλληλεπίδραση δότη-δέκτη μεταξύ του μορίου της χρωστικής και της επιφάνειας του ανθρακούχου υλικού. Εφόσον η χρωστική διαθέτει ομάδες δότες συμπεραίνεται ότι όταν υπάρχει έντονη προσρόφηση το ανθρακούχο προσροφητικό υλικό διαθέτει ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων, δηλαδή έχει όξινη συμπεριφορά κατά Lewis.



Σχήμα 7.1. Δομή κυανού του μεθυλενίου

Η προσρόφηση της χρωστικής κυανού του μεθυλενίου από υδατικό διάλυμα του, στηρίζεται στον προσδιορισμό της εναπομείνουσας χρωστικής στο διάλυμα κατά τακτά χρονικά διαστήματα προσρόφησης μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία ή για ένα μέγιστο χρονικό διάστημα. Ο προσδιορισμός γίνεται χρωματομετρικά και υπολογίζεται η προσροφηθείσα ποσότητα της χρωστικής. Χρωματομετρικά ο προσδιορισμός μπορεί να γίνει με τη βοήθεια κλίμακας δεικτών της χρωστικής διαφορετικής συγκέντρωσης, είτε μέσω φασμάτων UV-vis στο ορατό μέρος. Το φάσμα απορρόφησης στα υδατικά διαλύματα του κυανού του μεθυλενίου

χαρακτηρίζεται από μία ισχυρή και οξεία κορυφή στα 664 nm και ελαφρύ ώμο στα 610 nm, οι οποίες αντιστοιχούν σε μονομερές και διμερές κυανού του μεθυλενίου αντίστοιχα. Παρουσιάζει χαμηλή σταθερότητα στο φώς και για το λόγο αυτό πρέπει τα διαλύματά του να αποθηκεύονται σε σκοτεινό μέρος.

Η μέθοδος αποχρωματισμού είναι πολύ απλή και δεν απαιτεί εξειδικευμένα όργανα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες των 250 ml αλλά και μικρότερες, σιφώνια, πουάρ, υάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες, πώματα από φελλό, ογκομετρική φιάλη και ποτήρια ζέσεως. Επίσης, ήταν απαραίτητα χρωματομετρική κλίμακα αναλυτικός ζυγός, μαγνητικός αναδευτήρας καθώς και πυριαντήριο. Για την παρασκευή των διαλυμάτων της χρωστικής χρησιμοποιήθηκε δυσαπεσταγμένο νερό (bidistilled water).

Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρωστικής ζυγίστηκαν 0.032 g σκόνης κυανού του μεθυλενίου και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως του μισού λίτρου και με κατάλληλη ποσότητα δυσαπεσταγμένου νερού και ανάδευση διαλύθηκαν πλήρως. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη του 1L και συμπληρώθηκε με δυσαπεσταγμένο νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0.032 g / L το οποίο ονομάστηκε αρχικό (κλίμακα 1). Για τη δημιουργία της χρωματομετρικής κλίμακας, από το αρχικό διάλυμα των 0.032 g / L παρασκευάστηκαν με αραιώση (Πίνακας 7.1) διαλύματα κυανού του μεθυλενίου διαφορετικών συγκεντρώσεων, τα οποία τοποθετήθηκαν εντός δοκιμαστικών σωλήνων με τη βοήθεια σιφωνίων. Οι δοκιμαστικούς σωλήνες πωματίστηκαν καλώς, αριθμήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε βάση στήριξης η οποία φυλάχτηκε σε σκοτεινό μέρος. Έτσι προέκυψε κλίμακα δειχτών της χρωστικής με συγκεντρώσεις κυμαινόμενες μεταξύ 0.032 – 0.0000032 g / L, δηλαδή από τον δείκτη με την αρχική συγκέντρωση και έντονο κυανού χρώμα έως τον δείκτη με τελείως διαυγές χρώμα.

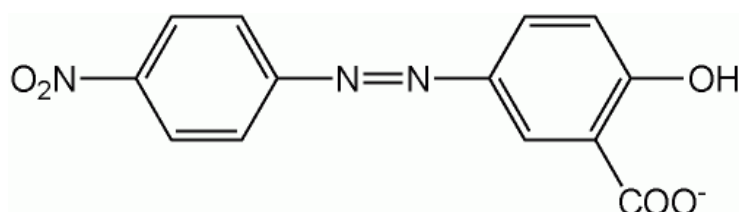
Το συγκεκριμένο ανθρακούχο υλικό που επιλεγόταν για την εκάστοτε σειρά διεργασιών προσρόφησης, ζυγίζοταν με ακρίβεια στον αναλυτικό ζυγό, και με βάση το βάρος του υπολογίζονταν τα ml διαλύματος χρωστικής, ώστε το μίγμα ανθρακούχο υλικό / διάλυμα να είναι της επιθυμητής αναλογίας. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 5/1, 10/1, και 20/1 g / L (προσροφητικού υλικού / διάλυμα). Στη συνέχεια το δοκίμιο τοποθετείτο εντός δοκιμαστικού σωλήνα που περιείχε την κατάλληλη ποσότητα διαλύματος χρωστικής, και χρωματομετρείτο με τη βοήθεια της χρωματομετρικής κλίμακας. Η προσρόφηση γινόταν αναδεύοντας ανά τακτά χρονικά διαστήματα το σύστημα, και οι μετρήσεις λαμβάνονταν μέχρις ότου αποκατασταθεί ισορροπία και υπολογίζονταν η ποσότητα της χρωστικής που προσροφήθηκε. Μετά το πέρας των μετρήσεων, ακολουθούσε μέτρηση με το Cary 300 Conc Varian UV-visible φασματόμετρο ώστε να επιβεβαιωθεί η ποσότητα της χρωστικής που προσροφήθηκε στην ισορροπία.

Πίνακας 7.1. Κλίμακα αποχρωματισμού

| Κλίμακα Αποχρωματισμού | ml Κυανούν του Μεθυλενίου | ml Δυσασπεσταγμένου νερού | % Αποχρωματισμός |
|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| 1                      | 10                        | 0                         | 0                |
| 2                      | 8                         | 2                         | 20               |
| 3                      | 6                         | 4                         | 40               |
| 4                      | 5,5                       | 4,5                       | 45               |
| 5                      | 5                         | 5                         | 50               |
| 6                      | 4                         | 6                         | 60               |
| 7                      | 3                         | 7                         | 70               |
| 8                      | 2                         | 8                         | 80               |
| 9                      | 1                         | 9                         | 90               |
| 10                     | 0,5                       | 9,5                       | 95               |
| 11                     | 0,2                       | 9,8                       | 98               |
| 12                     | 0,1                       | 9,9                       | 99               |

### 7.1.2. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R)

Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R). Η αλιζαρίνη είναι οργανική ένωση με χημικό τύπο  $C_{13}H_9N_3O_5$ . Πρόκειται για καφέ οργανική κρυσταλλική ουσία σε μορφή σκόνης, διαλυτή στο νερό, με MB = 287.23, που χρησιμοποιείται ως δείκτης στην περιοχή pH 1.9 – 3.3 κόκκινο – κίτρινο και pH 10.1 – 12.1 κίτρινο – κόκκινο/πορτοκαλί. Η αλιζαρίνη αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά φυσικά και συνθετικά χρώματα. Η αλιζαρίνη περιέχει κυρίως ομάδες «δέκτες ηλεκτρονίων» στο μόριο της.



Σχήμα 7.2. Δομή κίτρινου της αλιζαρίνης

Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρωστικής ζυγίστηκαν 0.032 g σκόνης κίτρινου της αλιζαρίνης, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως του μισού λίτρου και με κατάλληλη ποσότητα δυσασπεσταγμένου νερού και ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα διαλύθηκαν πλήρως. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και συμπληρώθηκε με δυσασπεσταγμένο νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0.032 g / L. Ο σχηματισμός της χρωματομετρικής

κλίμακα της αλιζαρίνης καθώς και η πορεία αποχρωματισμού που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του κυανού του μεθυλενίου. Τα υλικά των οποίων μελετήθηκε η αποχρωστική ικανότητα ήταν ομοίως, τα ανθρακοποιημένα, δύο φορές ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια (νεολάκης και ελαιοπυρήνα, σε αναλογία 40 / 60 w/w) και σε αναλογίες 5/1, 10/1, και 20/1 g / L (προσροφητικού υλικού / διάλυμα). Στη Εικόνα 7.1. παρουσιάζονται οι χρωματομετρικές κλίμακες των διαλυμάτων κυανού του μεθυλενίου και κίτρινου της αλιζαρίνης



**Εικόνα 7.1.** Χρωματομετρικές κλίμακες των διαλυμάτων κυανού του μεθυλενίου και κίτρινου της αλιζαρίνης

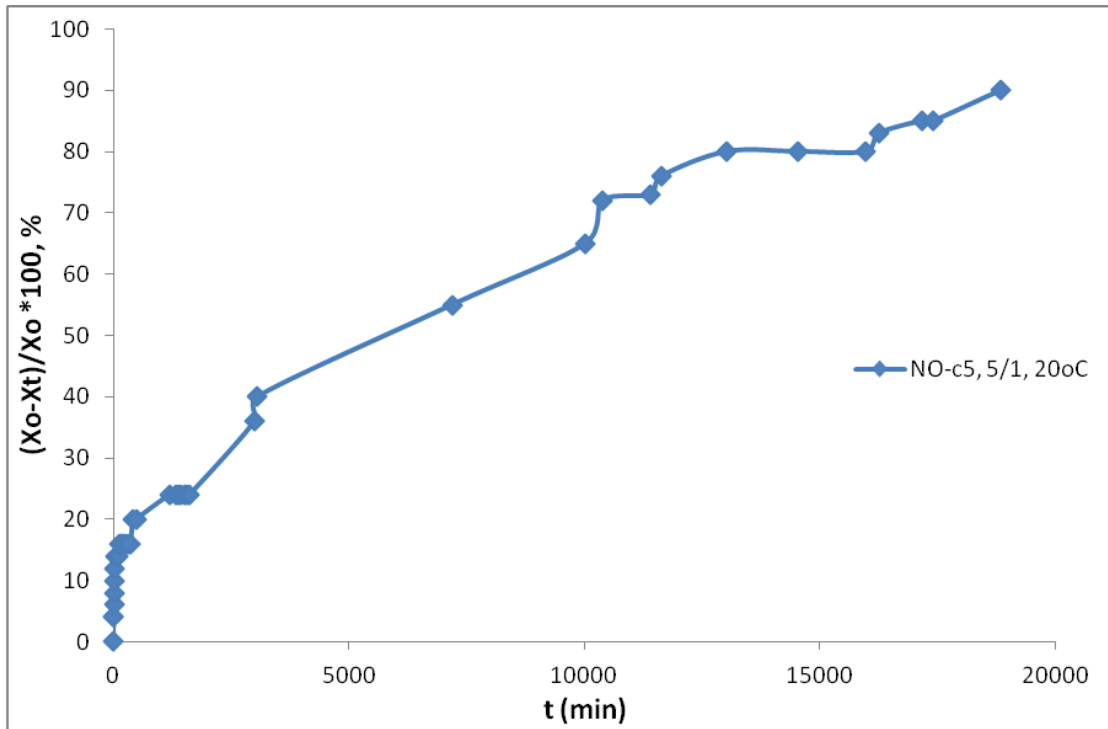
## **7.2. Αποτελέσματα**

### **7.2.1.Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του Μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων**

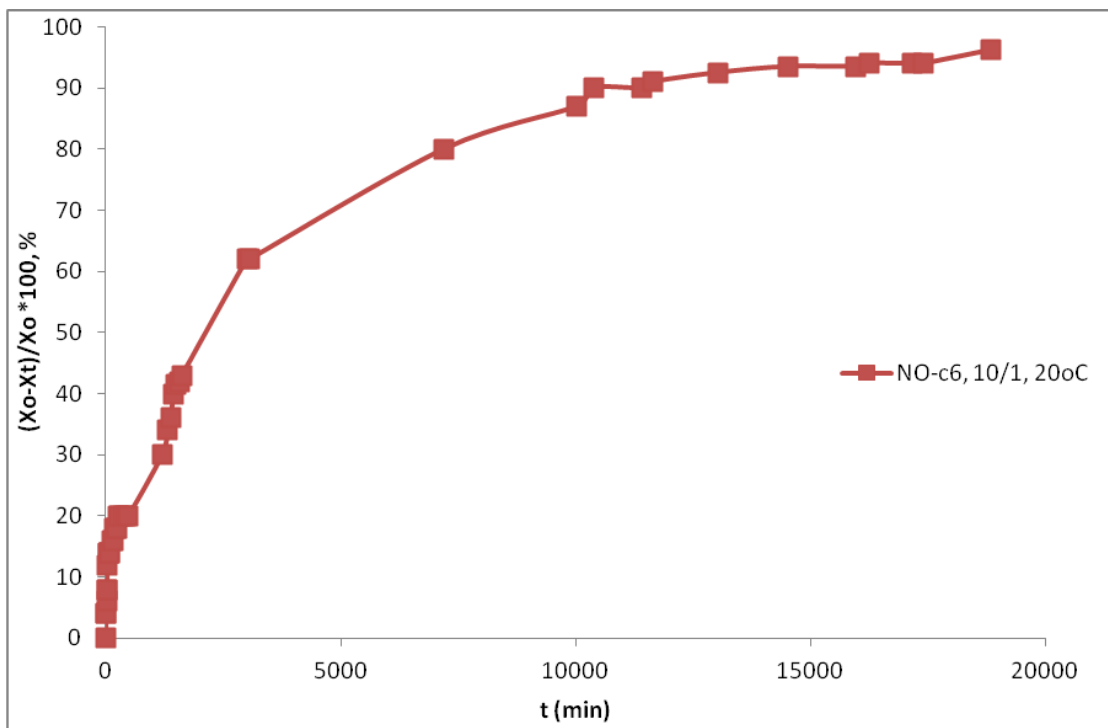
Στα Σχήματα 7.3 – 7.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλίνδρου για συγκεντρώσεις προσροφητικού/ διαλύματος, 5/1 mg/ml, 10/1 mg/ml και 20/1 mg/ml σε θερμοκρασία 20 °C. Στα Σχήματα 7.6 και 7.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλίνδρου για συγκεντρωση προσροφητικού/ διαλύματος, 20/1 mg/ml στους 40 και 50 °C αντίστοιχα. Στα παραπάνω διαγράμματα αναφέρεται ο κωδικός για τον κάθε αποχρωματισμό ο οποίος συμβολίζεται ως : NO-c1

Όπου: NO :σημαίνει δοκίμιο σύστασης νεολάκης (N) - ελαιοπυρήνα (O) 40/60 (w/w)  
c : (carbonization) ανθρακοποιημένο

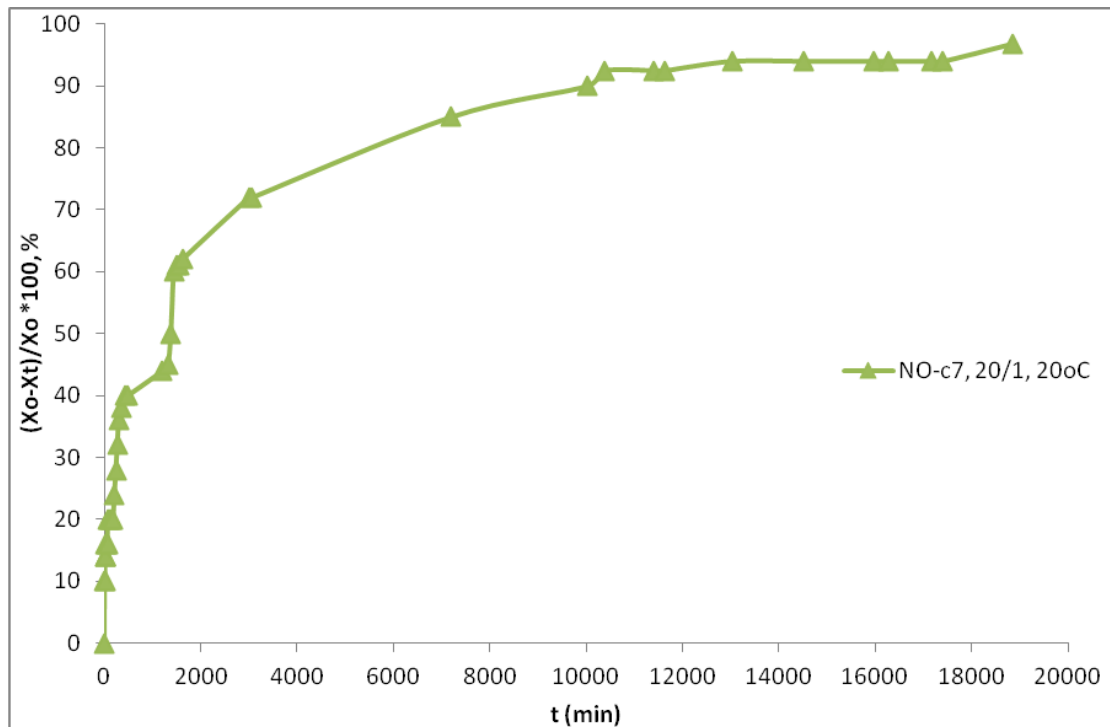
1 : ο αριθμός της εκάστοτε πυρόλυσης από την οποία λήφθηκε το δοκίμιο



**Σχήμα 7.3.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο δοκίμιο ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.



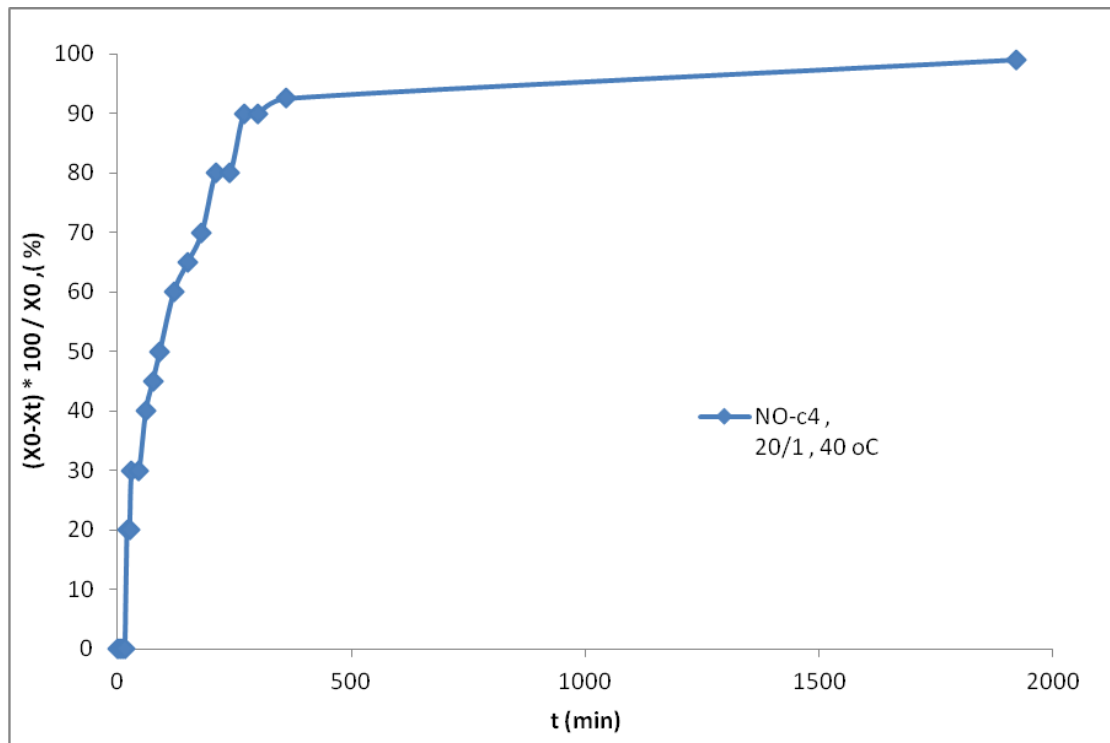
**Σχήμα 7.4.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο δοκίμιο ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 10/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C



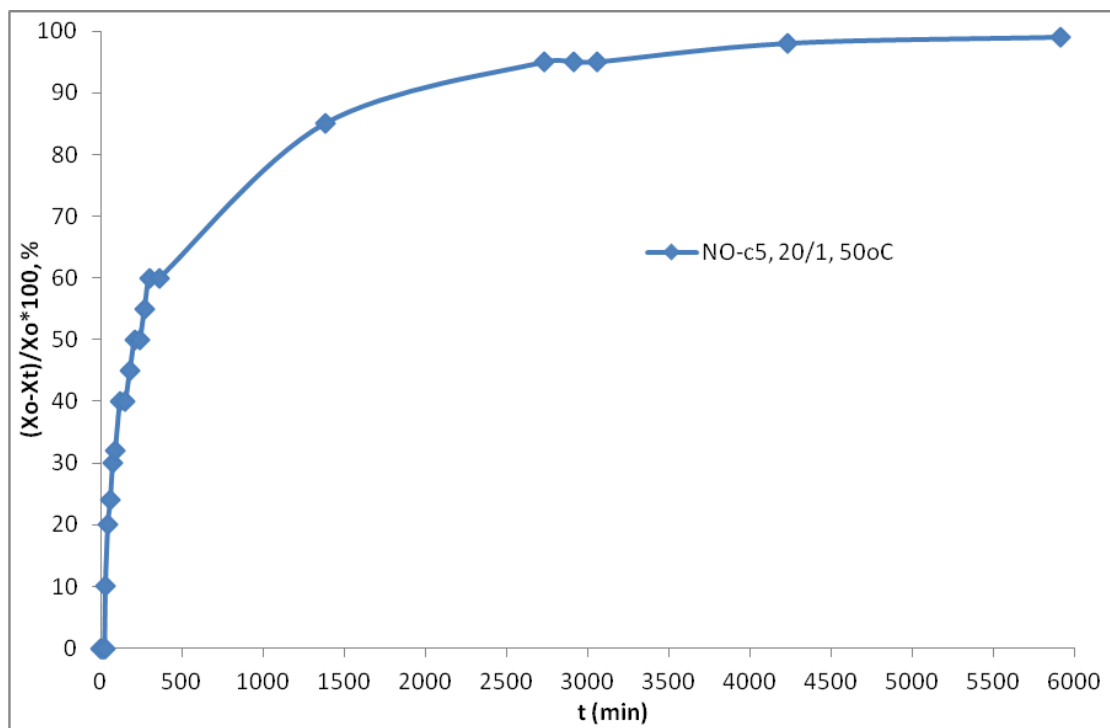
**Σχήμα 7.5.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανούν του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο δοκίμιο ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα σε θερμοκρασία 20 °C την καλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει η αναλογία προσροφητικού/ διαλύματος, 20/1 mg/ml, ακολουθεί η αναλογία 10/1 mg/ml και ακολουθεί η αναλογία 5/1 mg/ml. Για το λόγο αυτό η αναλογία που επιλέχθηκε για την μελέτη του αποχρωματισμού στις θερμοκρασίες 40 και 50 °C ήταν η 20/1 mg/ml.

Στην περίπτωση αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανούν του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλίνδρου σε θερμοκρασία 40 °C το διάλυμα αποχρωματίστηκε σε χρόνο 2000 min, ενώ στους 50 °C ο αποχρωματισμός πραγματοποιήθηκε σε χρόνο 6000 min όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα.



**Σχήμα 7.6.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο δοκίμιο ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 7.7** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο δοκίμιο ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 50 °C.



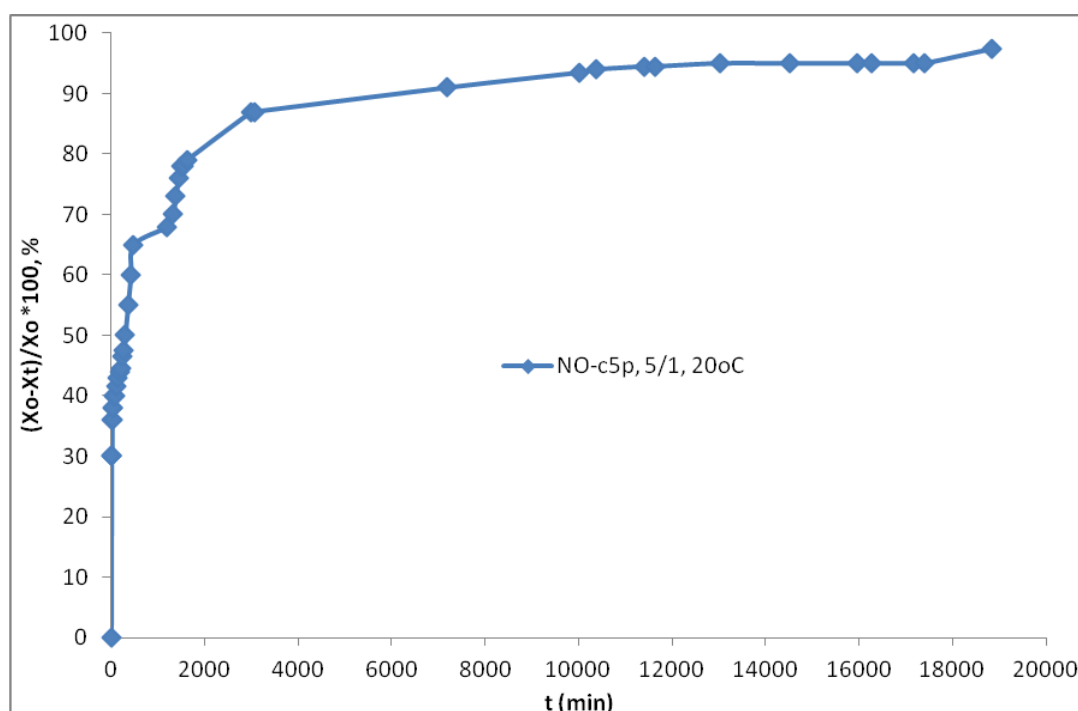
## 7.2.2. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του Μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως

Στα Σχήματα 7.8 – 7.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως για συγκεντρώσεις προσροφητικού/ διαλύματος, 5/1 mg/ml σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 και 50 °C. Ο κωδικός που αναφέρεται στα διαγράμματα συμβολίζεται ως : NO-c1p Όπου: NO :σημαίνει δοκίμιο σύστασης νεολάκης (N) - ελαιοπυρήνα (O) 40/60 (w/w)  
c : (carbonization) ανθρακοποιημένο

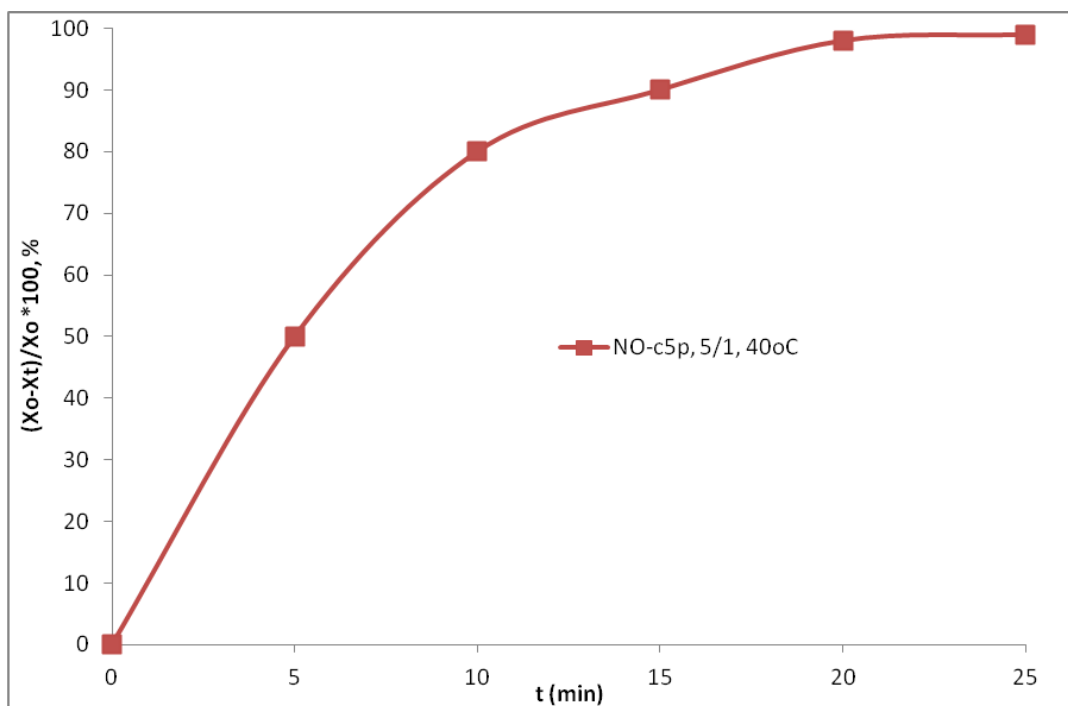
1 : ο αριθμός της εκάστοτε πυρόλυσης από την οποία λήφθηκε το δοκίμιο

p : το ανθρακούχο υλικό είναι σε μορφή σκόνης (δηλ. κονιοποιήθηκε μετά την ανθρακοποίηση των κυλινδρίσκων του σκληρυμένου υλικού)

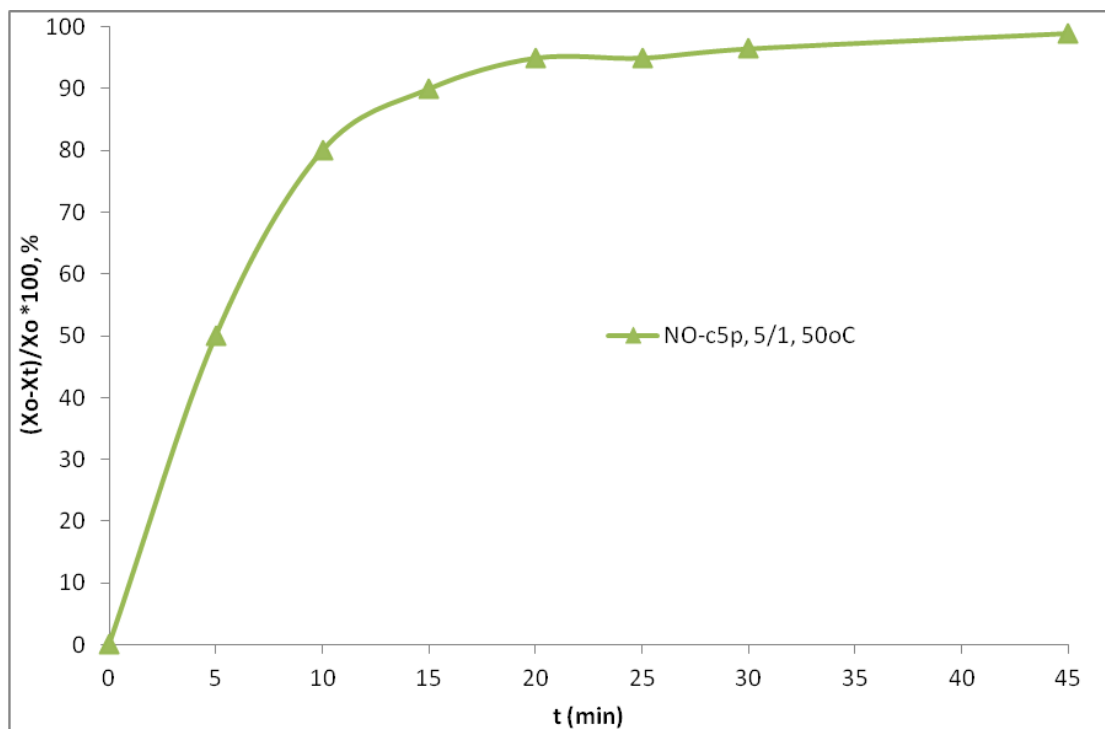
Σύμφωνα με τα παρακάτω διαγράμματα στους 40 °C παρατηρείται ο καλύτερος αποχρωματισμός (χρόνος αποχρωματισμού 25 min), ακολουθεί η ο αποχρωματισμός στους 50 °C (χρόνος αποχρωματισμού 45 min) και τέλος αυτός στους 20 °C με χρόνο αποχρωματισμού 316 h.



**Σχήμα 7.8.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένη σκόνη ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 7.9.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένη σκόνη ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 7.10.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένη σκόνη ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 50 °C.

### 7.2.3. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κυανού του Μεθυλενίου από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων

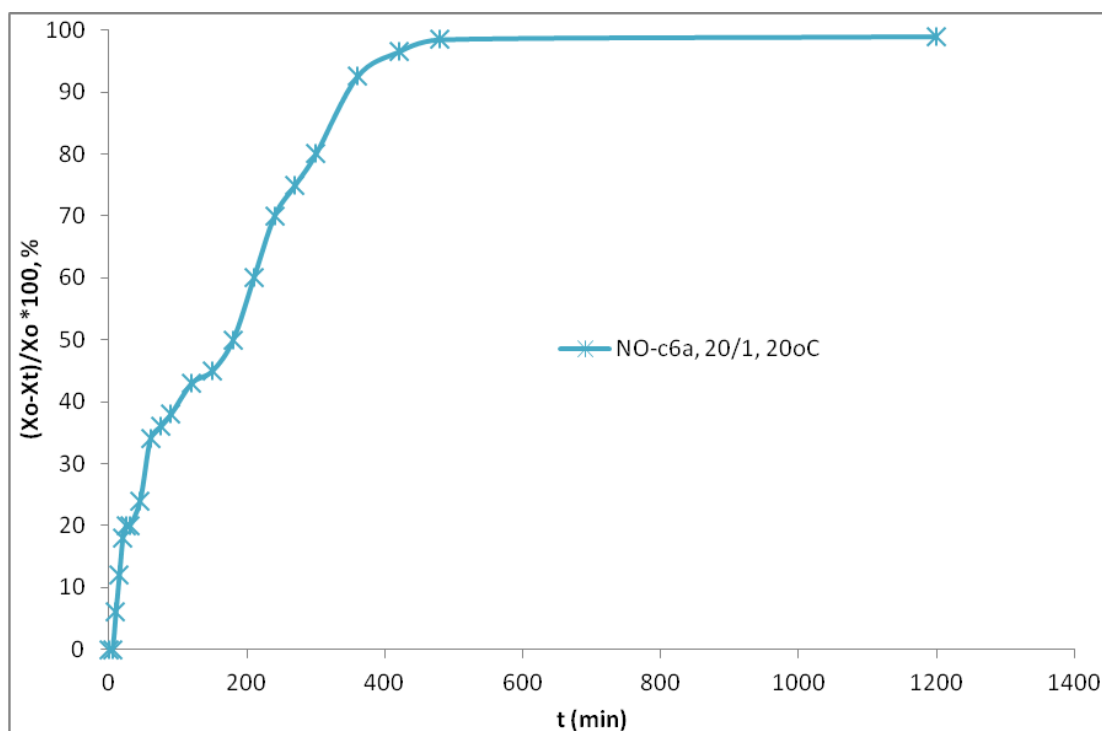
Στα Σχήματα 7.11 – 7.13 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων για συγκεντρώσεις προσροφητικού / διαλύματος, 20/1 mg/ml σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 και 50 °C. Ο κωδικός που αναφέρεται στα διαγράμματα συμβολίζεται ως : NO-c1a

Όπου: NO :σημαίνει δοκίμιο σύστασης νεολάκης (N) - ελαιοπυρήνα (O) 40/60 (w/w)  
c : (carbonization) ανθρακοποιημένο

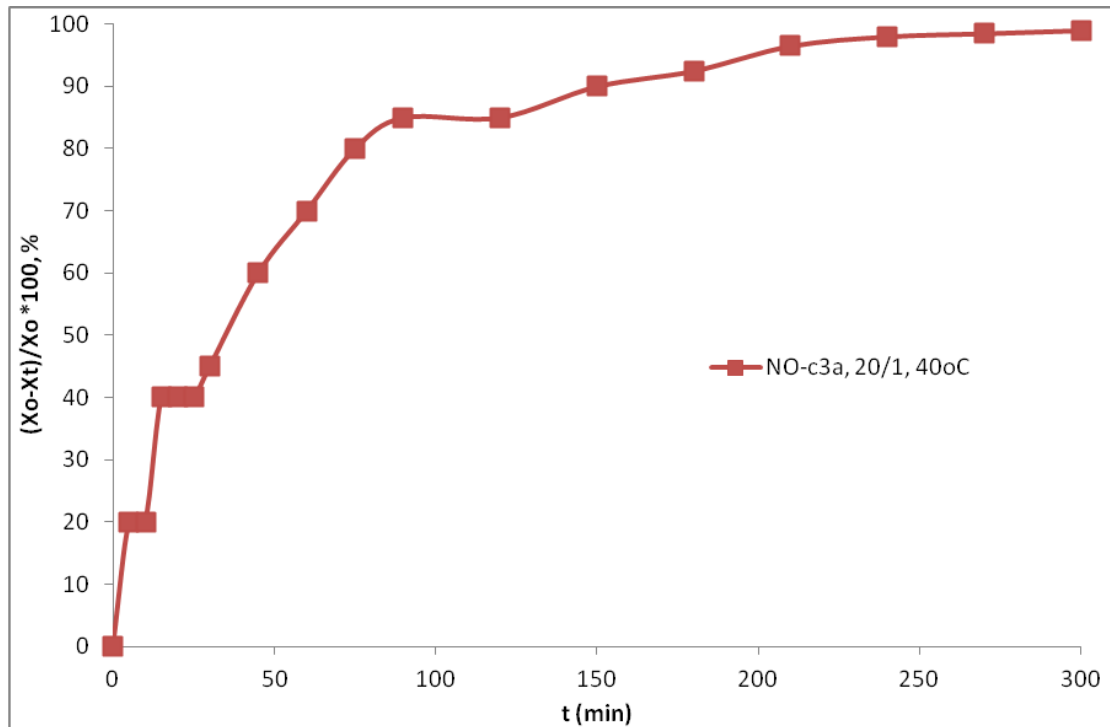
1 : ο αριθμός της εκάστοτε πυρόλυσης από την οποία λήφθηκε το δοκίμιο

a : το ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό

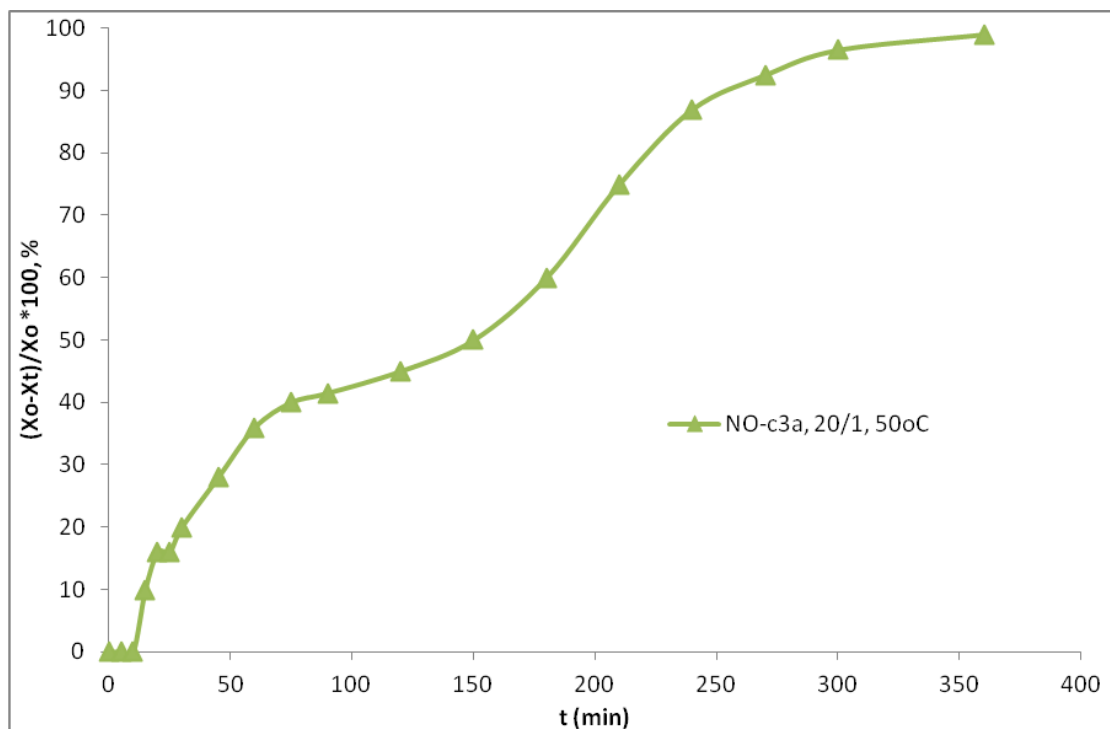
Σύμφωνα με τα παρακάτω διαγράμματα στους 40 °C παρατηρείται ο καλύτερος αποχρωματισμός (χρόνος αποχρωματισμού 300 min), ακολουθεί η ο αποχρωματισμός στους 50 °C (χρόνος αποχρωματισμού 370 min) και τέλος αυτός στους 20 °C με χρόνο αποχρωματισμού 20 h.



**Σχήμα 7.11.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 7.12.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 40 °C.

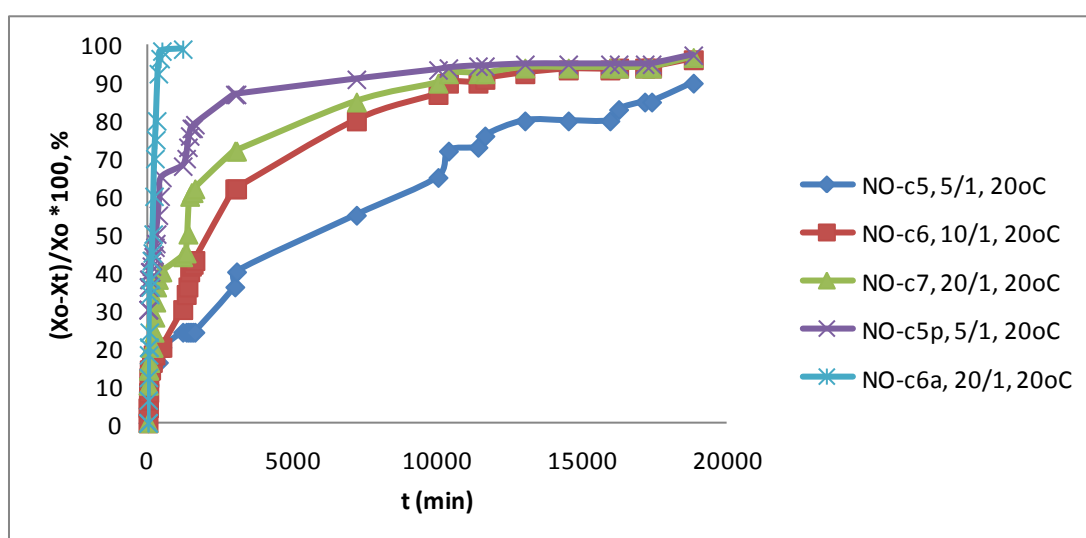


**Σχήμα 7.13.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 50 °C.

### Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

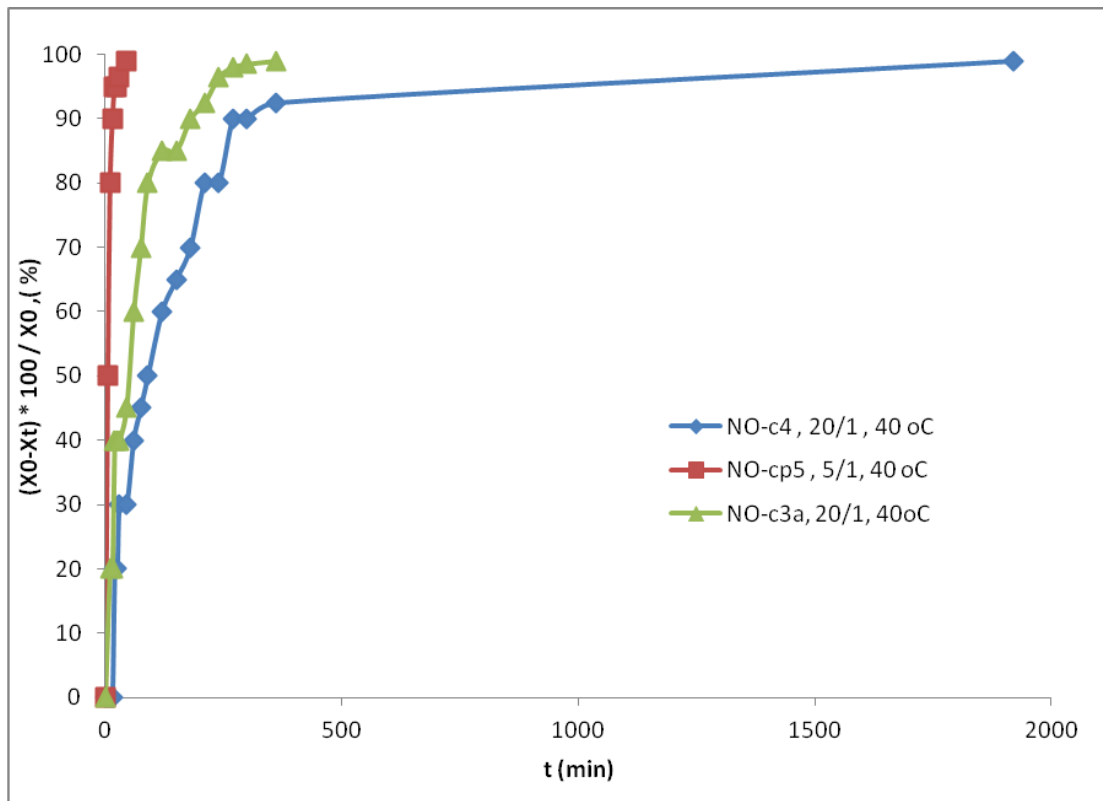
Στα Σχήματα 7.14. – 7.16. παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα του αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο, ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων και κόνεως για συγκεντρώσεις προσροφητικού / διαλύματος, 5/1, 10/1 και 20/1 mg/ml σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 και 50 °C.

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.14 τον καλύτερο αποχρωματισμό παρουσιάζει το ενεργοποιημένο δοκίμιο αναλογίας 20/1 mg/ml, ενώ ακολουθεί το ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως με αναλογία 5/1 mg/ml.

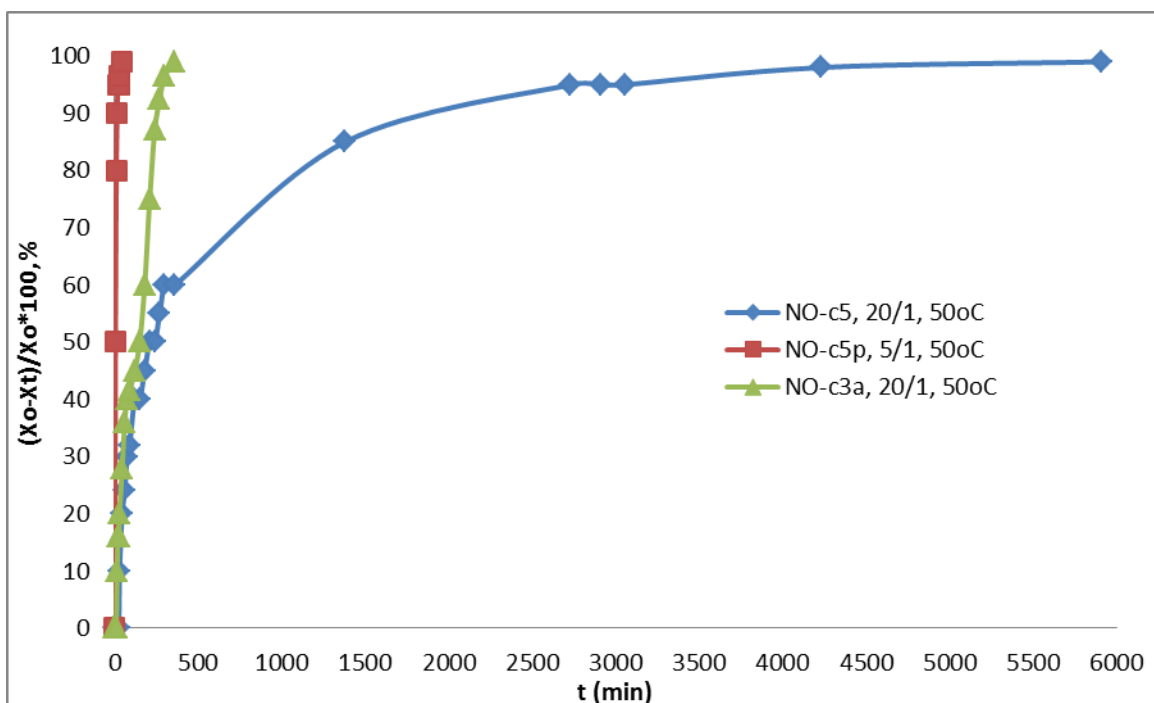


**Σχήμα 7.14.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1, 10/1, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 7.15. στους 40 °C τον καλύτερο απόχρωματισμό παρουσιάζει το ανθρακούχο υλικό κορφής κόνεως, ακολουθεί το ενεργοποιημένο μορφής κυλινδρίσκου και τελευταίο το ανθρακοποιημένο μορφής κυλινδρίσκου. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στους 50 °C (Σχήμα 7.16.).



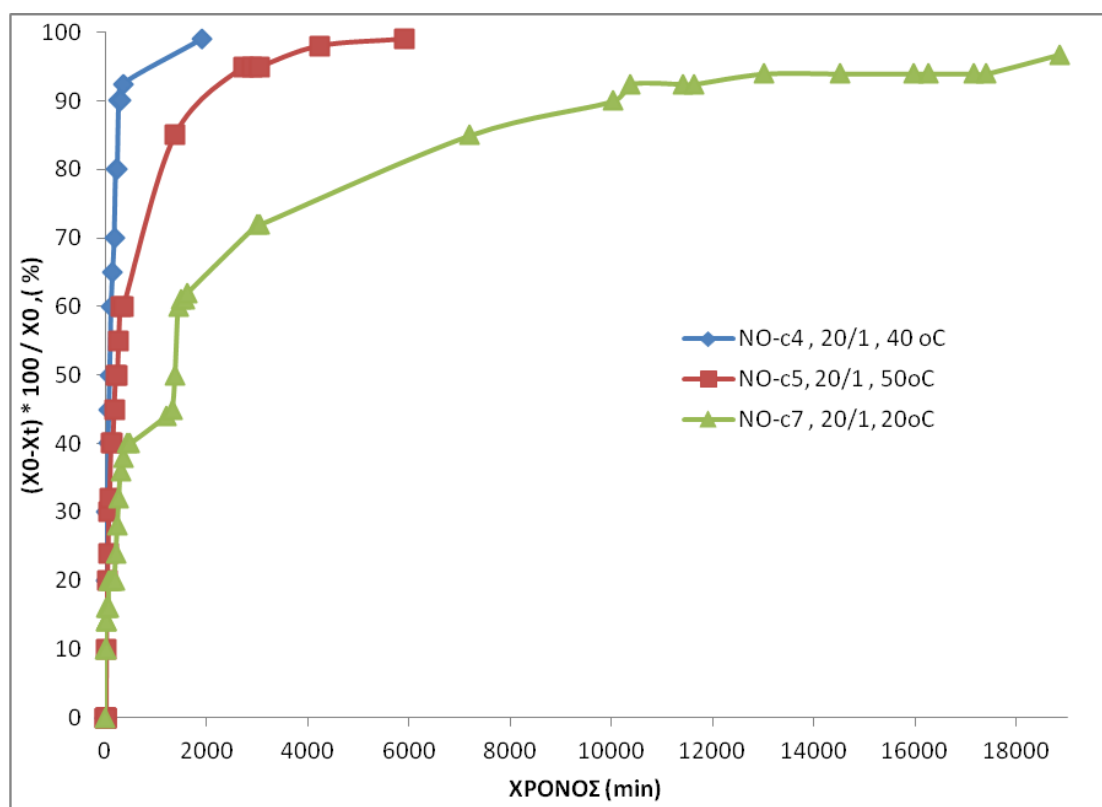
**Σχήμα 7.15.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 40 °C.



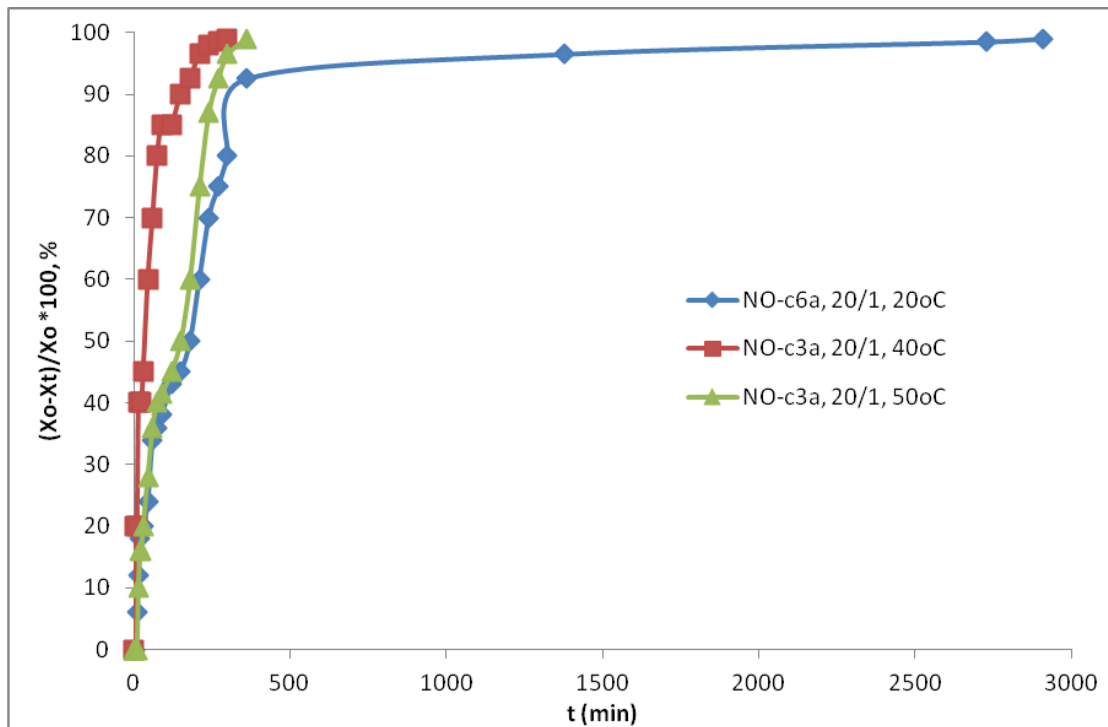
**Σχήμα 7.16.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 50 °C.

Στα Σχήματα 7.17. – 7.19. παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα του αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο υλικό μορφής κυλινδρίσκων αναλογίας 20/1 mg/ml, ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων αναλογίας 20/1 mg/ml και ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως αναλογίας 5/1 mg/ml σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 και 50 °C.

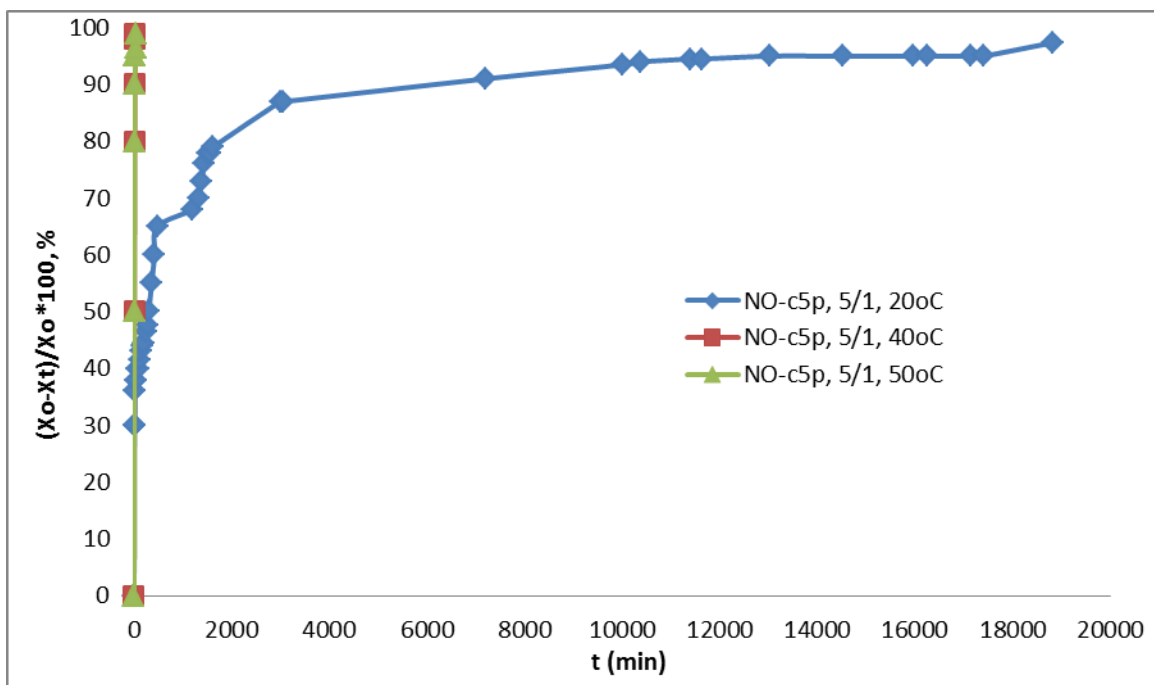
Σύμφωνα με το Σχήμα 7.17. συγκρίνοντας τα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου ίδιας αναλογίας στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες παρατηρείται ότι ο ταχύτερος αποχρωματισμός πραγματοποιείται στους 40 °C, ακολουθεί αυτός στους 50 °C με μικρή διαφορά και τέλος αυτός στους 20 °C. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται στα ενεργοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου (Σχήμα 7.18.) καθώς και στα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κόνεως (Σχήμα 7.19.).



**Σχήμα 7.17.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 20/1 (g / L) σε θερμοκρασίες 20, 40 και 50 °C.



**Σχήμα 7.18.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20, 40 και 50 °C.

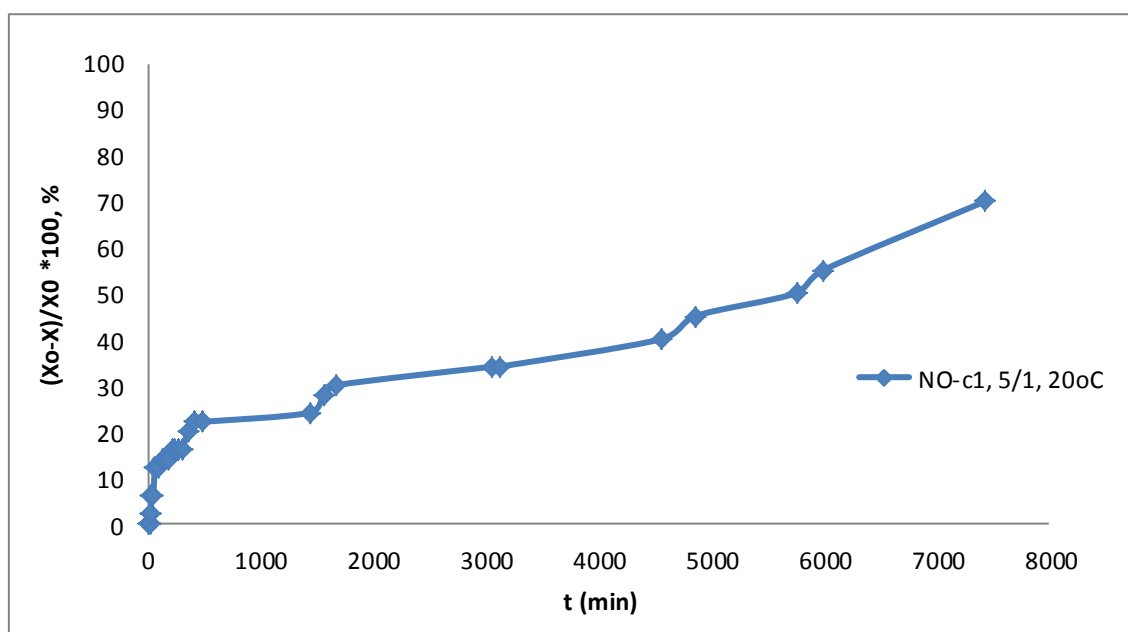


**Σχήμα 7.19.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένη σκόνη ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20, 40 και 50 °C.

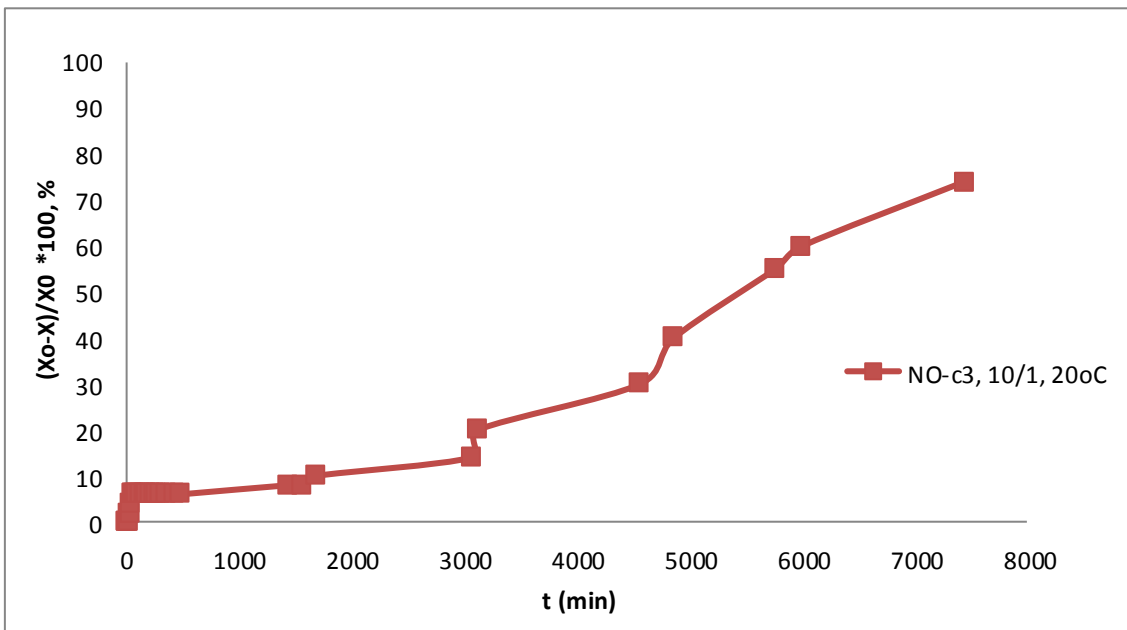


#### 7.2.4. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων

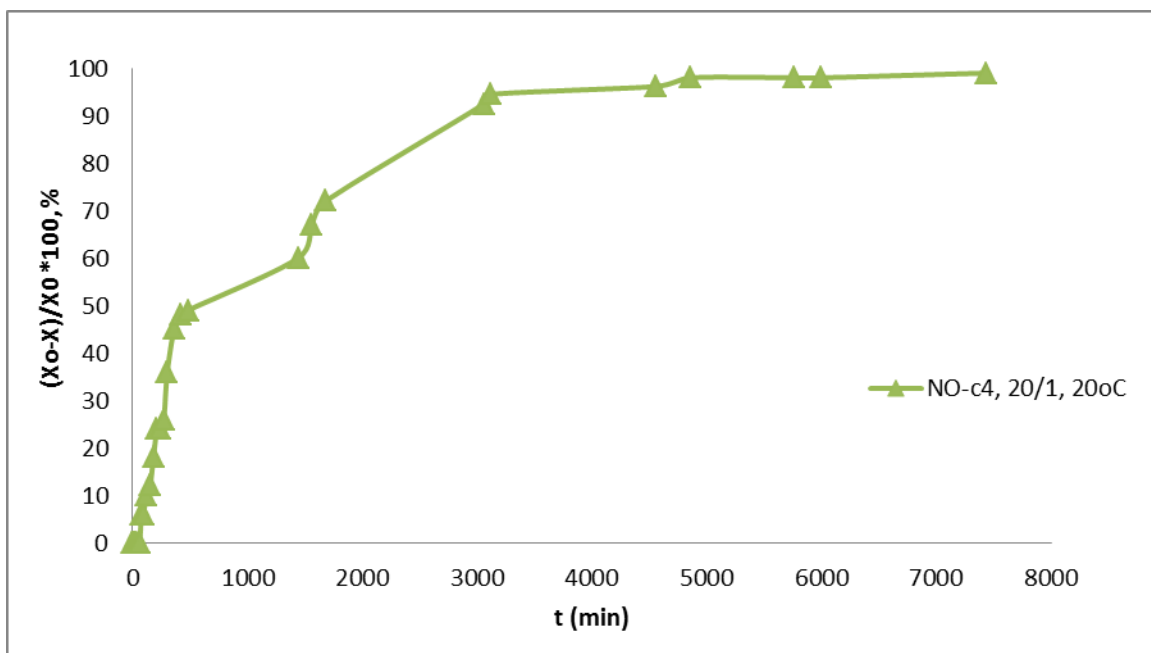
Στα Σχήματα 7.20. – 7.22. παρουσιάζονται οι καμπύλες αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλίνδρου για συγκεντρώσεις προσροφητικού / διαλύματος, 5/1 mg/ml, 10/1 mg/ml και 20/1 mg/ml σε θερμοκρασία 20 °C. Παρατηρείται ότι ο καλύτερος αποχρωματισμός πραγματοποιείται στην αναλογία 20/1 mg/ml, ενώ ακολουθεί η αναλογία 10/1 και τέλος η αναλογία 5/1 mg/ml.



**Σχήμα 7.20.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.



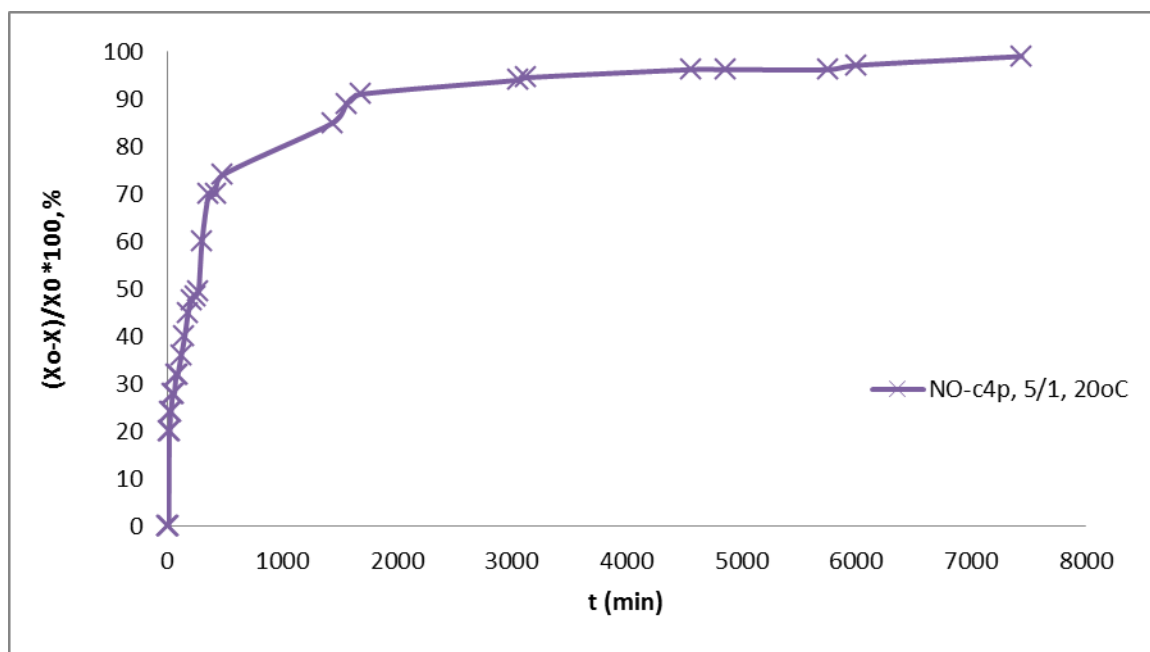
**Σχήμα 7.21.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα 10/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 7.22.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογία προσροφητικού στο διάλυμα 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

### 7.2.5. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως

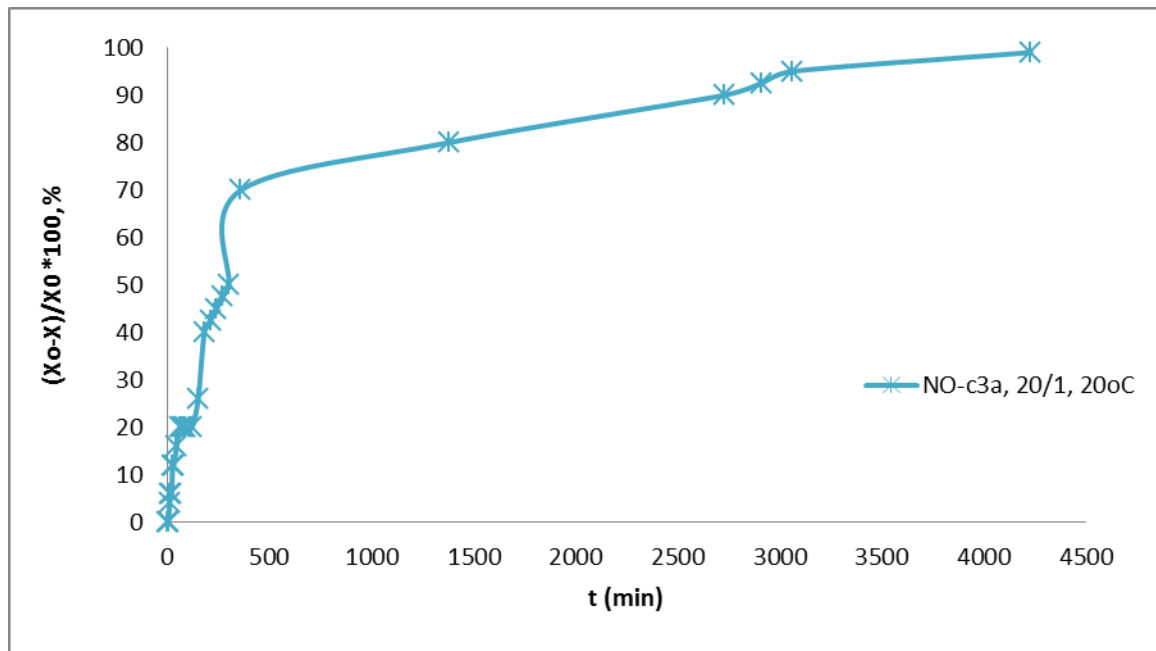
Στο Σχήμα 7.23. παρουσιάζεται η καμπύλη αποχρωματισμού του ανθρακούχου υλικού μορφής κόνεως στους 20 °C .



**Σχήμα 7.23.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα δοκίμια σε μορφή σκόνης ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

### 7.2.6. Αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης (alizarin yellow R) από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων

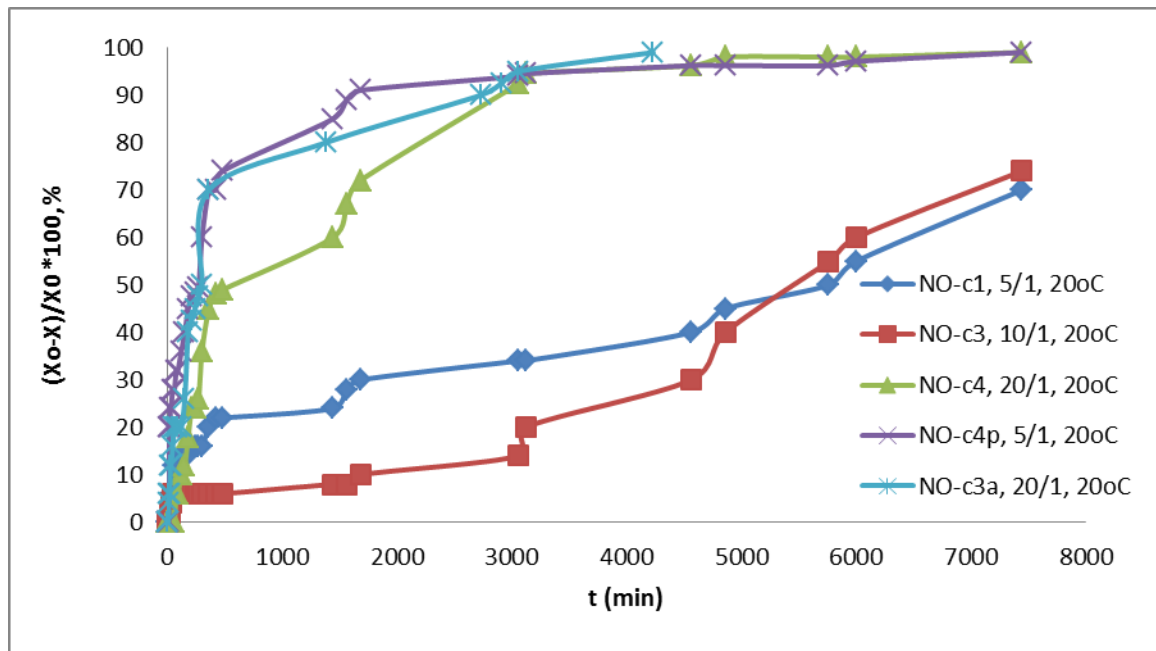
Στο Σχήμα 7.24. παρουσιάζεται η καμπύλη αποχρωματισμού του ενεργοποιημένου ανθρακούχου υλικού μορφής κυλινδρίσκου στους 20 °C .



**Σχήμα 7.24.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

#### Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στο Σχήμα 7.25. παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα του αποχρωματισμού υδατικού διαλύματος κιτρινου της αλιζαρίνης από ανθρακοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων για συγκεντρώσεις προσροφητικού / διαλύματος, 5/1, 10/1 και 20/1 mg/ml και κόνεως αναλογίας 5/1 mg/ml, και ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκων αναλογίας 20/1 mg/ml σε θερμοκρασία 20 °C. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.25. τον καλύτερο αποχρωματισμό παρουσιάζει το ενεργοποιημένο δοκίμιο, ακολουθεί το ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως και ακολούθως τα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου με καλύτερο αυτό της αναλογίας 20/1 mg/ml.



**Σχήμα 7.25.** Εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης αλιζαρίνης yellow R από ανθρακοποιημένα και ενεργοποιημένα δοκίμια ως προς το χρόνο για αναλογίες προσροφητικού στο διάλυμα 5/1, 10/1, 20/1 (g / L) σε θερμοκρασία 20 °C.

### 7.3. Εξίσωση Freundlich για αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων γίνεται με την χάραξη των ισόθερων προσρόφησης (προσροφούμενη ποσότητα ως προς τον χρόνο), με τον προσδιορισμό της προσροφητικής χωρητικότητας ή δυναμικότητας και με την χρησιμοποίηση της ισόθερης Freundlich.

Ο όρος προσροφητική χωρητικότητα (adsorptive capacity) είναι μέγεθος που αποδίδει την μέγιστη ποσότητα του διαλυμένου συστατικού η οποία προσροφήθηκε κάτω από τις ορισμένες πειραματικές συνθήκες, δηλαδή μέχρι το σημείο ισορροπίας του συστήματος ή τον μέγιστο χρόνο προσρόφησης. Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος δυναμικότητα, ο οποίος είναι ένας γενικός όρος χρησιμοποιούμενος για να περιγράψει την ικανότητα (ability) του υλικού να προσροφά αλλά και την έκταση της προσρόφησης γενικότερα. Δηλαδή ο όρος δυναμικότητα μπορεί να χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ποσότητα που προσροφάται και η οποία μπορεί να μην αντιστοιχεί στο μέγιστο χρόνο προσρόφησης ή χρόνο ισορροπίας.

Για την χάραξη των ισόθερων καμπυλών προσρόφησης η % προσροφηθείσα χρωστική για συγκεκριμένη μάζα προσροφητή (m), υπολογίζεται από τους τύπους:

$$\% \text{ προσρόφηση} = [(X_0 - X_t) / X_0] * 100 = (X / X_0) * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ προσρόφηση} = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 = (C / C_0) * 100 \quad (2)$$

Όπου:

$X_0$  (g) : η ποσότητα της χρωστικής στο αρχικό διάλυμα

$X_t$  (g) : η απομένουσα ποσότητα της χρωστικής στο διάλυμα μετά από χρονικό διάστημα  $t$

$X$  (g) : η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο  $t$

$C_0, C_t, C$  (g / L) : οι συγκεντρώσεις της χρωστικής στις διάφορες φάσεις της διεργασίας.

Η προσροφητική χωρητικότητα δηλαδή η μέγιστη ποσότητα της προσροφούμενης χρωστικής ( $X/m$ ) για την συγκεκριμένη μάζα του προσροφητή που αντιστοιχεί στον μέγιστο χρόνο της πειραματικής δοκιμής υπολογίζεται ως εξής:

$$(\text{προσροφητική χωρητικότητα}) = X/m = (X_0 - X_t) / m \quad (3)$$

Όπου:

$X, X_0, X_t$ : η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο  $t$ , η ποσότητα της χρωστικής στο αρχικό διάλυμα, η απομένουσα ποσότητα της χρωστικής στο διάλυμα μετά από χρονικό διάστημα  $t$ . Εδώ το  $t$  εκφράζει το μέγιστο χρόνο προσρόφησης.

Η χάραξη των ισόθερμων καμπυλών με βάση τον εμπειρικό νόμο του Freundlich και οι υπολογισμοί γίνονται με βάση τη σχέση;

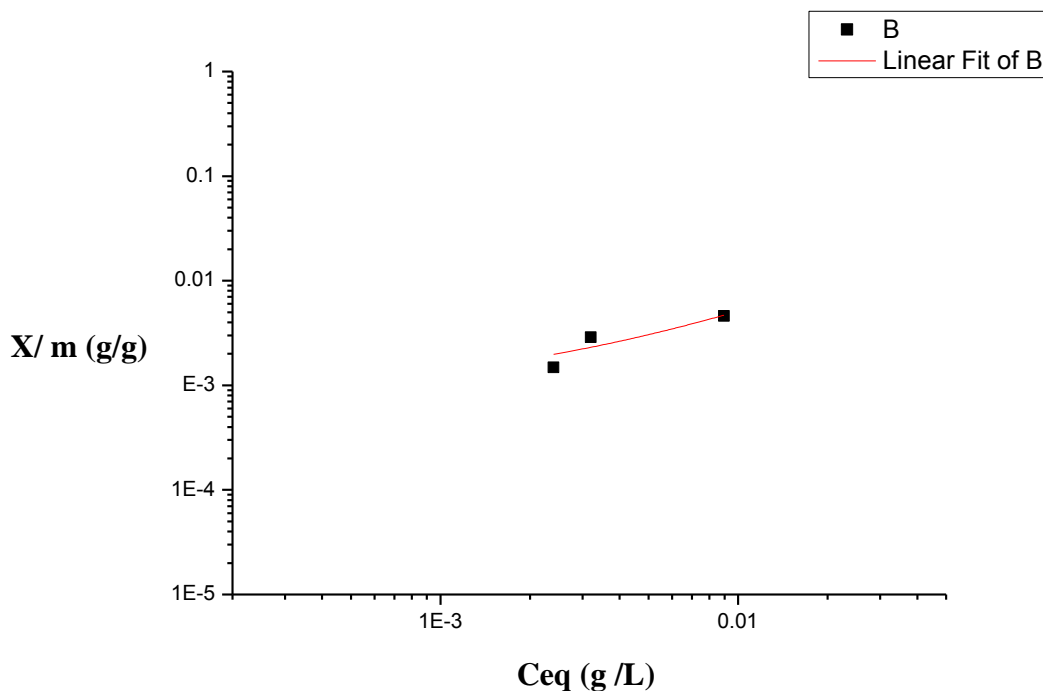
$$X / m = k * C^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{ή } \log (X / m) = \log k + (1/n) * \log C \quad (5)$$

όπου :

$X$  (g),  $m$ (g),  $C$  (g / L) η τελική εναπομείνουσα συγκέντρωση (ή αλλιώς συγκέντρωση ισορροπίας) της χρωστικής,  $k$  και  $1/n$  είναι σταθερές για δεδομένο σύστημα προσροφητή-διαλύματος. Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται ως ευθεία γραμμή σε διπλό λογαριθμικό χαρτί με βάση τη σχέση (5). Τέλος υπολογίζονται οι σταθερές  $k$  και  $1/n$  γραφικά.

Σύμφωνα με το Σχήματα 7.26. για την ανθρακοποίηση οι τιμές της αποτέμνουσας  $\log k$  και της κλίσης  $1/n$  υπολογίστηκαν ίσες με  $\log k = 0.99 \cdot 10^{-3}$ ,  $1/n = 0.411$ .



**Σχήμα 7.26.** Προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου από υδατικό διάλυμα από ανθρακοποιημένα υλικά σύμφωνα με την εξίσωση - ισόθερμος Freundlich  $X/m = k C_{eq}^{1/n}$

Η τιμή της σταθεράς  $1/n$  (κλίση) χαρακτηρίζει ποιοτικά το φαινόμενο της προσρόφησης δηλαδή όσο μικρότερη είναι η τιμή της (αντίθετα όσο μεγαλύτερη η τιμή του  $n$ ) τόσο ισχυρότερα συγκρατείται το προσροφούμενο συστατικό στην επιφάνεια του υλικού. Η αποτέμνουσα  $k$  χαρακτηρίζει το φαινόμενο ποσοτικά, όσο μεγαλύτερη τιμή έχει τόσο καλύτερη είναι η προσρόφηση.

**Πίνακας 7.2.** Σταθερές εξίσωσης - ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση από υδατικό διάλυμα κυανού του μεθυλενίου από ανθρακοποιημένο υλικό

| Ανθρακοποίηση σε<br>$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ | Κυανού του μεθυλενίου |       |                |
|---|-----------------------|-------|----------------|
|   | Αποτέμνουσα           |       | Κλίση<br>$1/n$ |
|   | $\log k$              | $k$   |                |
|   | $0.99 \cdot 10^{-3}$  | 1.002 | 0.411          |

#### 7.4. Θερμοδυναμική της προσρόφησης υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρικού

Ένα σύστημα που περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες έχει ενέργεια που ονομάζεται εσωτερική ενέργεια (U). Η εσωτερική ενέργεια είναι η ολική ενέργεια του συστήματος και περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια των σωματιδίων του συστήματος (μορίων, ιόντων, ατόμων) και την δυναμική ενέργεια που οφείλεται στους χημικούς δεσμούς και στις διαμοριακές δυνάμεις.

Ενθαλπία (H) ονομάζεται η ολική ενέργεια του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται υπό σταθερή πίεση, και ορίζεται από την σχέση:  $H = U + PV$

Η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται αριθμητικά με τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά μία χημική αντίδραση, όταν αυτή γίνεται υπό σταθερή πίεση. Σε μια χημική αντίδραση και κατ'επέκταση κατά το σχηματισμό συμπλόκων η διαφορά ενθαλπίας είναι ίση με την συνολική ενθαλπία προϊόντων μείον τη συνολική ενθαλπία αντιδρώντων.

$$\Delta H_{\text{αντιδ}} = \sum \Delta H_{\text{προϊόντων}} - \sum \Delta H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Αντιδράσεις που απελευθερώνουν θερμότητα ονομάζονται εξώθερμες αντιδράσεις, ενώ αντιδράσεις που απορροφούν θερμότητα ονομάζονται ενδόθερμες αντιδράσεις. Για τις εξώθερμες αντιδράσεις η ενθαλπία των προϊόντων είναι χαμηλότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων, δηλαδή ισχύει  $\sum \Delta H_{\text{προϊόντων}} < \sum \Delta H_{\text{αντιδρώντων}}$  και συνεπώς  $\Delta H < 0$  αντίδρασης (αρνητικό πρόσημο). Για τις ενδόθερμες αντιδράσεις ισχύει  $\sum \Delta H_{\text{προϊόντων}} > \sum \Delta H_{\text{αντιδρώντων}}$  και επομένως  $\Delta H > 0$  αντίδρασης (θετικό πρόσημο).

Η θερμοδυναμική κατάσταση ενός συστήματος καθορίζεται με βάση τα καταστατικά μεγέθη που είναι η θερμοκρασία (T), ο όγκος (V), η πίεση (P) και η σύσταση: αριθμός mol (n). Η ενθαλπία είναι μια καταστατική ιδιότητα του συστήματος, εξαρτάται δηλαδή από τα καταστατικά μεγέθη και όχι από την πορεία που έφτασε το σύστημα στην συγκεκριμένη κατάσταση. Θα πρέπει να οριστεί κάποια κατάσταση αναφοράς των διαφόρων ουσιών ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των λαμβανόμενων τιμών. Σαν τέτοια έχει οριστεί η πρότυπη κατάσταση, η οποία είναι: για κάθε αέριο πίεση 1 atm και ιδανική συμπεριφορά, για υγρό ή στερεό το καθαρό υγρό ή στερεό υπό πίεση 1 atm και για διάλυμα η συγκέντρωση 1M. Σαν θερμοκρασία αναφοράς επιλέγεται συνήθως η θερμοκρασία των 25 °C.

Όταν τόσο τα αντιδρώντα, όσο και τα προϊόντα λαμβάνονται στη πρότυπη κατάσταση, η αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία και συμβολίζεται  $\Delta H^0$  [56]. Αντίστοιχα η εξίσωση θα γίνει:

$$\Delta H^0_{\text{αντιδ}} = \sum \Delta H^0_{\text{προϊόντων}} - \sum \Delta H^0_{\text{αντιδρώντων}}$$

Εντροπία ονομάζεται η θερμοδυναμική ιδιότητα που σχετίζεται με το βαθμό αταξίας σε ένα σύστημα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αταξίας σένα σύστημα, τόσο μεγαλύτερη η εντροπία του συστήματος. Η μεταβολή της εντροπίας σε ένα σύστημα είναι ευθέως ανάλογη προς το ποσό της θερμότητας q που απορροφάται και αντιστρόφως ανάλογη προς τη θερμοκρασία T.



$$\Delta S = \frac{q_{\text{αντιδ}}}{T}$$

Η εξίσωση ισχύει μόνο για αντιστρεπτές μεταβολές, γι' αυτό αντ  $q = q_{\text{αντιδ}}$ . Από την εξίσωση συνεπάγεται ότι η εντροπία έχει μονάδες J/K.

Σε μια χημική αντίδραση ή συμπλοκοποίηση η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται βάση του γενικού τύπου:

$$\Delta S = \sum \Delta S_{\text{προϊόντων}} - \sum \Delta S_{\text{αντιδρώντων}}$$

ενώ αντίστοιχα η μεταβολή της πρότυπης απόλυτης εντροπίας  $\Delta S^0$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0_{\text{προϊόντων}} - \sum \Delta S^0_{\text{αντιδρώντων}}$$

Η μελέτη της εντροπίας ενός συστήματος δημιουργήθηκε από την ανάγκη εισαγωγής νέων θερμοδυναμικών συναρτήσεων για την ερμηνεία του αυθόρμητου μίας αντίδρασης. Παρόλα αυτά η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος δεν μπορεί να αποτελεί από μόνη της κριτήριο για αυθόρμητη μεταβολή και αυτό γιατί πρέπει πάντοτε να λαμβάνονται υπόψιν τρεις μεταβολές εντροπίας: η μεταβολή εντροπίας του ίδιου του συστήματος  $\Delta S_{\text{συστ}}$ , η μεταβολή εντροπίας του περιβάλλοντος  $\Delta S_{\text{περ}}$  και η συνολική μεταβολή εντροπίας  $\Delta S_{\text{ολ}}$  η οποία ονομάζεται μεταβολή εντροπίας του σύμπαντος  $\Delta S_{\text{συμπ}}$ . Έτσι, προκύπτει η σχέση:

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{συμπ}} = \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περ}}$$

Η σχέση οδηγεί στο βασικό κριτήριο για αυθόρμητες μεταβολές που είναι:

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{συμπ}} = \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περ}} > 0$$

δηλαδή όλες οι αυθόρμητες μεταβολές ή φυσικές μεταβολές οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος. Η πρόταση αυτή αποτελεί μία από τις πολλές μορφές διατύπωσης του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Σύμφωνα με τη σχέση, αν μία μεταβολή οδηγεί σε θετικό  $\Delta S_{\text{ολ}}$ , τότε η μεταβολή είναι ασφαλώς αυθόρμητη, ενώ αν οδηγεί σε αρνητικό  $\Delta S_{\text{ολ}}$  η μεταβολή είναι ασφαλώς μη αυθόρμητη.

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για το καθορισμό της διαδικασίας της προσρόφησης είναι η πρότυπη ενθαλπία ( $\Delta H^0$ ), η πρότυπη εντροπία ( $\Delta S^0$ ) και η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^0$ ) εξαιτίας της μεταφοράς μονάδων από τη διαλυμένη ουσία του διαλύματος προς τη στερεή - υγρή διεπιφάνεια [56]. Οι τιμές της πρότυπης ενθαλπίας ( $\Delta H^0$ ) και της πρότυπης εντροπίας ( $\Delta S^0$ ) υπολογίζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T}$$

Όπου  $R = 8.314$  (J/mol K), είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων

$T$  (K) είναι η θερμοκρασία του διαλύματος και

$K_d$  είναι συντελεστής κατανομής η οποία υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e}$$

Όπου  $C_{Ae}$  (mg/l) είναι ποσό που έχει προσροφηθεί στο στερεό κατά την ισορροπία και  $C_e$  (mg/l) είναι η συγκέντρωση του διαλύματος στην ισορροπία.

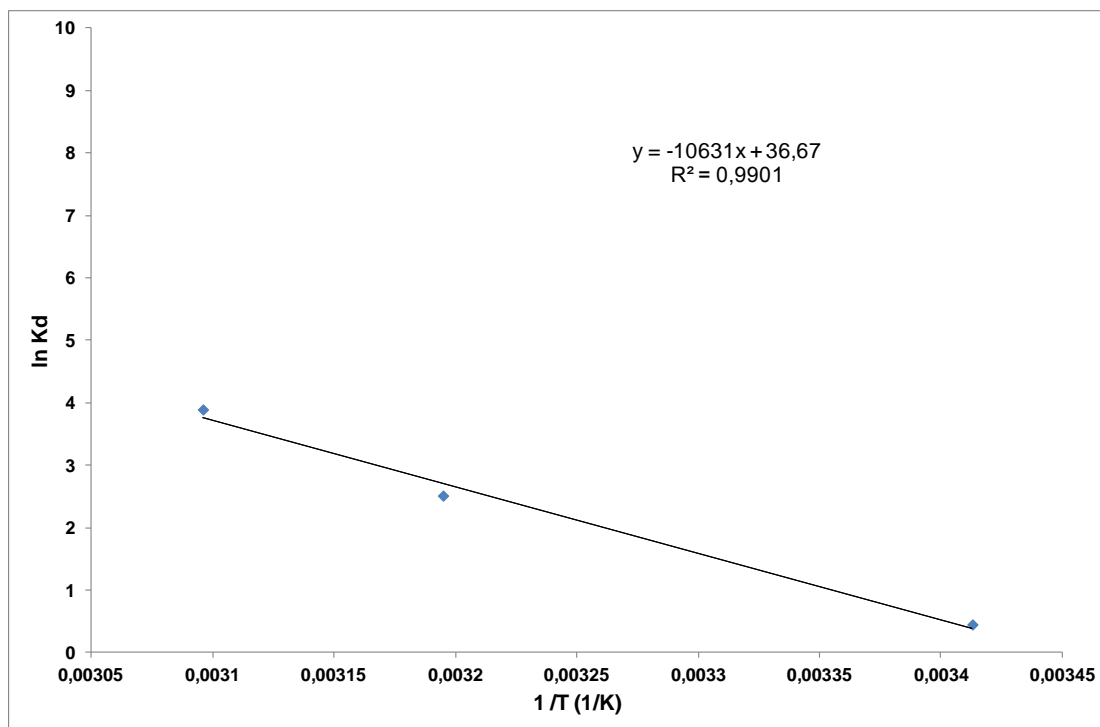
Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$

Οι I. A. W. Tan and all, μελέτησαν τις θερμοδυναμικές παραμέτρους κατά την διαδικασία της προσρόφησης για ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό παρασκευασμένο από φλοιό καρύδας. Όλες οι δοκιμές του αποχρωματισμού πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες όπου αφού είχαν τοποθετηθεί 0.10 g ενεργού άνθρακα σε έκαστη εν συνεχεία προστέθηκαν 100 ml κυανού του μεθυλενίου ποικίλων αρχικών συγκεντρώσεων που κυμαίνονταν μεταξύ 50-500 mg/l. Κάθε φιάλη τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα των 120 rpm σε θερμοκρασία 30°C για 30h ώστε να επέλθει η ισορροπία. Το πείραμα επαναλήφθηκε και για τις θερμοκρασίες των 40 °C και 50 °C για τη θερμοδυναμική μελέτη. Από τις μετρήσεις τους υπολογίσθηκαν τα μεγέθη  $\Delta H^\circ = -20812.40$  (J / mol),  $\Delta S^\circ = 51.64$  (J / mol K),  $\Delta G^\circ_{(30^\circ C)} = -4958.53$  (J / mol),  $\Delta G^\circ_{(40^\circ C)} = -5088.65$  (J / mol) και  $\Delta G^\circ_{(50^\circ C)} = -3897.53$  (J / mol). Η αρνητική τιμή του  $\Delta H^\circ$  αποδικνύει την εξώθερμη φύση την αντίδρασης προσρόφησης. Αυτή η μείωση στην ικανότητα προσρόφησης με αύξηση της θερμοκρασίας είναι γνωστό ότι οφείλεται στην ενδυνάμωση του σταδίου της εκρόφησης κατά τη διαδικασία προσρόφησης. Επίσης οφείλεται στην εξασθένιση των δυνάμεων προσρόφησης ανάμεσα στις ενεργές ομάδες του ενεργοποιημένου άνθρακα και της χρωστικής καθώς και μεταξύ των γειτονικών μορίων του κυανού του μεθυλενίου κατά τη φάση της προσρόφησης. Η παρουσία ανάδευσης κατά την πειραματική διαδικασία του αποχρωματισμού οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της προσρόφησης δεν ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης, λόγω της απουσίας διεπιφάνειας μεταξύ προσροφητικού υλικού / διαλύματος [57].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι θερμοδυναμικές παραμετροί κατά την διαδικασία της προσρόφησης για ανθρακούχο υλικό παρασκευασμένο από γεωργικό παραπροϊόν ελαιοπυρήνα. Όλες οι δοκιμές του αποχρωματισμού πραγματοποιήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες με συγκέντρωση προσροφητικού / διαλύματος 20 /1 mg/ml. Ο αποχρωματισμός πραγματοποιήθηκε απουσία ανάδευσης για τις θερμοκρασίες των 20 °C, 40 °C και 50 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό διεπιφάνειας μεταξύ του προσροφητικού υλικού και του διαλύματος, έχοντας ως συνέπεια το φαινόμενο της προσρόφησης να ελέγχεται από αυτό της διάχυσης.

Στο Σχήμα 7.27. παρουσιάζεται το διάγραμμα του  $\ln k_d$  ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Οι τιμές του  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  υπολογίσθηκαν από την κλίση και την αποτέμνουσα, αντίστοιχα. Οι υπολογιζόμενες τιμές των  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3. Η θετική τιμή του  $\Delta H^\circ$  υποδεικνύει την ενδόθερμη φύση του συνολικού φαινομένου της προσρόφησης και της διάχυσης των μορίων της χρωστικής από το διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου. Επειδή η προσρόφηση, αυτή καθαυτή είναι εξώθερμη (ενώ το αντίστροφο φαινόμενο, δηλ. η εκρόφηση είναι ενδόθερμη) διαπιστώνεται ότι το φαινόμενο ελέγχεται από την διάχυση, η οποία στη υγρή κατάσταση ευνοείται με

θέρμανση, δηλ. έχει ενδόθερμη φύση. Οι θετικές τιμές του  $\Delta S^\circ$  υποδηλώνουν την συνάφεια του ανθρακοποιημένου υλικού με το κυανούν του μεθυλενίου καθώς και την αύξηση του βαθμού τυχαιότητας στην διεπιφάνεια στερεού / διαλύματος κατά την διάρκεια της προσρόφησης [53]. Η αρνητική τιμή του  $\Delta G^\circ$  υποδηλώνει την ευστάθεια της διαδικασίας και την αυθόρμητη φύση της προσρόφησης με καλή προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου στο ανθρακοποιημένο υλικό. Οι τιμές του  $\Delta G^\circ$  παρουσιάζουν σημαντική αύξηση, κατά απόλυτη τιμή, με αυξανόμενη θερμοκρασία υποδηλώνοντας ότι ευνοείται η διάχυση με αυξανόμενη θερμοκρασία.



**Σχήμα 7.27.** Γραφική παράσταση του  $\ln K_d$  ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας για συγκέντρωση του MB 0,032 g / L.

**Πίνακας 7.3.** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης του MB σε ανθρακούχο υλικό.

| Αρχική συγκέντρωση (g / L) | $\Delta H^\circ$ (J / mol) | $\Delta S^\circ$ (J / mol K) | $\Delta G^\circ$ (J / mol) |          |           |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|----------|-----------|
|                            |                            |                              | 293 K                      | 313K     | 323K      |
| 0,032                      | 88.386,134                 | 304,87                       | -1093,63                   | -6537,72 | -10451,17 |

## 8. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

### 8.1. Κινητική προσρόφησης

Τα κινητικά μοντέλα που βασίζονται στα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται για να διερευνηθούν το μηχανισμό της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου από τα ανθρακοποιημένα και τα ενεργοποιημένα δοκίμια. Τα πειραματικά δεδομένα εξετάζονται ως προς τις παρακάτω κινητικές εξισώσεις: ψευδοπρώτης τάξεως, ψευδοδεύτερης τάξεως, εξίσωση δύναμης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η εξίσωση στην οποία ταιριάζουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ευρίσκεται μέσω του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$ , οι τιμές του οποίου αποτελούν το πρώτο κριτήριο επιλογής της κατάλληλης εξίσωσης και η προσρόφηση στην ισορροπία αποτελεί το δεύτερο κριτήριο.

#### 8.1.1. Ψευδοπρώτης τάξεως

Η εξίσωση πρώτης τάξεως ή εξίσωση Lagergren εξετάζεται παρακάτω. Η διαφορική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (1)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (1) για τις οριακές συνθήκες από  $t=0$  έως  $t$ , και από  $q=0$  έως  $q=q_t$  προκύπτει ότι:

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

Η κλίση της γραφικής παράστασης  $\ln(q_e - q_t)$  συναρτήσεως του  $t$  δίνει το σταθερό ρυθμό προσρόφησης στην ισορροπία  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) και η αποτέμνουσα την προσρόφηση στην ισορροπία  $q_e$  [57,58].

#### 8.1.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως

Το μοντέλο της κινητικής ψευδοδεύτερης τάξεως βασίζεται στην ικανότητα προσρόφησης από την στερεά φάση. Η διαφορική εξίσωση δίνεται παρακάτω:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (1)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (1) για οριακές συνθήκες από  $t=0$  έως  $t$ , και από  $q=0$  έως  $q=q_t$  προκύπτει ότι:

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

Η κλίση της γραφικής παράστασης του  $t/q_t$  συναρτήσει του  $t$  χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η προσρόφηση στην ισορροπία  $q_e$  και από την αποτέμνουσα υπολογίζεται ο σταθερός ρυθμός προσρόφησης της ψευδοδεύτερης τάξης εξίσωσης  $k_2$  (g/ mg h) [57,58].

### 8.1.3. Εξίσωση δύναμης

Η κινητική της προσρόφησης μπορεί ακόμα να περιγραφεί από την εξίσωση της δύναμης, η οποία αναπτύσσει μια συσχέτιση μεταξύ της μάζας του προσροφούμενου υλικού ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου σε χρόνο  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), σε σχέση με το χρόνο  $t$ :

$$q_t = \alpha t^n \quad (1)$$

Παίρνοντας το λογάριθμο της εξίσωσης (1) προκύπτει ότι:

$$\log(q_t) = \log(\alpha) + n \log(t)$$

Κάνοντας τη γραφική παράσταση του  $\log(q_t)$  συναρτήσει του  $\log(t)$ , ο λογάριθμος του  $\alpha$  καθορίζεται από την αποτέμνουσα της ευθείας γραμμής και η σταθερά  $n$  από τη κλίση [58].

### 8.1.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση

Τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για την εξέταση του ρόλου της διάχυσης ως μηχανισμού ελέγχου της διαδικασίας της προσρόφησης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το ποσό που προσροφάται  $q_t$ , σε χρόνο  $t$ , είναι ανάλογο με τη τετραγωνική ρίζα του χρόνου κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Οπότε προκύπτει ότι:

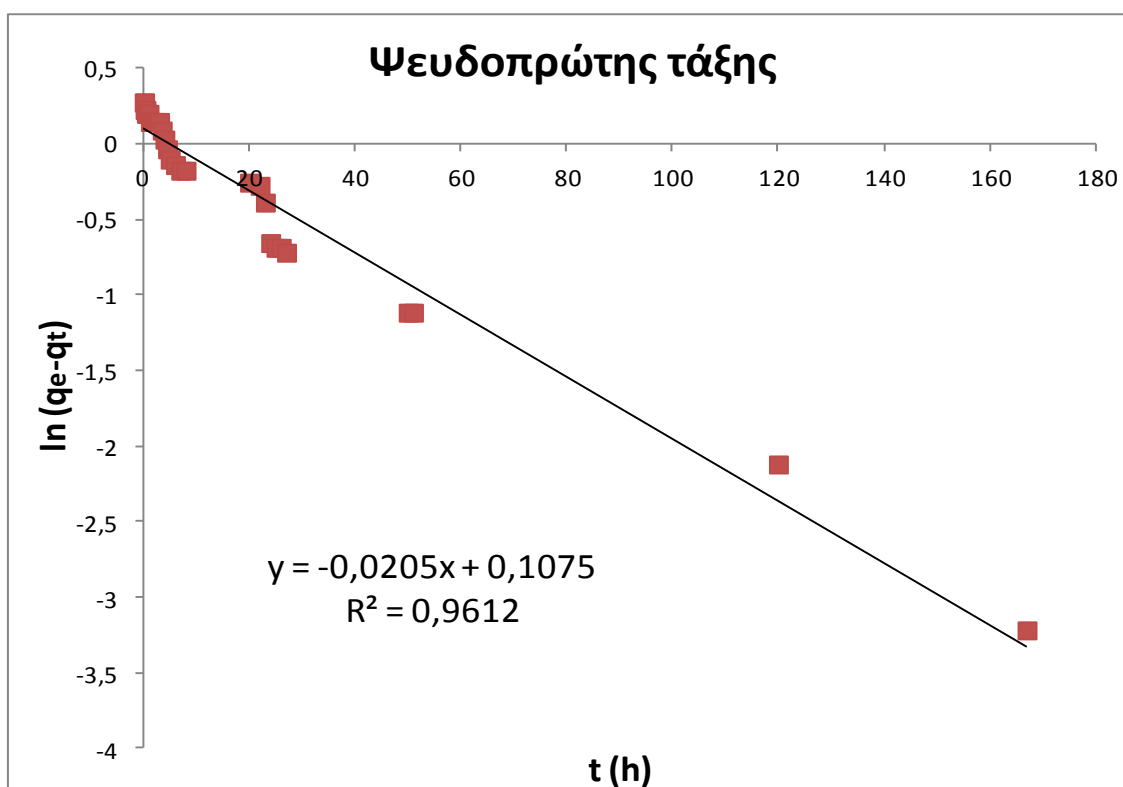
$$q_t = K_p t^{1/2} + Z$$

Εάν κυριαρχεί η ενδοσωματιδιακή διάχυση, το διάγραμμα του  $q_t$  συναρτήσει του  $t^{1/2}$  ακολουθεί μια ευθεία γραμμή όπου η κλίση δίδει την σταθερά  $K_p$  ενώ η αποτέμνουσα την σταθερά  $Z$ . Αν η ευθεία περνά από την αρχή των αξόνων τότε ο βραδύτερος ρυθμός εξαρτάται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Αλλιώς κάποιος άλλος μηχανισμός ακολουθείται. Η σταθερά  $Z$  δίνει πληροφορίες για το εύρος του οριακού στρώματος (δηλ. Όσο μεγαλύτερη είναι η αποτέμνουσα τόσο μεγαλύτερη είναι και η επίδραση του οριακού στρώματος) [57,58].

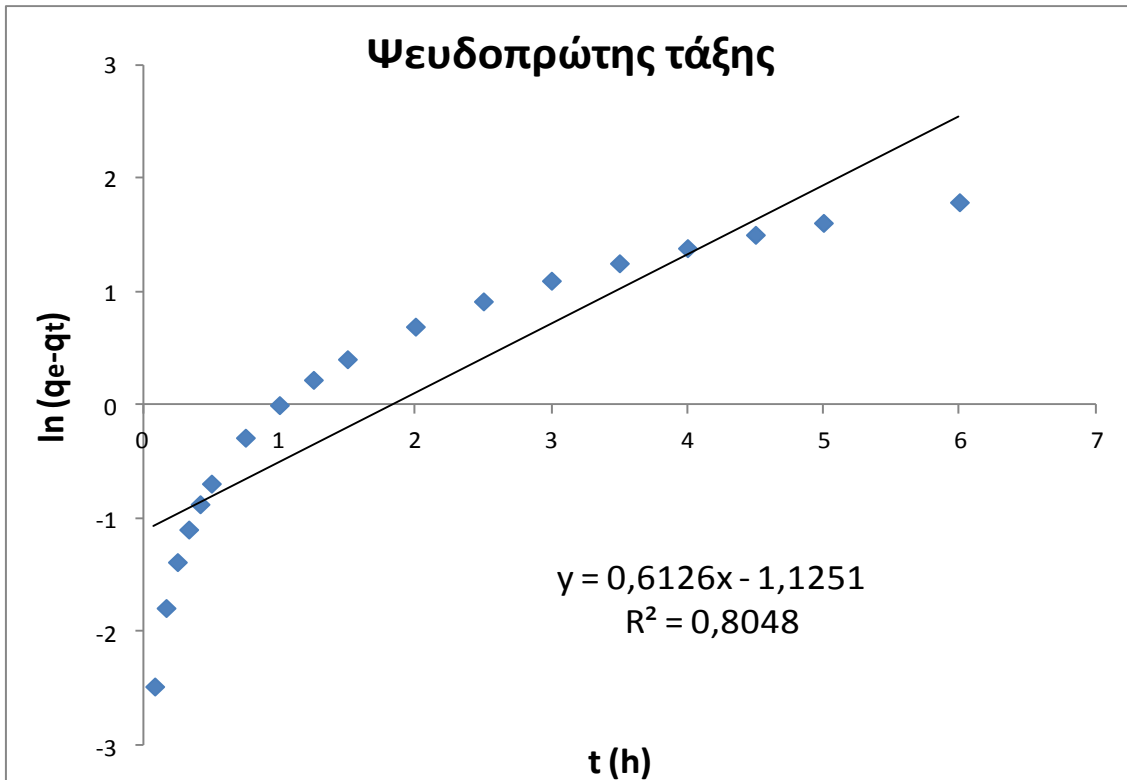
## 8.2. Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου

### 8.2.1. Ψευδοπρώτης τάξεως

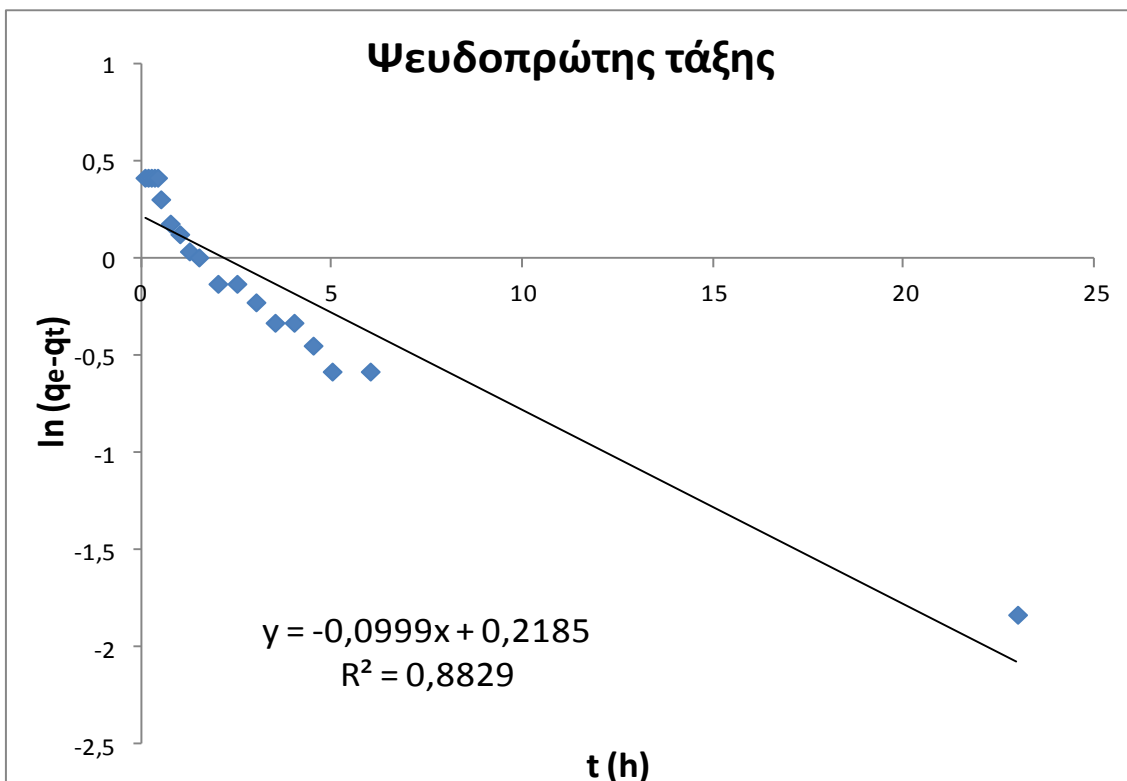
Στα Σχήματα 8.1. – 8.3. παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $\ln(q_e - q_t)$  ως προς το χρόνο  $t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Οι τιμές του  $k_1$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής του  $\ln(q_e - q_t)$  ως προς το χρόνο  $t$  και από την αποτέμνουσα υπολογίζεται η προσρόφηση στην ισοροπία  $q_{e,cal}$  (mg / g).



**Σχήμα 8.1.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.2.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 8.3.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

Στον Πίνακα 8.1. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Οι πειραματικές τιμές του  $q_{e,exp}$  δεν συμφωνούν με αυτές που υπολογίσθηκαν από το κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης ( $q_{e,cal}$ ), όπως φαίνεται και στον Πίνακα. Συνεπώς η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση της ψευδοπρώτης τάξης.

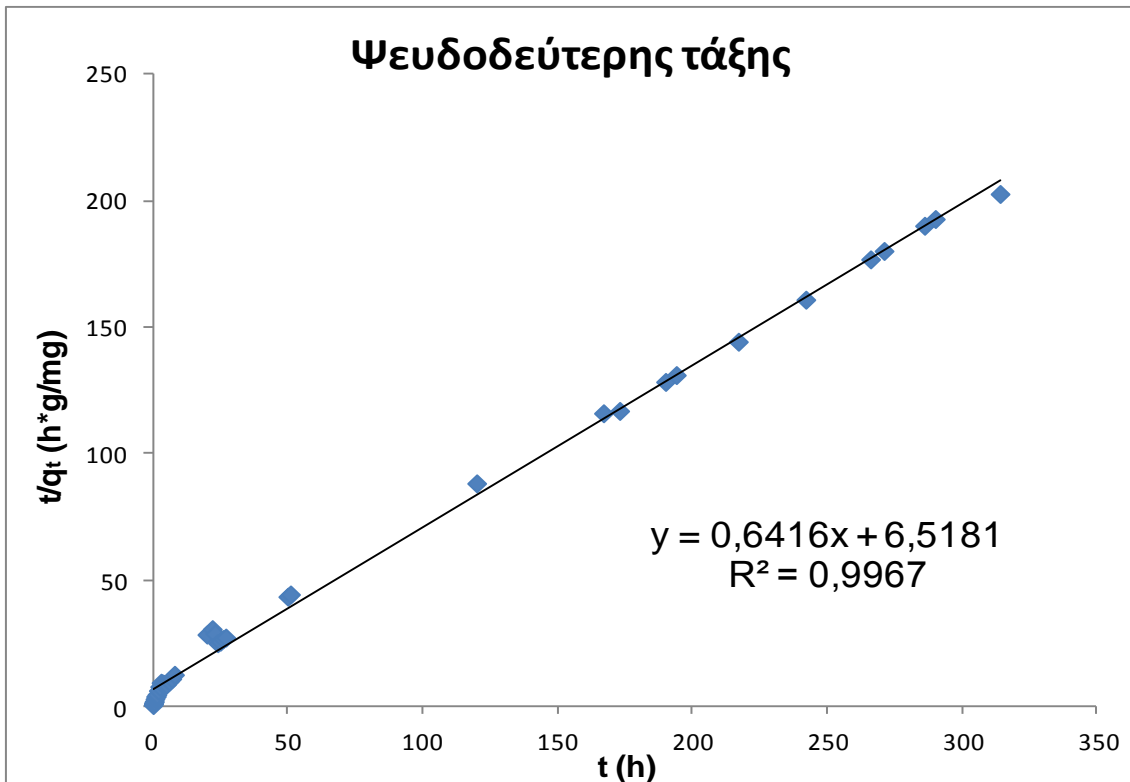
**Πίνακας 8.1.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης

|                      | $q_{e,exp}$<br>(mg / g) | T<br>(°C) | $q_{e,cal}$<br>(mg / g) | $k_1$<br>(h <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|----------------|
| Ψευδοπρώτης<br>τάξης | 1,48                    | 20        | 1,0938                  | 0,0205                      | 0,9612         |
|                      | 1,49                    | 40        | 0,3919                  | 0,6126                      | 0,8048         |
|                      | 1,52                    | 50        | 1,1999                  | 0,0999                      | 0,8829         |

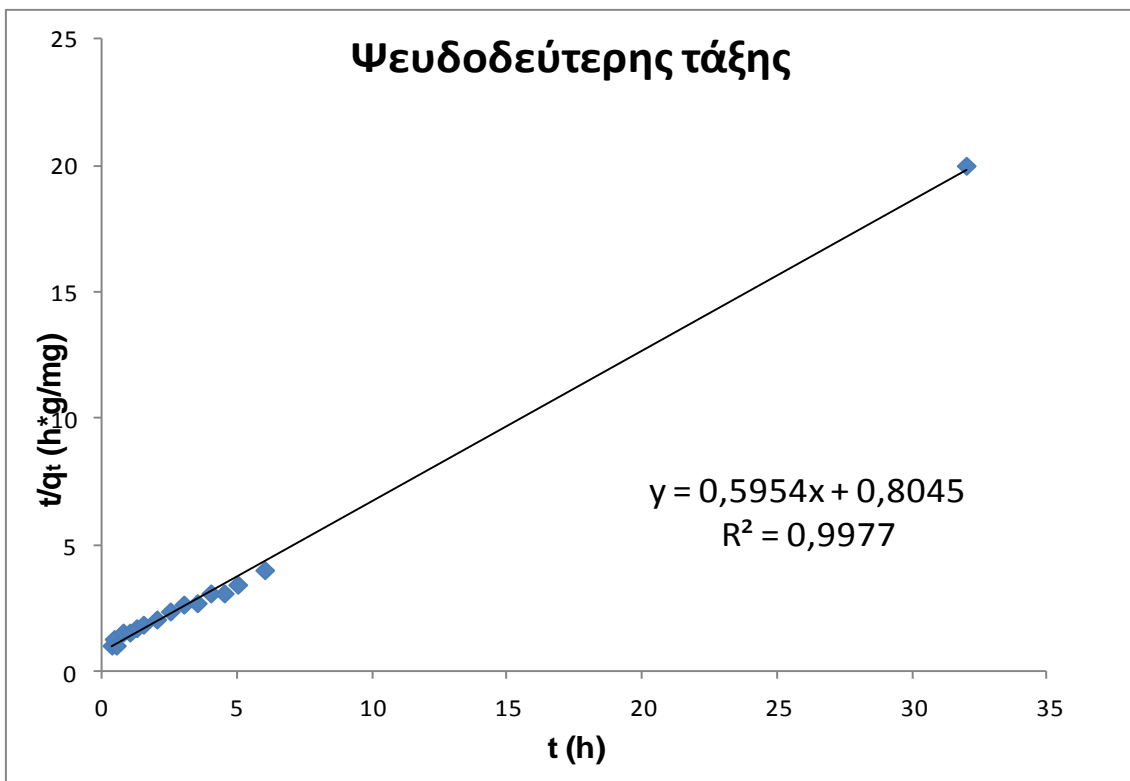
### 8.2.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως

Στα Σχήματα 8.4 – 8.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Οι τιμές του  $k_2$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  και από την αποτέμνουσα υπολογίζεται η προσρόφηση στην ισοροπία  $q_{e,cal}$  (mg / g). Αν το μοντέλο βρίσκει καλή εφαρμογή, η γραφική παράσταση του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  θα πρέπει να εμφανίσει μία γραμμική σχέση. Αυτή η διαδικασία είναι πιο πιθανό να έχει καλύτερη προβλέψη της συμπεριφοράς καθόλη την διάρκεια της προσρόφησης. Στον Πίνακα 8.2. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Η γραφική παράσταση που παριστάνεται με ευθεία γραμμή του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  υποδύκνυει μια καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών τιμών  $q_{e,exp}$  με αυτές που υπολογίσθηκαν από το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης ( $q_{e,cal}$ ), όπως φαίνεται και στον Πίνακα. Επιπλέον ο συντελεστής συσχέτισης R<sup>2</sup> είναι μεγαλύτερος από 0,99 για όλες τις θερμοκρασίες υποδύκνυοντας την καλή εφαρμογή του μοντέλου για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό.

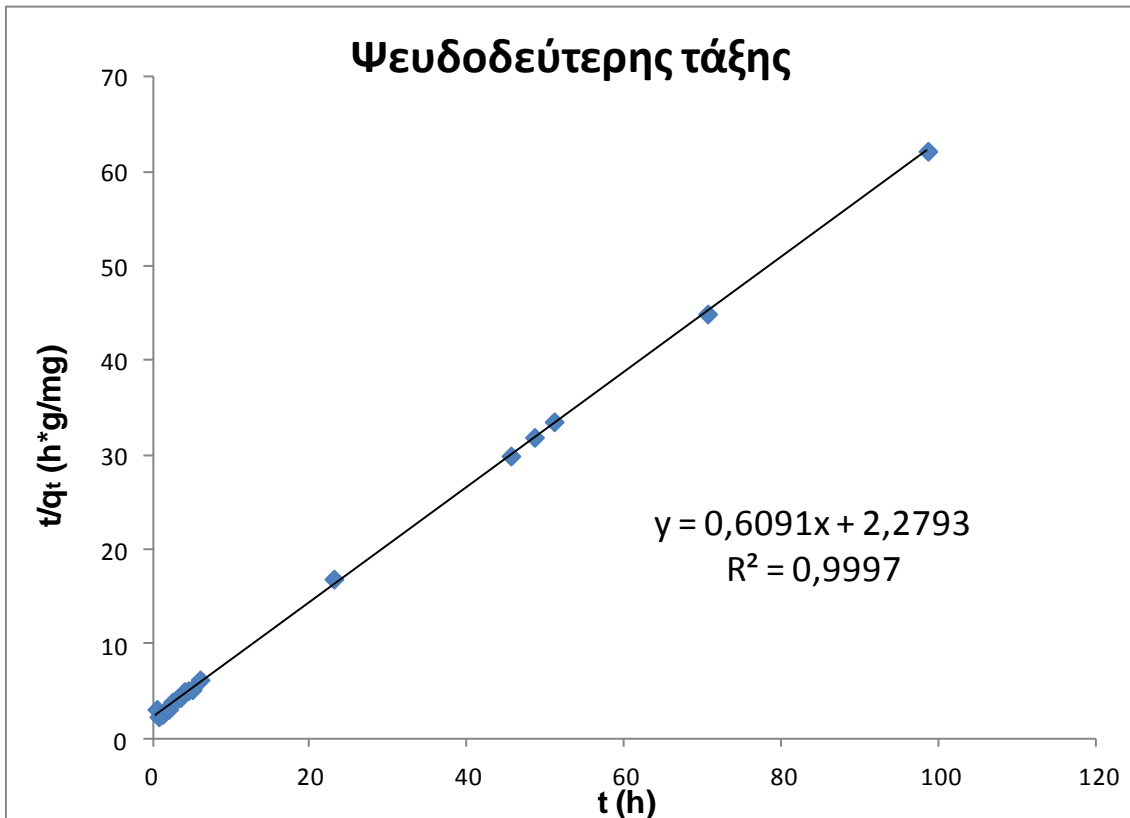




**Σχήμα 8.4.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.5.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 8.6.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

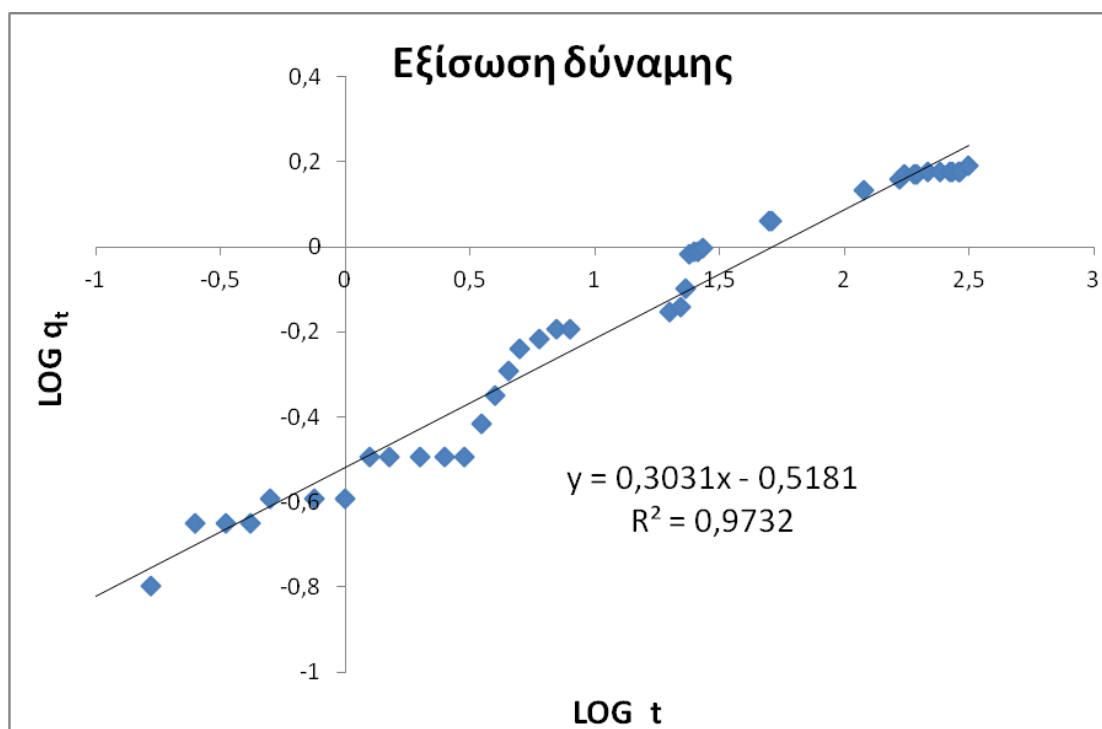
**Πίνακας 8.2.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

| Ψευδοδεύτερης τάξης | $q_{e,exp}$ | T    | $q_{e,cal}$ | $K_2$                                 | $R^2$  |
|---------------------|-------------|------|-------------|---------------------------------------|--------|
|                     | (mg / g)    | (°C) | (mg / g)    | (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |        |
|                     | 1,48        | 20   | 1,5586      | 0,06315                               | 0,9967 |
|                     | 1,49        | 40   | 1,6795      | 0,4407                                | 0,9977 |
|                     | 1,52        | 50   | 1,6418      | 0,1628                                | 0,9997 |

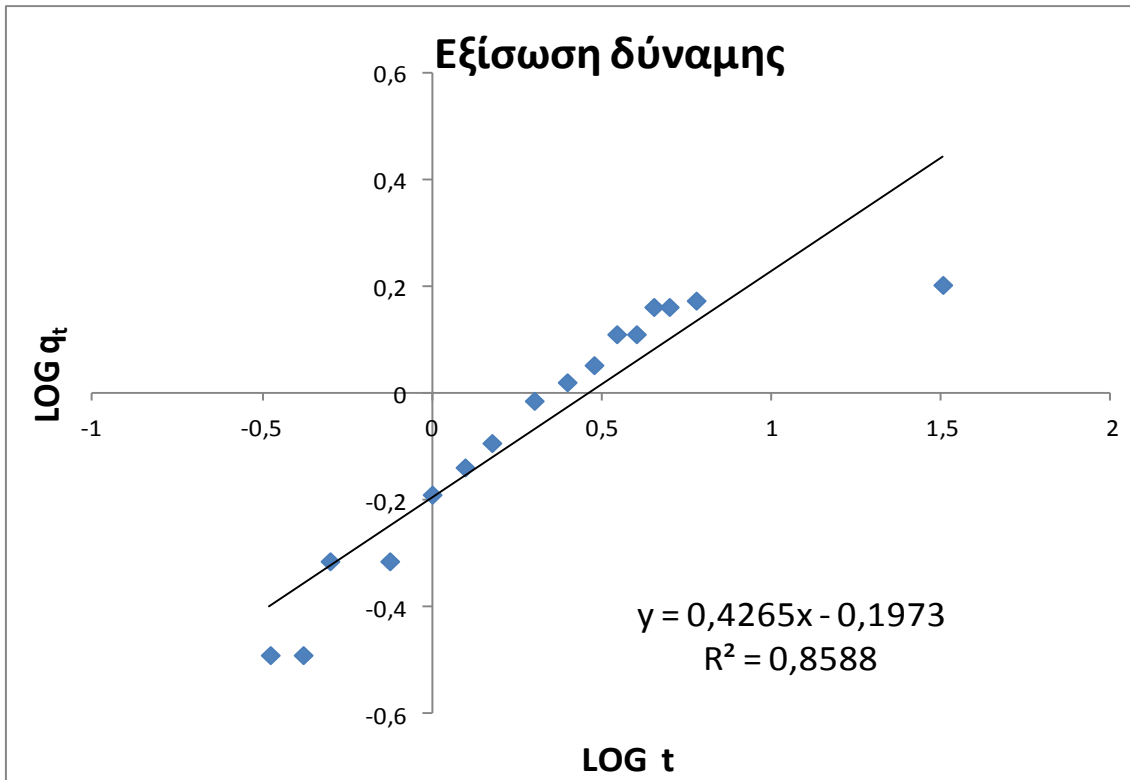
### 8.2.3. Εξίσωση δύναμης

Στα Σχήματα 8.7. – 8.9. παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $\log q_t$  ως προς το λογάριθμο του χρόνου  $\log t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωση δύναμης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Οι τιμές του  $n$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής  $\log q_t$  ως προς το λογάριθμο του χρόνου  $\log t$  και από την αποτέμνουσα υπολογίζεται η τιμή του αρχικού ρυθμού της εξίσωσης δύναμης  $a$  (mg / g h).

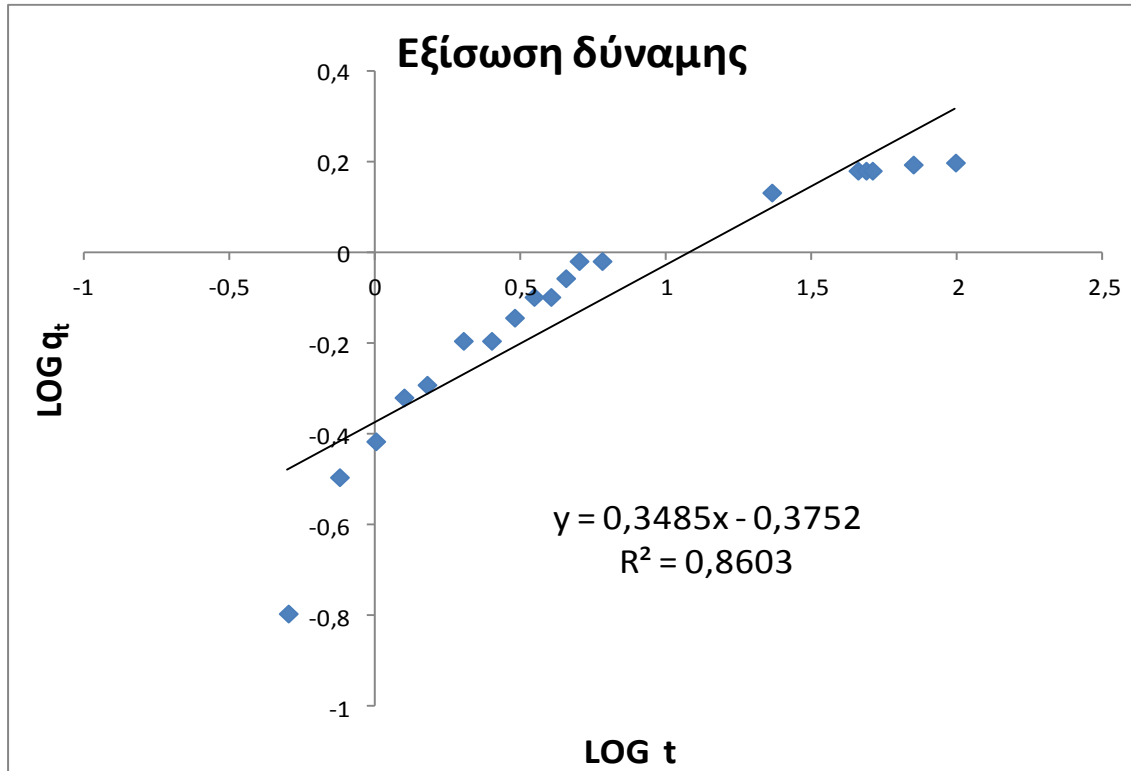
Στον Πίνακα 8.3. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο εξίσωση δύναμης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι σχετικά μικρές επομένως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση δύναμης.



**Σχήμα 8.7.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.8.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 8.9.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

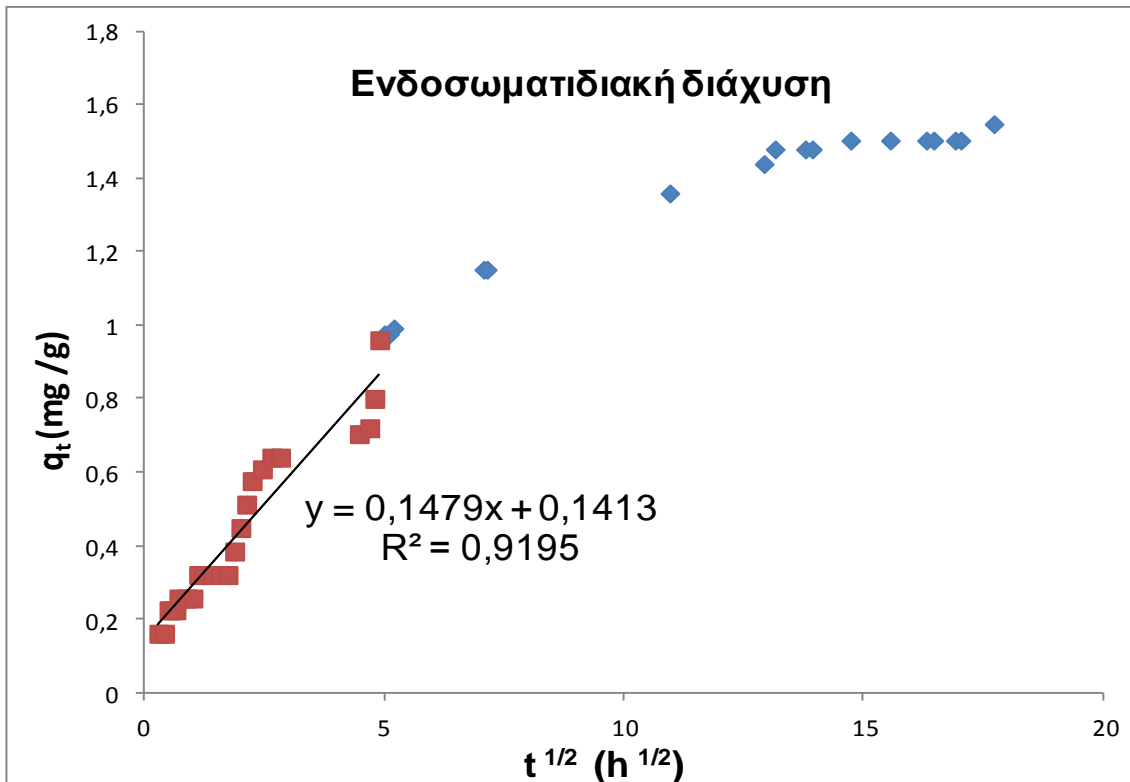
**Πίνακας 8.3.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο εξίσωσης δύναμης

|                        | <b>T</b><br>(°C) | <b>α</b><br>(mg / g h) | <b>n</b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|------------------------|------------------|------------------------|----------|----------------------|
| <b>Εξίσωση δύναμης</b> | 20               | 0,3033                 | 0,3031   | 0,9732               |
|                        | 40               | 0,6349                 | 0,4265   | 0,8588               |
|                        | 50               | 0,4215                 | 0,3485   | 0,8603               |

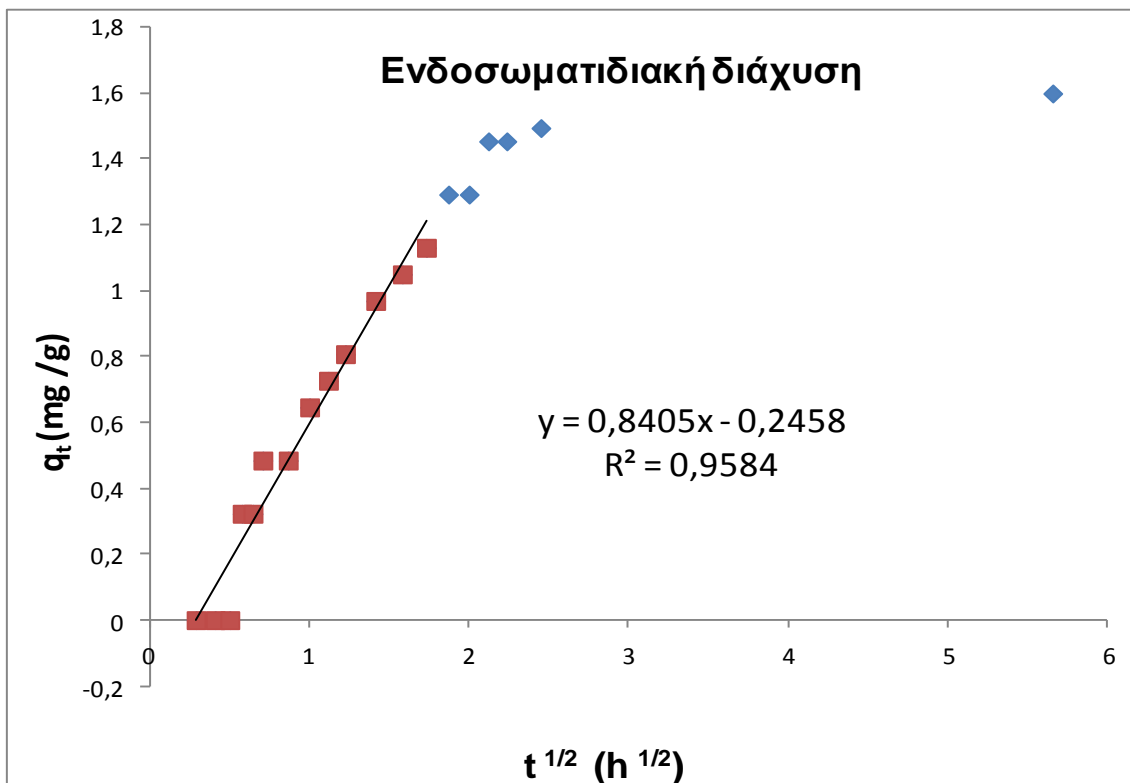
#### **8.2.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση**

Στα Σχήματα 8.10 – 8.13 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $q_t$  ως προς την ρίζα του χρόνου  $t^{1/2}$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης της ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Οι τιμές του  $K_p$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής και από την αποτέμνουσα υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς  $Z$ . Οι τιμές του  $Z$  σχετίζονται με το πάχος του οριακού στρώματος, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο μεγαλύτερο είναι και η επίδραση στο οριακό στρώμα.

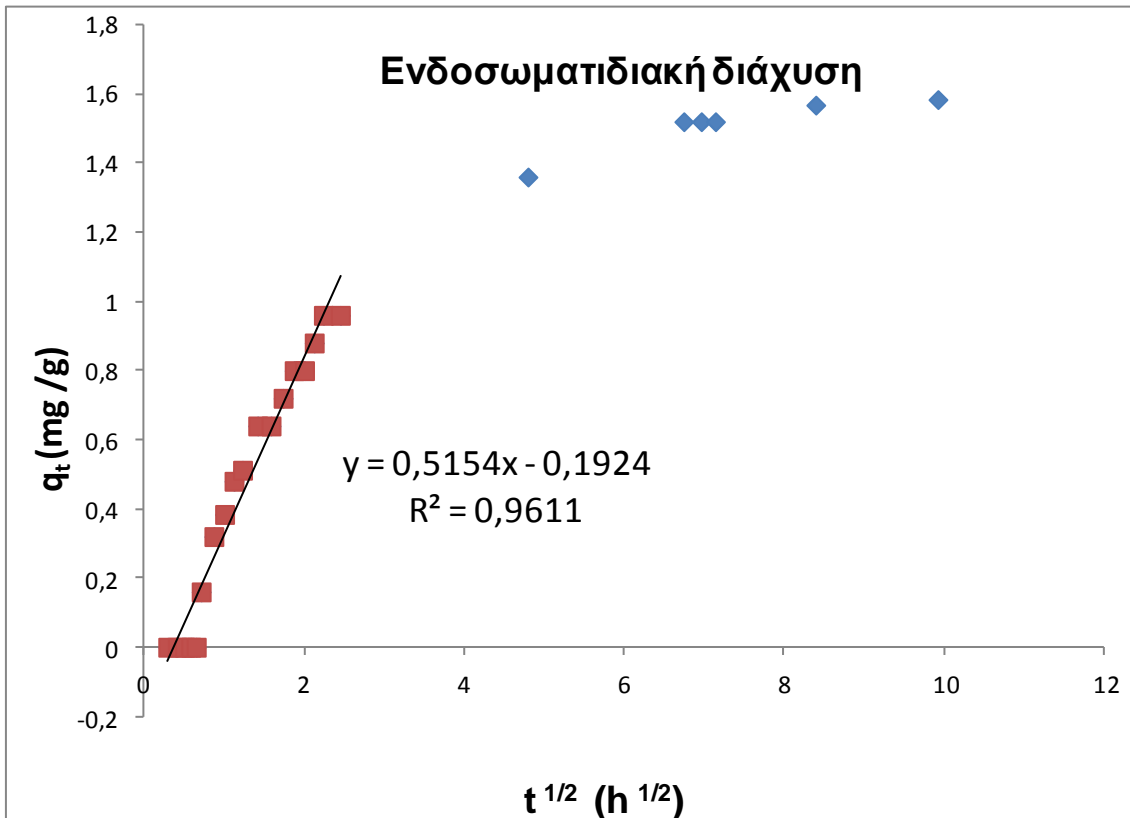
Στον Πίνακα 8.4. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο προσρόφησης της ενδοσωματιδιακής διάχυσης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι μικρότερες από αυτές του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης και επομένως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης.



**Σχήμα 8.10.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.11.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 8.12.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ανθρακοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

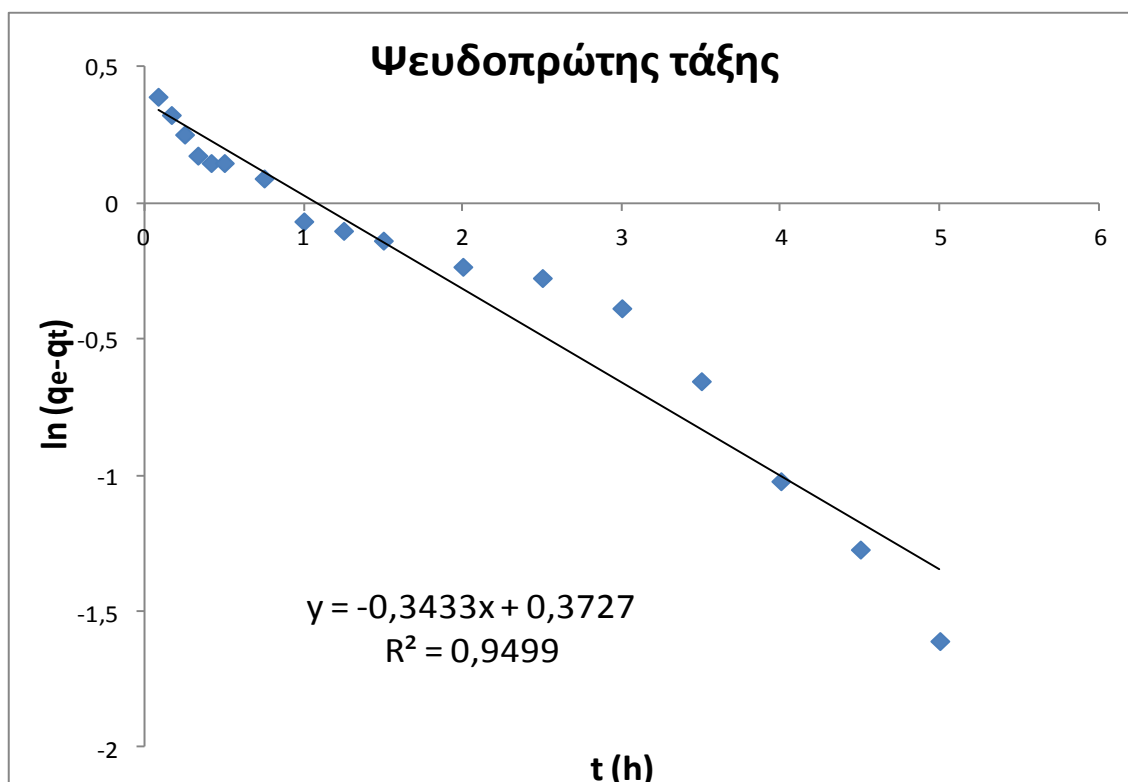
**Πίνακας 8.4.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης

|                                    | <b>T</b><br>(°C) | <b>Z</b> | <b>K<sub>p</sub></b><br>(mg / g h <sup>1/2</sup> ) | <b>R<sup>2</sup></b> |
|------------------------------------|------------------|----------|--|----------------------|
| <b>Ενδοσωματιδιακή<br/>διάχυση</b> | 20               | 0,1413   | 0,1479   | 0,9195               |
|                                    | 40               | -0,2458  | 0,8405   | 0,9584               |
|                                    | 50               | -0,1924  | 0,5154   | 0,9611               |

### 8.3. Αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από Ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου

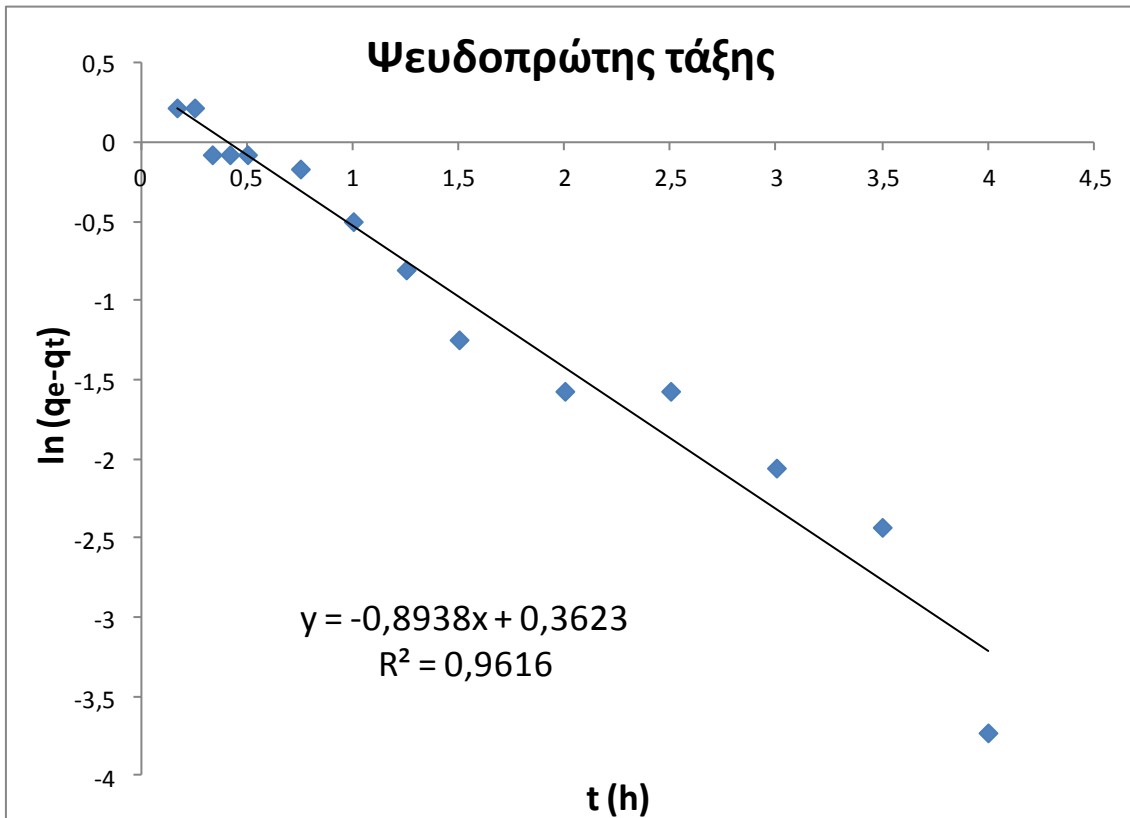
#### 8.3.1. Ψευδοπρώτης τάξεως

Στα Σχήματα 8.13. – 8.15. παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $\ln(q_e - q_t)$  ως προς το χρόνο  $t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα.

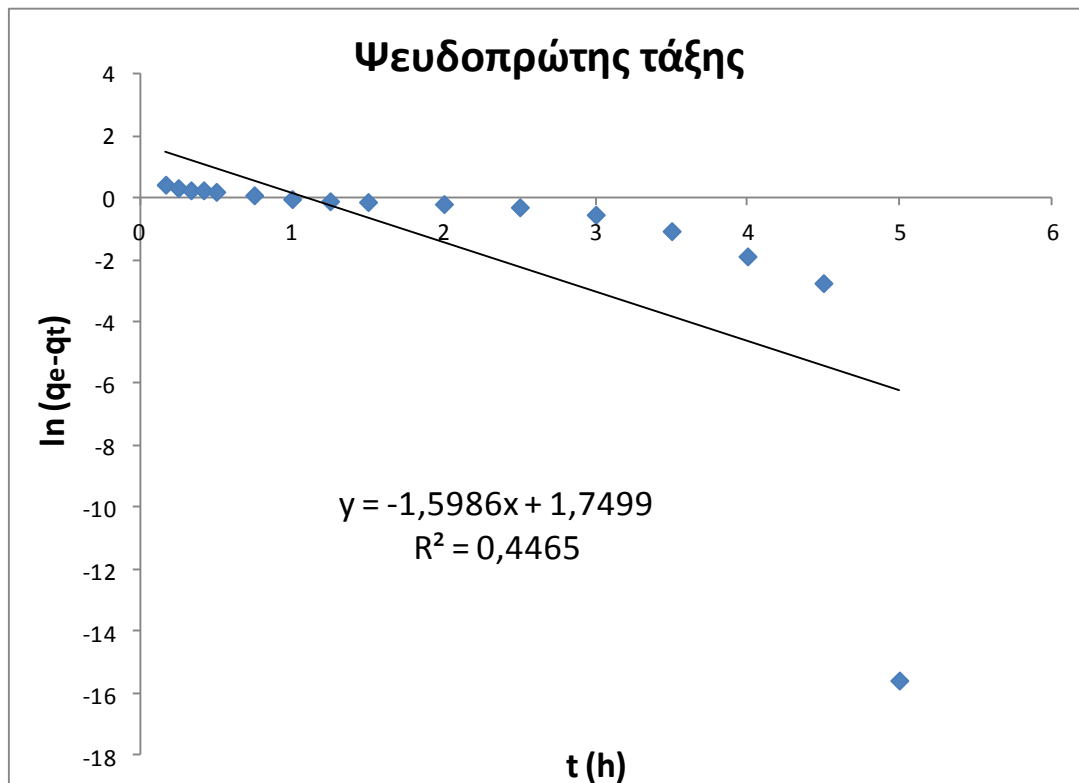


**Σχήμα 8.13.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.





**Σχήμα 8.14.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



**Σχήμα 8.15.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοπρώτης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

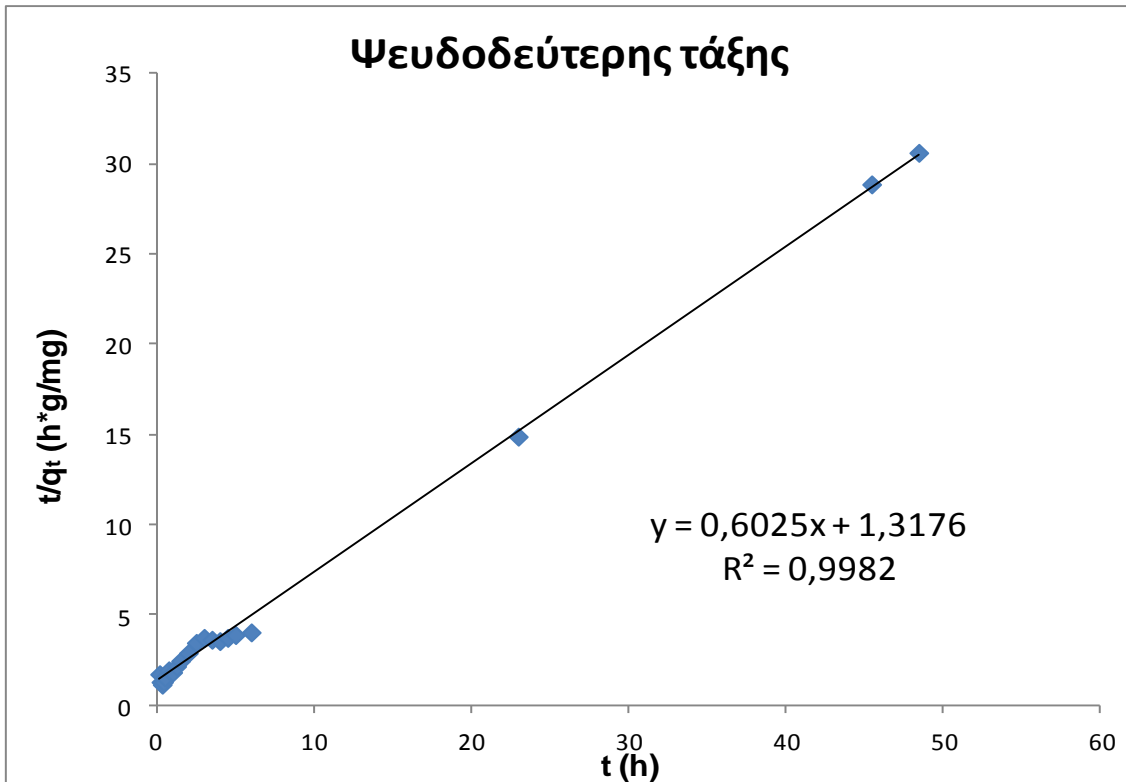
Στον Πίνακα 8.5. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Οι πειραματικές τιμές του  $q_{e,exp}$  δεν συμφωνούν με αυτές που υπολογίσθηκαν από το κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης ( $q_{e,cal}$ ), όπως φαίνεται και στον Πίνακα. Συνεπώς η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση της ψευδοπρώτης τάξης.

**Πίνακας 8.5.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης

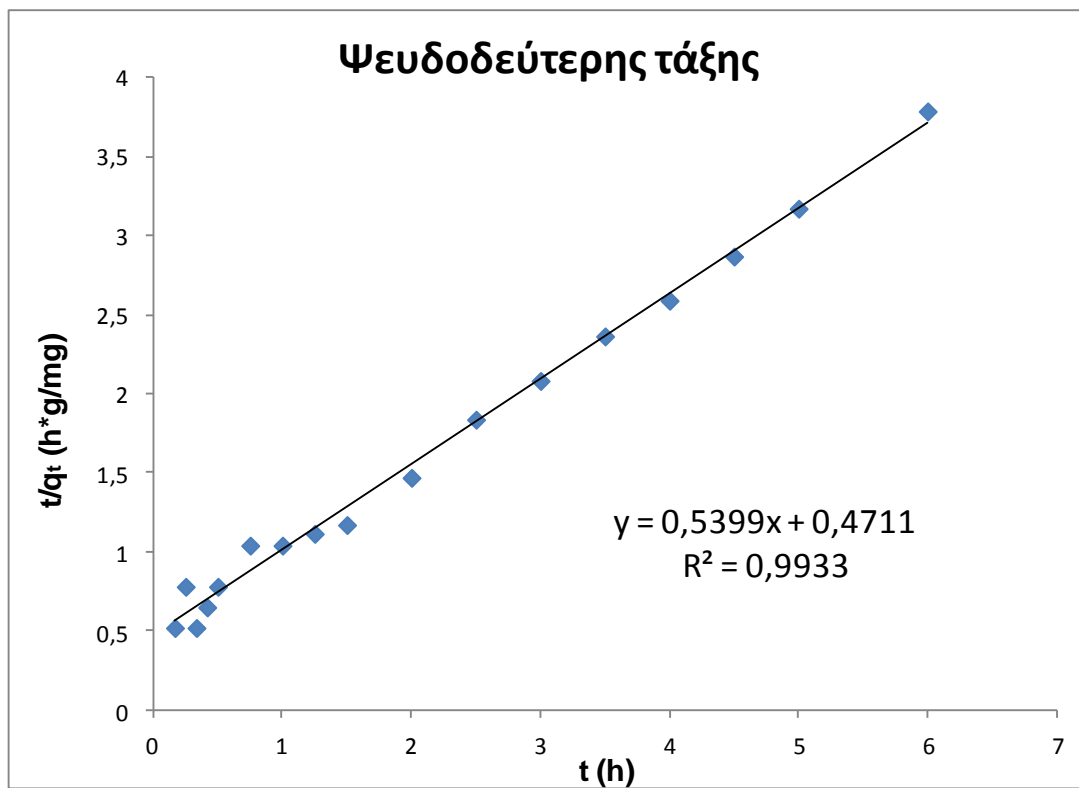
| Ψευδοπρώτης<br>τάξης | $q_{e,exp}$ | T      | $q_{e,cal}$ | $k_1$              | $R^2$  |
|----------------------|-------------|--------|-------------|--------------------|--------|
|                      | (mg / g)    | (°C)   | (mg / g)    | (h <sup>-1</sup> ) |        |
|                      | 1,48        | 20     | 1,3646      | 0,3433             | 0,9499 |
|                      | 1,57        | 40     | 1,3528      | 0,8938             | 0,9616 |
| 1,54                 | 50          | 4,3050 | 1,5986      | 0,4465             |        |

### 8.3.2. Ψευδοδεύτερης τάξεως

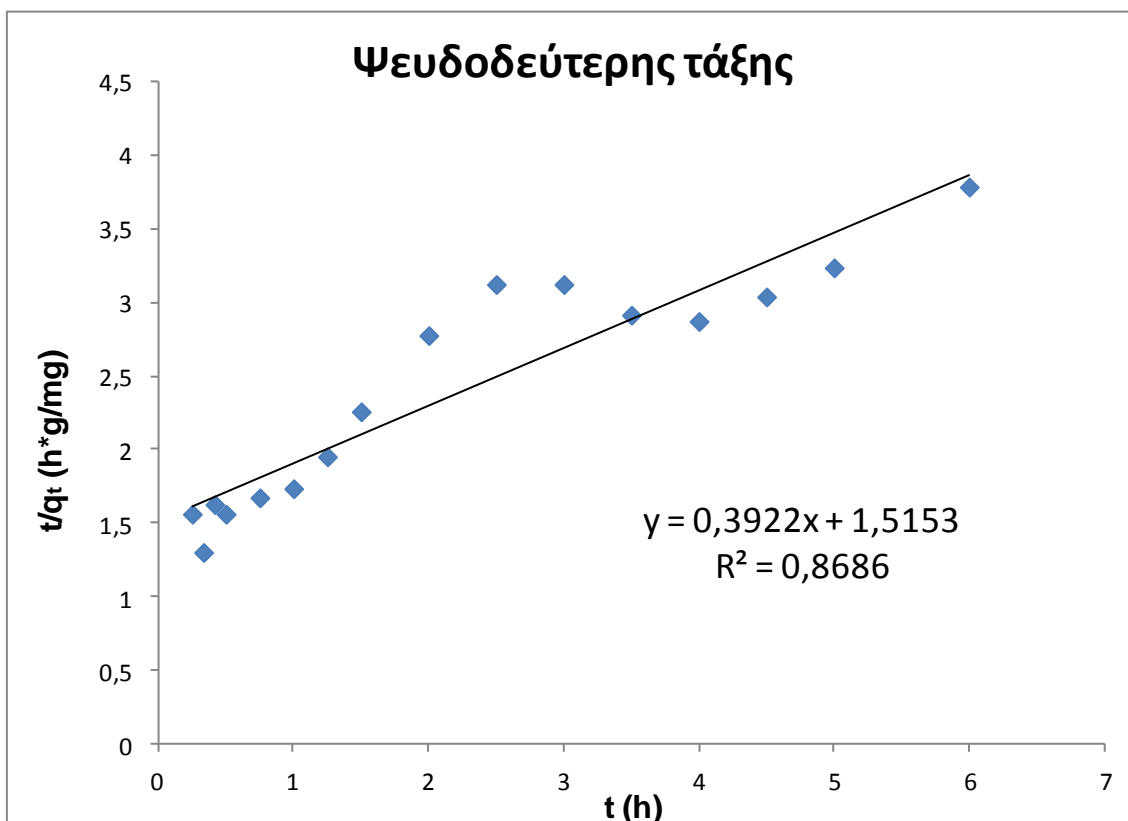
Στα Σχήματα 8.16. – 8.18. παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Στον Πίνακα 8.6. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Η γραφική παράσταση που παριστάνεται με ευθεία γραμμή του  $t/q_t$  ως προς το χρόνο  $t$  υποδικνύει μια καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών τιμών  $q_{e,exp}$  με αυτές που υπολογίσθηκαν από το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης ( $q_{e,cal}$ ), όπως φαίνεται και στον Πίνακα. Επιπλέον ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  είναι μεγαλύτερος από 0,99 για τις θερμοκρασίες 20 °C και 40 °C υποδικνύοντας την καλή εφαρμογή του μοντέλου για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου από το ενεργοποιημένο υλικό.



**Σχήμα 8.16.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.17.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



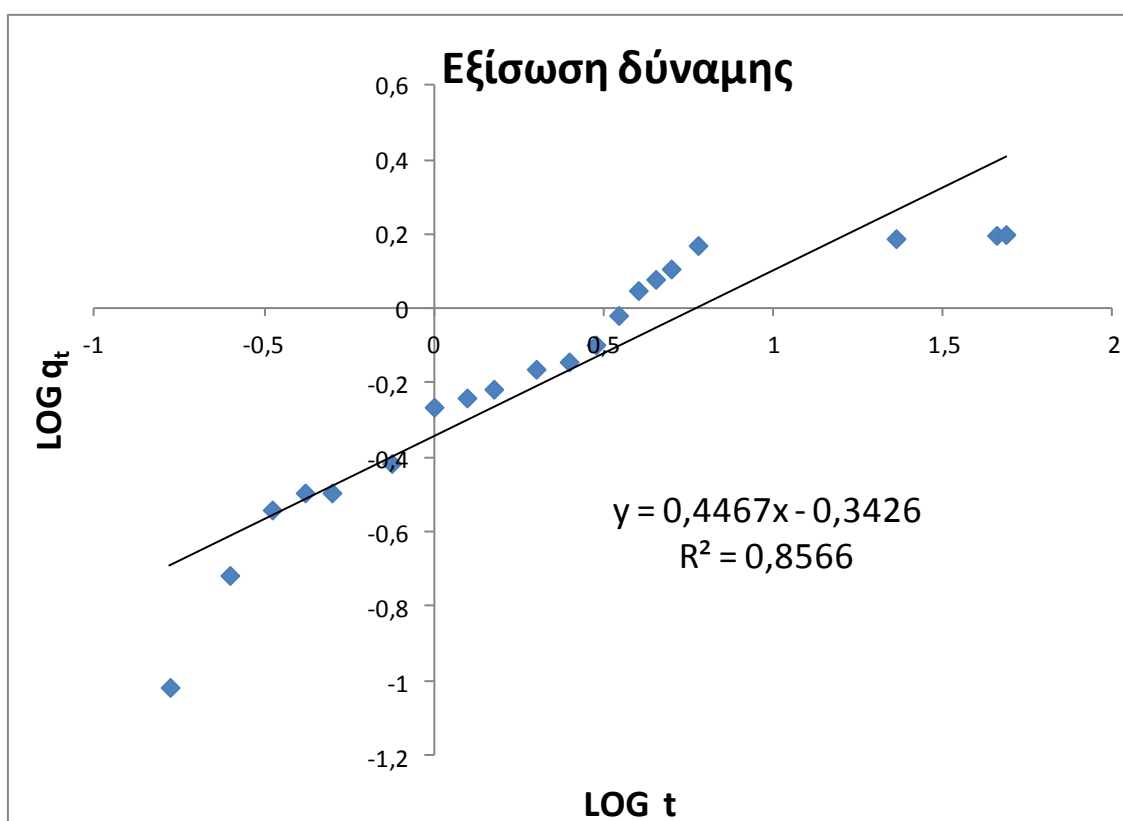
**Σχήμα 8.18.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδοδεύτερης τάξης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

**Πίνακας 8.6.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

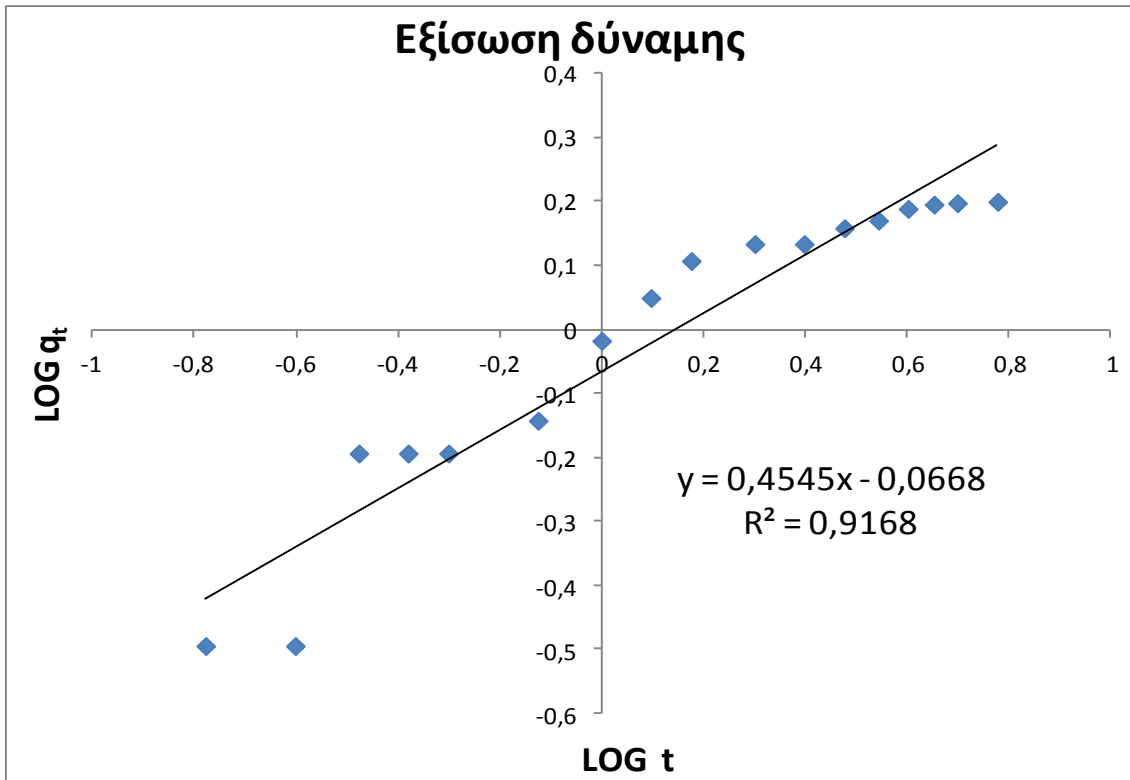
| Ψευδοδεύτερης<br>τάξης | $q_{e,exp}$ | $T$    | $q_{e,cal}$ | $K_2$                                 | $R^2$  |
|------------------------|-------------|--------|-------------|---------------------------------------|--------|
|                        | (mg / g)    | (°C)   | (mg / g)    | (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |        |
|                        | 1,48        | 20     | 1,6598      | 0,2755                                | 0,9982 |
|                        | 1,57        | 40     | 1,8522      | 0,6187                                | 0,9933 |
| 1,54                   | 50          | 2,5497 | 0,1015      | 0,8686                                |        |

### 8.3.3. Εξίσωση δύναμης

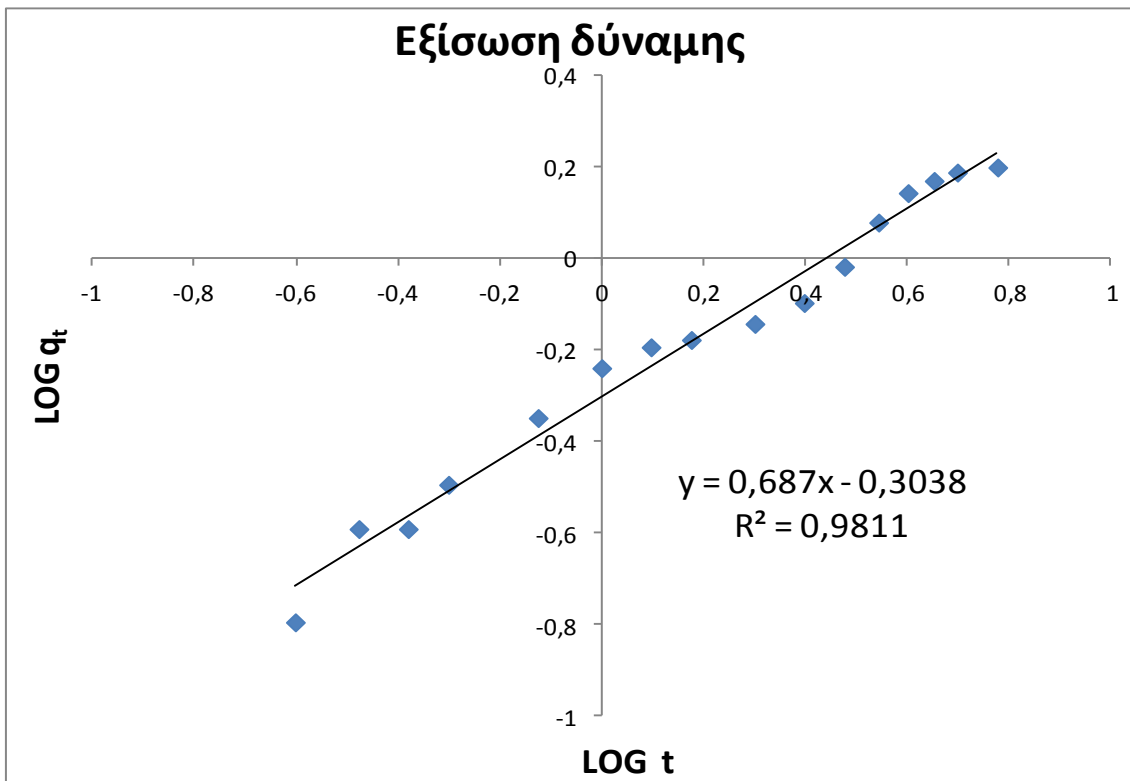
Στα Σχήματα 8.19. – 8.21. παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $\log q_t$  ως προς το λογάριθμο του χρόνου  $\log t$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωση δύναμης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Στον Πίνακα 8.7. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο εξίσωση δύναμης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι σχετικά μικρές επομένως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση δύναμης.



**Σχήμα 8.19.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.20.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.



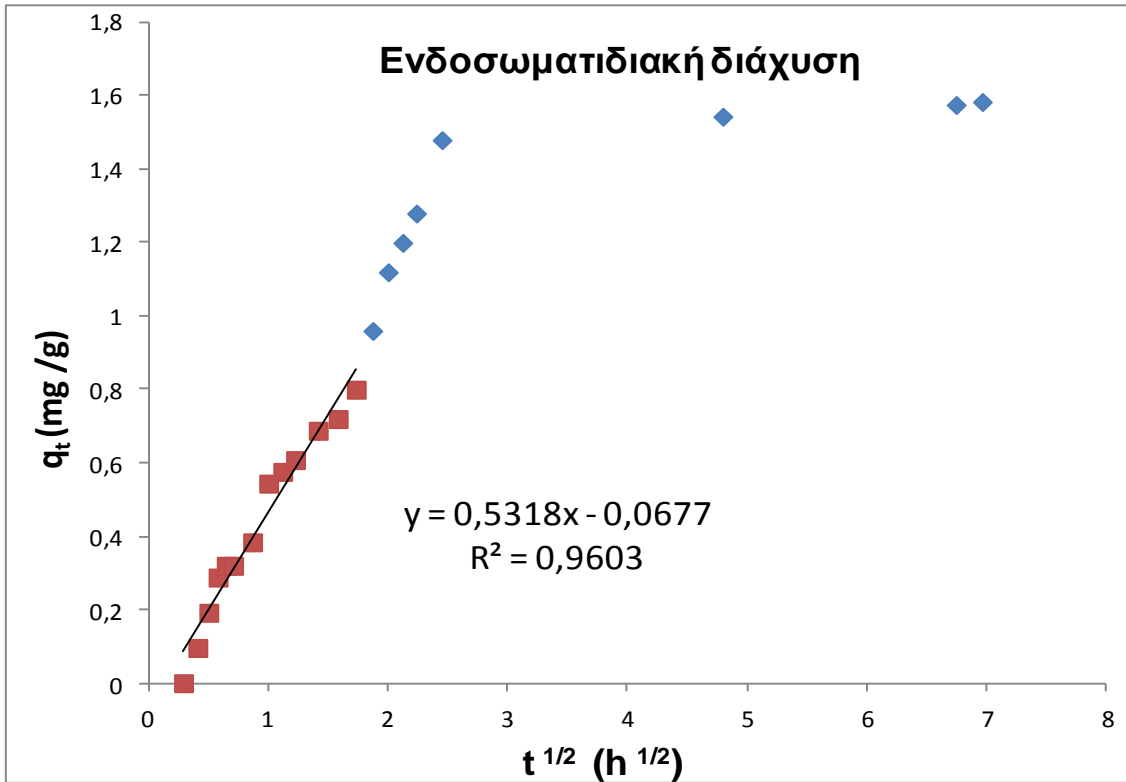
**Σχήμα 8.21.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης εξίσωσης δύναμης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

**Πίνακας 8.7.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο εξίσωσης δύναμης

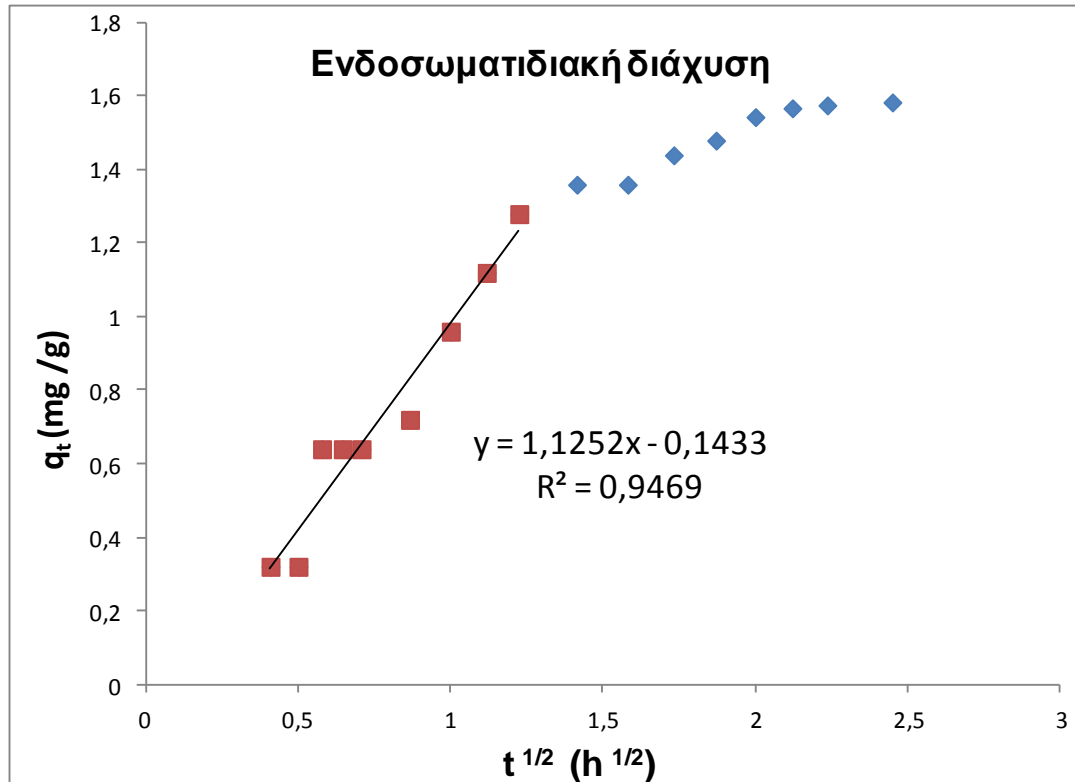
|                        | <b>T</b><br>(°C) | <b>α</b><br>(mg / g h) | <b>n</b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|------------------------|------------------|------------------------|----------|----------------------|
| <b>Εξίσωση δύναμης</b> | 20               | 0,4544                 | 0,4467   | 0,8566               |
|                        | 40               | 0,8551                 | 0,4545   | 0,9168               |
|                        | 50               | 0,4968                 | 0,6870   | 0,9811               |

#### **8.3.4. Ενδοσωματιδιακή διάχυση**

Στα Σχήματα 8.22 – 8.24 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του  $q_t$  ως προς την ρίζα του χρόνου  $t^{1/2}$  για το κινητικό μοντέλο προσρόφησης της ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρικού αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C αντίστοιχα. Στον Πίνακα 8.8. παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι για το μοντέλο προσρόφησης της ενδοσωματιδιακής διάχυσης για τις θερμοκρασίες 20 °C, 40 °C και 50 °C. Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι μικρότερες από αυτές του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης και επομένως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό δεν ακολουθεί την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

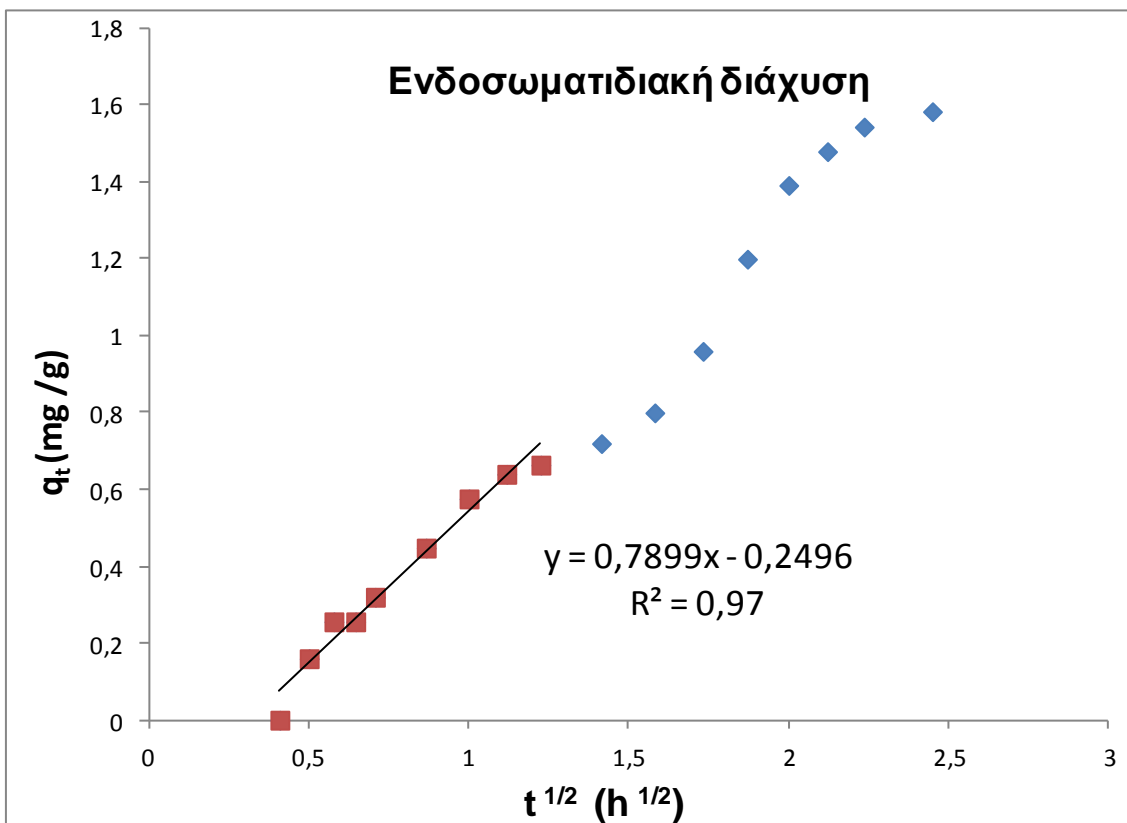


**Σχήμα 8.22.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 20 °C.



**Σχήμα 8.23.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 40 °C.





**Σχήμα 8.24.** Κινητικό μοντέλο προσρόφησης ενδοσωματιδιακής διάχυσης για ενεργοποιημένο δοκίμιο μορφής κυλινδρίσκου αναλογίας προσροφητικού στο διάλυμα 20 g/L, σε θερμοκρασία 50 °C.

**Πίνακας 8.8.** Κινητικές παράμετροι για το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης

|                                    | <b>T</b><br>(°C) | <b>Z</b> | <b>K<sub>p</sub></b><br>(mg / g h <sup>1/2</sup> ) | <b>R<sup>2</sup></b> |
|------------------------------------|------------------|----------|--|----------------------|
| <b>Ενδοσωματιδιακή<br/>διάχυση</b> | 20               | -0,0677  | 0,5318   | 0,9603               |
|                                    | 40               | -0,1433  | 1,1252   | 0,9469               |
|                                    | 50               | -0,2496  | 0,7899   | 0,97                 |

## 8.4. Μελέτη της διάχυσης σύμφωνα με το Νόμο του Fick

Ο ρυθμός διάχυσης σε απλά γεωμετρικά σχήματα μπορεί να ληφθεί από ποικίλες αρχικές και οριακές συνθήκες από την διαφορική εξίσωση του Fick υπο τη μορφή τριγωνομετρικών και άλλων σειρών. Έχει βρεθεί πως για διάχυση – περιορισμένη προσρόφηση σε υφάσματα και άλλα συστήματα περιορισμένης διάχυσης, ο ρυθμός διάχυσης μπορεί να εκφραστεί από μια εκθετική συγκλίνουσα διωνυμική σειρά [59].

Η ακόλουθη σχέση γράφεται ως: 
$$a = A_e [1 - \exp(-kA_o t)]^n \quad (1)$$

Όπου  $a$  είναι η ρόφηση σε χρόνο  $t$ ,  $A_e$  είναι η προσρόφηση στην ισορροπία,  $A_o$  είναι η συγκέντρωση του προσροφητή στο διάλυμα,  $k$  είναι ειδική σταθερά ρυθμού προσρόφησης και  $n$  είναι η ετερογενής σταθερά δομικής αντίστασης στη διάχυση ( $0 < n < 1$ ). Η εξίσωση (1) γράφεται και ως: 
$$-k A_o t = \ln [1 - (a/A_e)^{1/n}] \quad (2)$$

Για μικρές τιμές της παραμέτρου  $t$ , ο ρυθμός  $a/A_e$  είναι χαμηλός, έτσι μετατρέποντας το δεξί μέρος της εξίσωσης σε σειρά Taylor και επιλέγοντας τους όρους υψηλότερου βαθμού προκύπτει: 
$$k A_o t = (a / A_e)^{1/n} \quad (3)$$

Για μικρούς χρόνους η εξίσωση του Fick για κυλίνδρους γίνεται:

$$D = (\pi r^2 / 16t) (a / A_e)^2 \quad (4)$$

Όπου  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης και  $r$  η ακτίνα του κυλίνδρου.

Συγκρίνοντας την σχέση (4) με την (3) προκύπτει: 
$$D = (k A_o)^{2n} (\pi^2/16) \quad (5)$$

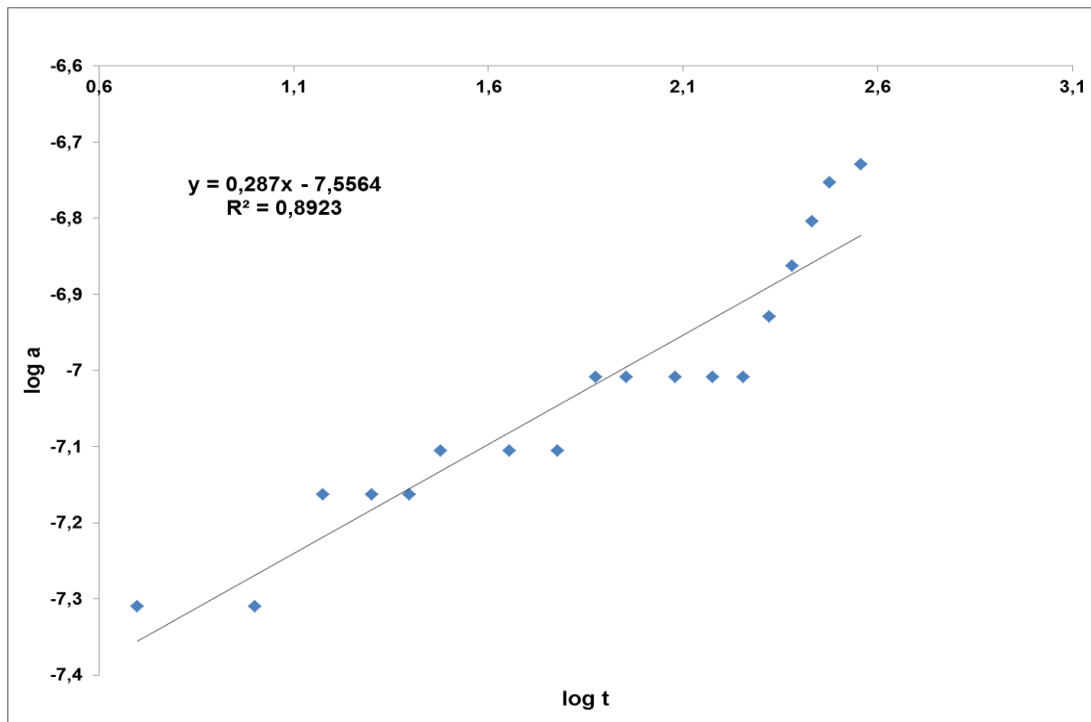
Από την γραφική παράσταση του  $\log a$  ως προς το λογάριθμο του χρόνου,  $\log t$ , βρίσκονται οι σταθερές  $n$  και  $k$  από την κλίση και την αποτέμνουσα αντίστοιχα (Σχήμα 8.25). Βρέθηκε πως  $n = 0.272$ ,  $k = 2.188 \cdot 10^{-6} \text{ (min}^{-1}\text{)}$  και  $D = 4.57 \cdot 10^{-5} \text{ (cm}^2 \text{ min}^{-1}\text{)}$ .

Στη περίπτωση που τα δοκίμια θεωρηθούν ως σφαίρες συγκεκριμένου μεγέθους, τότε σύμφωνα με τη θεωρία της διάχυσης, η ελεγχόμενη διάχυση σε ένα αρχικά άδειο στερεό από αέρια φάση σε σταθερή πίεση μπορεί να υπολογιστεί για μικρούς χρόνους

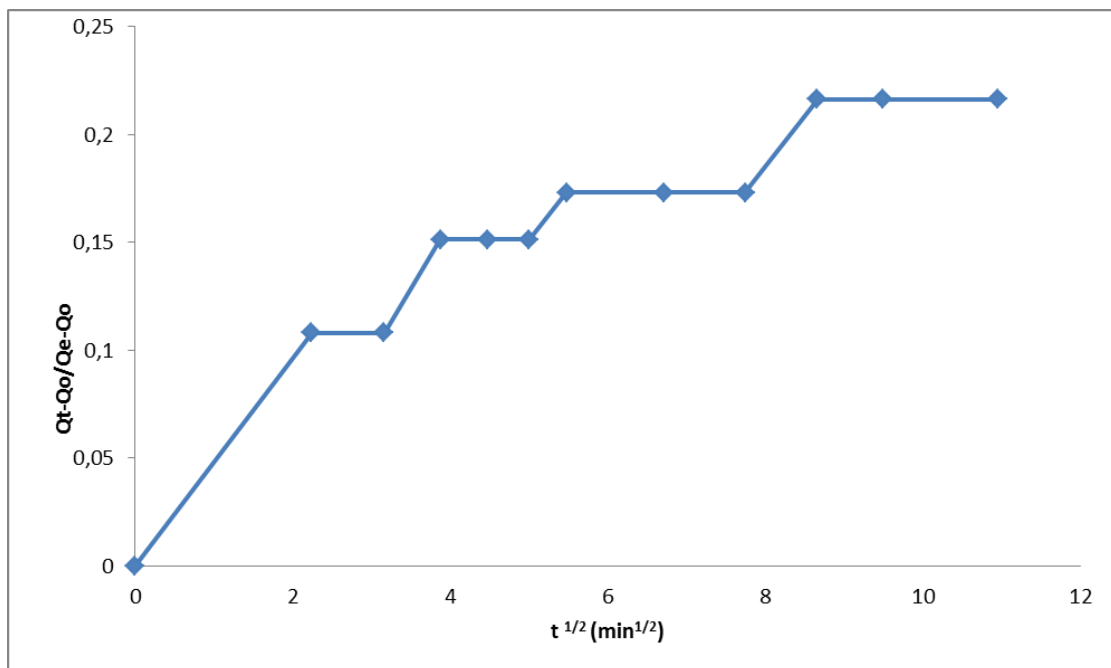
από την εξίσωση: 
$$\frac{Q_t - Q_o}{Q_e - Q_o} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Όπου  $Q_o$ ,  $Q_t$ ,  $Q_e$  είναι τα ποσά της χρωστικής που έχουν προσροφηθεί σε χρόνο μηδέν,  $t$  και κατά την ισορροπία αντίστοιχα,  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης ο οποίος είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης και  $a$  είναι η ακτίνα των δοκιμίων [60].

Από τη κλίση των αρχικών τμημάτων της γραφικής παράστασης του  $(Q_t - Q_o)/(Q_e - Q_o)$  ως προς τη ρίζα του χρόνου, υπολογίζεται η ποσότητα  $D/a^2$  (Σχήμα 8.26). Εν συνεχεία ο συντελεστής διάχυσης  $D$  υπολογίζεται από την σχέση (6). Βρέθηκε πως  $D/a^2 = 7.798 \cdot 10^{-5} \text{ (min}^{-1}\text{)}$  και  $D = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^2 \text{ min}^{-1}\text{)}$ .



**Σχήμα 8.25.** Διάγραμμα της προσροφημένης χρωστικής  $a$  (mol) ως προς τον χρόνο  $t$  (min) για ανθρακούχο δοκίμιο συγκέντρωσης προσροφητικού στο διάλυμα 20g/l σε θερμοκρασία 20 °C .



**Σχήμα 8.26.** Μεταβολή του λόγου  $Q_t - Q_0 / Q_e - Q_0$  ως προς την ρίζα του  $t$  για ανθρακούχο δοκίμιο συγκέντρωσης προσροφητικού στο διάλυμα 20g/l σε θερμοκρασία 20 °C .

## 9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 9.1. Γενικά συμπεράσματα

Στο πειραματικό μέρος παρήχθησαν μορφοποιημένα δοκίμια συνθέτου υλικού ελαιοπυρήνα - νεολάκης και σκληρυντή. Τα δοκίμια υπέστησαν ανθρακοποίηση – πυρόλυση απουσία οξυγόνου (παρουσία συνεχούς ροής αζώτου) μέχρι τους 1000 ° C. Η ενεργοποίηση των δοκιμίων έγινε σε διαλείποντος έργου διεργασία. Μετρήθηκε η απώλεια βάρους, η μείωση του μήκους και η μείωση της διαμέτρου των δοκιμίων μετά την ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Η προσροφητική ικανότητα των υλικών προσδιορίστηκε με αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων κυανού του μεθυλενίου και κίτρινου της αλιζαρίνης. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης προσαρμόστηκαν στην εξίσωση Freundlich. Προσδιορίστηκαν τα θερμοδυναμικά μεγέθη της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ) και μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό με βάση το Νόμο του Fick και σύμφωνα με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, εξίσωση δύναμης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Η μέση απώλεια βάρους ( $\Delta G_{aver}$ , %) των δοκιμίων ανά πυρόλυση υπολογίστηκε ίση με 63,3 %, ενώ ο μέσος όρος της απώλειας βάρους ανά θέση των δοκιμίων μέσα στη λέμβο ήταν 63,18 %. Σε ότι αφορά το τυπικό σφάλμα παρατηρείται ότι κυμαίνεται από  $\pm 0,36$  έως  $\pm 1,47$  % εξετάζοντας την απώλεια βάρους ανά πυρόλυση, ενώ εξετάζοντας την απώλεια βάρους ανά θέση αυτό κυμαίνεται από  $\pm 0,90$  έως  $\pm 1,36$  %. Οι διαφορές στην απώλεια βάρους κατά την ανθρακοποίηση καθώς και μεταξύ των τιμών σφάλματος δεν είναι σημαντικές και οφείλονται κυρίως στο γεγονός ότι ο ρυθμός θέρμανσης αν και σταθερός είχε μικρές αποκλίσεις ανά πυρόλυση. Επίσης κατά την διάρκεια του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στην θερμοκρασία της ανθρακοποίησης (1000 °C) η θερμοκρασία δεν παρέμενε σταθερή αλλά είχε μικρές αυξομειώσεις οι οποίες διέφεραν ανά πυρόλυση. Τέλος οι απώλειες βάρους ανά θέση των δοκιμίων δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις. Οι διακυμάνσεις στην απώλεια βάρους κατά την ενεργοποίηση οφείλονται κυρίως στον διαφορετικό χρόνο παραμονής των δοκιμίων εντός του φούρνου ενεργοποίησης.

Κατά την προσρόφηση της χρωστικής από το υδατικό διάλυμά της στο ανθρακούχο υλικό λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση δότη-δέκτη ηλεκτρονίου μεταξύ του μορίου της χρωστικής και της επιφάνειας του ανθρακούχου υλικού. Κατά τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρικού στις διάφορες αναλογίες προσροφητικού / διαλύματος σε θερμοκρασία 20 °C την καλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει η αναλογία 20/1 mg/ml, και ακολουθούν η αναλογία 10/1 mg/ml και 5/1 mg/ml. Για το λόγο αυτό η αναλογία που επιλέχθηκε για την μελέτη του αποχρωματισμού στις θερμοκρασίες 40 και 50 °C ήταν η 20/1 mg/ml. Εξετάζοντας την προσροφητική ικανότητα στις τρεις θερμοκρασίες στους 40 °C παρατηρείται ο καλύτερος αποχρωματισμός, ακολουθεί η ο

αποχρωματισμός στους 50 °C και τέλος αυτός στους 20 °C. Στην περίπτωση που το προσροφητικό υλικό ήταν μορφής κόνεων ο καλύτερος αποχρωματισμός παρατηρήθηκε στους 40 °C ακολουθεί ο αποχρωματισμός στους 50 °C και τέλος αυτός στους 20 °C.

Κατά τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κυανού του μεθυλενίου από ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου για συγκεντρώσεις προσροφητικού / διαλύματος, 20/1 mg/ml, ο καλύτερος αποχρωματισμός παρατηρείται στους 40 °C, ακολουθεί η ο αποχρωματισμός στους 50 °C και τέλος αυτός στους 20 °C.

Συγκρίνοντας τα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου ίδιας αναλογίας (20/1 mg/ml) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες παρατηρείται ότι ο ταχύτερος αποχρωματισμός πραγματοποιείται στους 40 °C, ακολουθεί αυτός στους 50 °C με μικρή διαφορά και τέλος αυτός στους 20 °C. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται στα ενεργοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου καθώς και στα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κόνεως αναλογίας (5/1 mg/ml).

Συγκρίνοντας την ικανότητα αποχρωματισμού των ανθρακούχων πυρολυμένων και ενεργοποιημένων υλικών μορφής κυλινδρίσκων και κόνεων στην θερμοκρασία των 20 °C τον καλύτερο αποχρωματισμό παρουσιάζει το ενεργοποιημένο δοκίμιο αναλογίας 20/1 mg/ml, ενώ ακολουθεί το ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως με αναλογία 5/1 mg/ml. Σε θερμοκρασία 40 °C τον καλύτερο αποχρωματισμό παρουσιάζει το ανθρακούχο υλικό κορφής κόνεως, ακολουθεί το ενεργοποιημένο μορφής κυλινδρίσκου και τελευταίο το ανθρακοποιημένο μορφής κυλινδρίσκου. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στους 50 °C.

Σε ότι αφορά τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος κίτρινου της αλιζαρίνης από ανθρακούχο υλικό μορφής κυλινδρίσκου στις διάφορες αναλογίες προσροφητικού / διαλύματος σε θερμοκρασία 20 °C την καλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει η αναλογία 20/1 mg/ml, ενώ ακολουθεί η 10/1 και τέλος η αναλογία 5/1 mg/ml.

Συγκρίνοντας την ικανότητα αποχρωματισμού των ανθρακούχων πυρολυμένων και ενεργοποιημένων υλικών μορφής κυλινδρίσκων και κόνεων στην θερμοκρασία των 20 °C τον καλύτερο αποχρωματισμό παρουσιάζει το ενεργοποιημένο δοκίμιο, ακολουθεί το ανθρακούχο υλικό μορφής κόνεως και ακολούθως τα ανθρακοποιημένα υλικά μορφής κυλινδρίσκου με καλύτερο αυτό της αναλογίας 20/1 mg/ml.

Από τους αποχρωματισμούς διαλυμάτων της χρωστικής κυανού του μεθυλενίου για συγκεντρώσεις 5/1 g/l, 10/1 g/l, και 20/1 g/l προσροφητικού / διαλύματος, υπολογίστηκαν οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich  $k=1.002$  και  $n=2.433$ .

Προσδιορίστηκαν τα θερμοδυναμικά μεγέθη της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό τα οποία υπολογίστηκαν ίσα με  $\Delta H_0 = 88.386,13$  (J / mol),  $\Delta S_0 = 304,87$  (J / mol K), και για τις τρεις θερμοκρασίες  $\Delta G^0_{(20^\circ\text{C})} = -1093,63$  (J / mol),  $\Delta G^0_{(40^\circ\text{C})} = -6537,72$  (J / mol) και  $\Delta G^0_{(50^\circ\text{C})} = -10451,17$  (J / mol). Η θετική τιμή του  $\Delta H^0$  υποδεικνύει την ενδόθερμη φύση του συνολικού φαινομένου της προσρόφησης και της διάχυσης των μορίων της χρωστικής από το διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου. Επειδή η

προσρόφηση, αυτή καθεαυτή είναι εξώθερμη (ενώ το αντίστροφο φαινόμενο, δηλ. η εκρόφηση είναι ενδόθερμη) διαπιστώνεται ότι το φαινόμενο ελέγχεται από την διάχυση, η οποία στη υγρή κατάσταση ευνοείται με θέρμανση, δηλ. έχει ενδόθερμη φύση. Οι θετικές τιμές του  $\Delta S^\circ$  υποδηλώνουν την συνάφεια του ανθρακοποιημένου υλικού με το κυανούν του μεθυλενίου καθώς και την αύξηση του βαθμού τυχαιότητας στην διεπιφάνεια στερεού / διαλύματος κατά την διάρκεια της προσρόφησης. Η αρνητική τιμή του  $\Delta G^\circ$  υποδηλώνει την ευστάθεια της διαδικασίας και την αυθόρμητη φύση της προσρόφησης με καλή προσρόφηση του κυανούν του μεθυλενίου στο ανθρακοποιημένο υλικό. Οι τιμές του  $\Delta G^\circ$  παρουσιάζουν σημαντική αύξηση, κατά απόλυτη τιμή, με αυξανόμενη θερμοκρασία υποδηλώνοντας ότι ευνοείται η διάχυση με αυξανόμενη θερμοκρασία.

Μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης κυανούν του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό στις τρεις θερμοκρασίες σύμφωνα με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, εξίσωση δύναμης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η παραπάνω μελέτη πραγματοποιήθηκε και για τα ενεργοποιημένα ανθρακούχα υλικά. Την καλύτερη εφαρμογή για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης του κυανούν του μεθυλενίου από το ανθρακούχο υλικό παρουσιάζει το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξεως το οποίο εμφανίζει τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  ο οποίος έχει τιμές μεγαλύτερες από 0.99. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και για τα ενεργοποιημένα υλικά.

## 9.2. Προτάσεις

- ❖ Για μια πιο ολοκληρωμένη εξέταση του φαινομένου της προσρόφησης προτείνεται η μελέτη διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων διαλύματος κυανούν του μεθυλενίου.
- ❖ Θα πρέπει επίσης να μελετηθεί το φαινόμενο της προσρόφησης με συνθήκες ανάδευσης
- ❖ Επίσης θα πρέπει να μελετηθεί το φαινόμενο της προσρόφησης και σε άλλες θερμοκρασίες πχ. 30 °C

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ottenbours Ben, Adriaensens Peter, Carleer Robert, Vanderzande Dirk, Gelan Jan, Quantitative carbon-13 solid state n.m.r and FT- Raman spectroscopy in novolac resins, *Polymer*, vol.39 (No. 22), 1998, p.5293-5300
2. F. Herman, “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, John Wiley & Sons Inc., 10 (1967), p. 1-73
3. S. R. Tennison, Phenolic- resin- derived activated carbons, *Applied Catalysis*, 173 (1998) 289- 311
4. G. Brady, H. Henry, J. Vaccari, “Materials Handbook”, McGraw – Hill, 14th Edition, N.York, 1997, p.p. 503, 504, 653- 655
5. Διπλωματική εργασία Γκουνταρά Ηλία, “Ανθρακούχα προσροφητικά υλικά συνδυασμού γεωργικού παραπροϊόντος – ρητίνης νεολάκης”, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001, σελ. 46-64
6. Λ. Θ. Ζουμπουλάκης, “Ενισχυμένα πολυμερή με ίνες άνθρακος σύστημα ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακος”, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1980, σελ.17-25
7. Γ. Π. Καραγιαννίδη, Ε. Δ. Σιδερίδου, “Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών”, Εργαστηριακός Οδηγός, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1999, σελ. 54-59
8. A. Knop, A. Pilato, “Phenolic resins, chemistry, applications and performance, Future directions”, Springer – Verlag, Berlin, 1985, p.p. 14-17, 20, 24-28, 46-50, 52-54
9. Ε. Ρούγγου, “Ανθρακούχα προσροφητικά υλικά συνδυασμού γεωργικού παραπροϊόντος – ρητίνης νεολάκης παραγόμενα με συνεχούς έργου ενεργοποίηση”, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2000, σελ.54-57, 59, 60
10. Ι. Σφυράκης, “Μελέτη μεθόδων παρασκευής – ιδιοτήτων – εφαρμογών σύνθετων πορωδών υλικών ρητινών φαινόλης – φορμαλδεΰδης και λιγνοκυτταρινούχων πρόσθετων”, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001, σελ. 75-79, 92 – 93, 99, 105, 128, 136

11. E. Fitzer, From polymers to polymeric carbon – a way to synthesize a large variety of new materials, *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980) 1865-1882
12. T. M. Grant, C. J. King, Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 264-271
13. D. Boschel, M. Fedtke, W. Geyer, Investigation of modified phenolic hardeners and curing of an epoxy resin by TG-FTIR, *Polymer* 38(6) (1997) 1291-1296
14. Παραγωγή Ενέργειας από Βιομάζα. Οικονομική και πολιτική προσέγγιση. Μελέτη του Ο.Ο.Σ.Α., Τομέας Εκδόσεων ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ., Αθήνα 1989, σελ. 37-40
15. Jakab E., Blazso M., Faix O., “Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 2001, p. 49-62
16. J. Simitzis, K. Karagiannis, L. Zoumpoulakis, “Curing of novolac – lignocellulosic composites”, *Polymer International* 38, 1995, p.183-189
17. H. G. Schwartzberg, R. W. Hartel, “Physical Chemistry of Foods”, Marcel Dekker Inc., N. York, 1992, p.p. 474-475
18. V. Dave, W. G. Glasser, “Cellulose based fibres from liquid crystalline solutions: 5. Processing and morphology of CAB blends with lignin”, *Polymer*, 38(9), 1997, 2121-2126
19. Ι. Φιλίππου, «Χημεία και Χημική Τεχνολογία του Ξύλου», Εκδ. Γιαχούδη – Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 1986, σελ. 11-23, 65-103, 107-123, 219-229, 273-276
20. Γ. Βαλκανάς, «Ρύπανση του περιβάλλοντος: επιστήμη και τεχνική αντιμετώπισης», Εκδ. Παπαζήση, Αθήνα, 1992, σελ. 154-157, 282-285
21. C. A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, A. Lucchesi, “Modeling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects”, *The Canadian journal of chemical engineering*, 69, 1991, p.907-915
22. T. G. Rials, W. G. Glasser, “Multiphase materials with lignin: 5. Effect of lignin structure on hydroxypropyl cellulose blend morphology”, *Polymer*, 31, 1990, 1333-1338



23. P. Dournel, E. Randrianalimanana, A. Deffieux, M. Fontanille, "Synthesis and polymerization of lignin macromonomers – I. Anchoring of polymerizable groups on lignin model compounds", *Eur. Polymer J.*, 24(9), 1988, 843-847
24. M. Y. A. Fuad, M. Jamaludin, Z. A. M. Ishak, A. K. M. Omar, "Rise husk ash as fillers in polypropylene: A preliminary study", *Int. J. Polym. Mat.* 19, 1993, 75-92
25. J. A. Laszlo, F. R. Dintzis, "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. Appl. Polym. Sci.* 52(4), 1994, 531-538
26. Ι. Σιμιτζής, «Μετατροπή οργανικών πολυμερών σε ανόργανα πολυμερή - Τεχνολογικής σημασίας νέα υλικά: ίνες άνθρακα, πορώδη ανθρακούχα υλικά», *Μονογραφία, Αθήνα, 1986, σελ. 3-31, 42-65*
27. H. Harry Szmant, *Industrial Utilization of Renewable Resources*, p. 83-91, 148-157
28. Ρούγγος Ευστράτιος , *Ανθρακούχα προσροφητικά υλικά συνδιασμού γεωργικού παραπροϊόντος –ρητίνης νεολάκης παραγόμενα με συνεχούς έργου ενεργοποίηση , Διπλωματική εργασία , ΕΜΠ, 2000*
29. J .Johan Lindeberg, Tuula A. Kuusela and Kalle Levon ,*Specialty Polymers from Lignin* ,1989, p. 190-204
30. Δ. Γ. Οικονομίδης, *Παραδόσεις ύλης του μαθήματος Σχεδιασμός εγκαταστάσεων καθαρών βιομηχανιών , Αθήνα 1999 σελ. 1-3*
31. Δ Παπαναστασίου , *Σύγχρονη ελαιουργία, η τεχνολογία των ελαίων, Αθήνα 1966, σελ.157-160*
32. Ι. Σιμιτζής, *Θεμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις), Αθήνα 1999, σελ.44,69-73*
33. RoopChand Bansal , Jean-Baptiste Donnet, Fritz Stoeckli, *Active carbon*, New York 1988, p. 1-24, 27-35, 119-125, 163, 335-337
34. W. M. Kalback, L. F. Brown, R. E. West, "The growth of pores in graphitized carbon reacted with carbon dioxide", *Carbon* 8(2), 1970, 117-124

35. K. Tomkow, T. Siemieniowska, F. Czechowski, A. Jankowska, "Formation of porous structures in activated brown- coal chars using O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O as activated agents", *Fuel* 56(2), 1977, 121-124
36. F. Rodriguez-Reinoso, "The encyclopedia of materials: Science and Technology", Elsevier Science Ltd, 2001, p.p. 22-35
37. J. W. Hassler, "Purification with activated carbon: Industrial, Commercial, Environmental", Chemical Publishing Co. Inc. ,1974, p.p. 142-162
38. H. Bruggendick, E. Richter, K. Knoblauch, H. Juntgen, "Modeling of adsorption in cyclic operation of a PSA plant for H<sub>2</sub> recovery", *Chem. Eng. Technol.* 10 (1987) 390-398
39. A. Schulte-Schulze- Berndt, K. Krabiell, "Nitrogen generation by pressure swing adsorption based on carbon molecular sieves", *gas separation & purification*, 7(4), 1993, 253-257
40. H. C. Foley, "Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications", *Microporous materials*, 4, 1995, 407-433
41. A. R. Shepherd, "Granular activated carbon for water & wastewater treatment", Carbtrol Corporation, 1993, p.p. 1-5
42. Y. M. Slokar, A. Majcen Le Marechal, "Methods of decoloration of textile wastewaters", *Dyes Pigments* 37, 1998, 335-356
43. E. W. Harris, "Activated Carbon in sugar refining", *Industrial & Engineering Chemistry*, 34(9), 1942, 1057-1060
44. C. P. Huang, F. Ostovic, "Removal of cadmium (II) by activated carbon adsorption", *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 104, 1978, 863-878
45. J. Weber, V. C. Stickney, "Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone". *Water Res.* 27,1993, 63-67
46. R. Camp, P. E. Sturrock, "The identification of the derivatives of Cl reactive blue 19 in textile wastewater", *Water Res.* 24, 1990, 1275-1278
47. Κρεμαλής .Κ, Καπνουτζής .Η, Ντέισυ .Σταμάτης, 1999, Heleco 99 Τεχνολογία περιβάλλοντος για τον 21ο αιώνα, Θεσσαλονίκη
48. Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας Σειρά II, Αθήνα 2003,σελ.31-39

49. Gregg, K.S.W.Sing, Adsorption ,Surface Area and porosity second edition, 1981, p. 21-26
50. Ν. Κουλουμπή, Α. Μοροπούλου, Γ.Μπατής, Ι.Χρυσουλάκης, Π.Βασιλείου, Μ.Κουή, Σημειώσεις ασκήσεων του εργαστηρίου επιστήμης και τεχνικής των υλικών για το μάθημα Υλικά Ι 9ου εξαμήνου Χ-Μ Ε.Μ.Π., Αθήνα 2005, σελ 101-110
51. Κ. Παναγιώτου, Διεπιφανειακά φαινόμενα και κolloειδή συστήματα, δεύτερη έκδοση, Θεσσαλονίκη 1998, σελ.95-112
52. Ι.Χανδρινός , Στοιχεία –Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης, Τρίτη έκδοση, Αθήνα 1997, εκδόσεις Ε.Μ.Π., σελ.141-166
53. Φ.Καλαντζοπούλου, Χημική Κινητική και Κατάλυση, Αθήνα 1998, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., σελ.171-178
54. S.R.Tennison, Applied Catalysis, 1998, 173, p. 289-311
55. M. Spiegel, μετάφραση Σ. Κ. Περισίδης, Πιθανότητες και στατιστική, ΕΣΠΙ, Αθήνα, 1977
56. P. W. Atkins, Φυσικοχημεία – Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Τρίτη έκδοση, Ηράκλειο 2002
57. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface- area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials 154, 2008, 337-346
58. Z. Ioannou, J. Simitzis, Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons, Journal of Hazardous Materials 171, 2009, 954-964
59. J. Simitzis, Diffusion – limited sorption of dyes on modified acrylics and acrylic copolymers, Polymer Vol. 36, No 5 p.p. 1017 -1021, 1995
60. Α. Faliagas, J. Sfyarakis, J. Simitzis, Influence of resin content on the sorption properties of adsorbents produced from novolac – biomass composites, Journal of materials science 31, 1996, 199-203

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

---

### Μαργαρίτα Ε. Βάρτζελη Επιστήμη Υλικών Πανεπιστημίου Πατρών

#### Προσωπικά Στοιχεία

Ημερομηνία γέννησης : 22 Μαρτίου 1985  
Τόπος γέννησης : Ζάκυνθος  
Υπηκοότητα: Ελληνική  
Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμη  
Διεύθυνση: Ξυπέτης 14, 16121,  
Καισαριανή, Αθήνα  
Τηλ. Επικοινωνίας: 2107511437, 6972710323  
E-mail: m.vartzeli@gmail.com

#### Εκπαίδευση

2010

**Πανεπιστήμιο Πατρών**  
**Σχολή Θετικών Επιστημών**  
**Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

Διπλωματική εργασία στο τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής Πατρών, με θέμα "Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Βιοαποικοδομήσιμων Βιοπλαστικών από Αγροτοκτηνοτροφικά Απόβλητα", υπό την επίβλεψη του επικ.καθ. Μιχαήλ Κορνάρου.

2002

**Απόφοιτος 2<sup>ου</sup> Ενιαίου Λυκείου Ζακύνθου**

#### Erasmus Program

2010

**Uppsala University, Sweden**  
**Department of Engineering Science**  
**NanoTechnology and Functional Materials**

Bachelor Project Work: "Synthesis, Characterisation and Blood Compatibility of Conductive Cellulose Composites Membranes"  
Prof. Albert Mihranyan and Maria Stromme, 15/03-15/09,  
Uppsala

## Συνέδρια

2010

**7<sup>th</sup> International Conference on Organic Resources In The Carbon Economy, ORBIT 2010, June29-July3, Heraklion Crete, Greece**

**“EXPLOITATION OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER FOR BIOPOLYMER (PHAs) PRODUCTION USING AN ENRICHED MICROBIAL CULTURE”**

*C. Kourmentza, M. Vartzeli, I. Ntaikou, M. Kornaros*

## Ξένες Γλώσσες

2009

**Αγγλικά**

*Certificate of Proficiency in English*

*University of Michigan*

2000

**Γαλλικά**

*DELF1*

*Institut français de Grèce*

## Γνώσεις Η/Υ

2007

**ECDL CORE**

*(Windows XP, Word, Excel, Powerpoint, Internet,Access)*

**Γλώσσες προγραμματισμού**

*(Fortran, Mathematica)*

## Θερινό Σχολείο

2011

**T.E.I. ΙΟΝΙΩΝ ΝΗΣΩΝ**

*«Θερινό Σχολείο για τη Δυναμική και τη Διαχείριση του Θαλάσσιου Μεσογειακού Περιβάλλοντος», 18/07-29/07, Ζάκυνθος*