



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΜΟΝΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ & ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ

Χριστοφή Μαρία

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:  
Μ. Λοϊζίδου



*Στους γονείς μου.*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ανάθεση του θέματος και η επίβλεψη της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε από την Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., **κα. Μαρία Λοϊζίδου**, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όσον αφορά στην ανάθεση του θέματος και για την συνεργασία κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια Διδάκτορα **κα. Στέλλα Πιτσαρή** για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης και την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και το ενδιαφέρον της κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα Tania Kosanovic και την κ. Κατερίνα Σούμα, υπεύθυνες του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και τεχνολογίας για τις πολύτιμες συμβουλές τους που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Ακόμα οφείλω ένα ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Παναρέτου, και στους συμφοιτητές μου Νατάσα Παού και Βαγγέλη Τσουφάκη για την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της διεκπεραίωσης της παρούσας διπλωματικής, όπως και για την άριστη επικοινωνία και βοήθεια τους.

Επίσης ευχαριστώ όλους τους υποψήφιους διδάκτορες και προσωπικό του εργαστηρίου για την άριστη συνεργασία και το φιλικό κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη και υπομονή που έδειξαν κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης της παρούσας διπλωματικής, όπως επίσης και στο φιλικό μου περιβάλλον για την υποστήριξη που μου προσέφεραν αυτό το διάστημα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακες.....	5
Διαγράμματα .....	7
Εικόνες.....	10
Περίληψη.....	11
Abstract.....	13
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	15
1.1 Ευρωπαϊκή οδηγία για αστικά υγρά απόβλητα .....	17
2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ .....	19
2.1 Πηγές ρύπανσης.....	19
2.2 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων .....	19
2.3 Ψευδάργυρος .....	20
2.3.1 Ο ψευδάργυρος στον ανθρώπινο οργανισμό.....	22
2.3.2 Ενώσεις ψευδαργύρου.....	22
2.3.3 Ιοντικές ιδιότητες του ψευδαργύρου.....	24
3 ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ .....	26
3.1 Διαδικασία παραγωγής χαρτιού.....	27
3.1.1 Μηχανικός Πολτός (Mechanical pulp) .....	28
3.1.2 Χημικός Πολτός (Chemical pulp).....	28
3.2 Χημική σύσταση χαρτόμαζας.....	29
3.2.1 Κυτταρίνη.....	29
3.2.2 Ημικυτταρίνη .....	29
3.2.3 Λιγνίνη .....	30
3.3 Κύκλος του χαρτιού.....	31
3.4 Περιβαλλοντική Δράση.....	32
3.5 Μελάνια.....	33
4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	35
4.1 Εισαγωγή.....	35
4.2 Είδη ρόφησης .....	35
4.3 Κινητική του φαινομένου.....	36
4.4 Μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης.....	36
4.5 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	37
4.5.1 Ισόθερμη Langmuir.....	37
4.5.2 Ισόθερμη Freundlich .....	38
4.6 Κινητική προσρόφησης.....	39
4.6.1 Προσδιορισμός τάξης αντίδρασης.....	39
4.6.2 Εξίσωση πρώτης τάξης .....	40
4.6.3 Εξίσωση δεύτερης τάξης.....	41
5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	42
5.1 Σύστημα διαλείποντος έργου.....	42
5.2 Προετοιμασία προσροφητικών μέσων.....	43
5.2.1 Παρασκευή φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας.....	43
5.2.2 Παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας .....	44
5.3 Προετοιμασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων .....	46
5.4 Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων.....	47
5.4.1 Ανάλυση SEM .....	47
5.4.2 Ανάλυση XRF.....	50
6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	52
6.1 Αντιδραστήρια.....	52
6.2 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης.....	52

6.3	Μελέτη βέλτιστου pH για την προσρόφηση των ιόντων $Zn^{2+}$ .....	53
6.3.1	Εύρεση βέλτιστης τιμής pH για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	54
6.3.2	Εύρεση βέλτιστης τιμής pH για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M .....	56
6.3.3	Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης ψευδαργύρου για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	58
6.4	Εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης χαρτόμαζας ως προς τον όγκο του υδατικού διαλύματος του $Zn^{2+}$ .....	59
6.4.1	Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσοφική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ .....	59
6.4.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	63
6.5	Μελέτη κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ .....	64
6.5.1	Διαγράμματα σύγκρισης κινητικής για φυσικά και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας.....	67
6.6	Ισόθερμες προσρόφησης.....	73
7	ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ .....	79
7.1	Επιλογή Μέσου Εκρόφησης.....	79
7.2	Εύρεση Βέλτιστου Όγκου Εκρόφησης .....	82
7.3	Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας.....	83
8	ΠΟΛΥΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ .....	87
8.1	Πολυστοιχειακά διαλύματα ίσων αρχικών συγκεντρώσεων.....	87
8.1.1	Σύγκριση πολυστοιχειακής ανάλυσης για φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζα με 1M κιτρικό οξύ.....	93
8.2	Πολυστοιχειακή ανάλυση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων.....	94
9	ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ .....	100
9.1	Ταυτοποίηση αστικών υγρών αποβλήτων .....	100
9.2	Μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου από αστικά υγρά απόβλητα .....	101
9.3	Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας στην προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου από αστικά υγρά απόβλητα .....	105
9.4	Μελέτη Ισόθερμων Προσρόφησης σε Αστικά Υγρά Απόβλητα.....	107
9.5	Μελέτη κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ από αστικά υγρά απόβλητα .....	112
9.5.1	Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης.....	114
	Συμπεράσματα.....	116
	Βιβλιογραφία.....	119

## ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 2.1 Δραστηριότητες που έχουν την μεγαλύτερη συνεισφορά στην ρύπανση των φυσικών υδάτων από τον ψευδάργυρο .....	21
Πίνακας 2.2 Ποσοστά των άμεσων και έμμεσων εκπομπών $Zn^{2+}$ για τις ευρωπαϊκές χώρες για το έτος 2004 .....	24
Πίνακας 2.3 Ιοντικές ιδιότητες των μετάλλων .....	25
Πίνακας 3.1 Κατά κεφαλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου για διάφορες χώρες κατά τα έτη 1961 και 2005.....	26
Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά της παραγωγής μηχανικού και χημικού πολτού .....	28
Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα ανάλυσης XRF .....	51
Πίνακας 6.1 Επίδραση του pH στην προσρόφηση των ιόντων $Zn^{2+}$ στην φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	54
Πίνακας 6.2 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M.....	56
Πίνακας 6.3 Πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσροφητική της ικανότητα και την απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ .....	60
Πίνακας 6.4 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M .....	62
Πίνακας 6.5 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 20mg/l.....	65
Πίνακας 6.6 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 50mg/l.....	65
Πίνακας 6.7 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 100mg/l.....	65
Πίνακας 6.8 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 20mg/l.....	66
Πίνακας 6.9 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 50mg/l.....	66
Πίνακας 6.10 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 100mg/l.....	67
Πίνακας 6.11 Σύνοψη παραμέτρων για τα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	72
Πίνακας 6.12 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερμων προσρόφησης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	73
Πίνακας 6.13 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερμων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M.....	73
Πίνακας 6.14 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερμων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M.....	74
Πίνακας 6.15 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερμων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	74
Πίνακας 6.16 Σταθερές μοντέλου Freundlich.....	76
Πίνακας 6.17 Σταθερές μοντέλου Langmuir .....	77
Πίνακας 6.18 Σύνοψη παραμέτρων Langmuir και Freundlich.....	77

Πίνακας 7.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τα διαφορετικά εκροφητικά μέσα.....	81
Πίνακας 7.2 Πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικούς όγκους του εκροφητικού μέσου HCl 0.1M.....	82
Πίνακας 7.3 Πειραματικά αποτελέσματα κύκλων με εκροφητικό μέσο το HCL 0.1M84	
Πίνακας 7.4 Πειραματικά αποτελέσματα κύκλων με εκροφητικό μέσο το CA 0.1M..	84
Πίνακας 8.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τη πολυστοιχειακή ανάλυση με προσροφητικό μέσο φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	88
Πίνακας 8.2 Πειραματικά αποτελέσματα για τη πολυστοιχειακή ανάλυση με προσροφητικό μέσο χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με C.A. 1M.....	88
Πίνακας 8.3: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων .....	90
Πίνακας 8.4 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για μονοστοιχειακή και πολυστοιχειακή ανάλυση.....	91
Πίνακας 8.5 Αρχική θεωρητική συγκέντρωση των μετάλλων στις τέσσερις φιάλες ...	95
Πίνακας 8.6 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα .....	96
Πίνακας 8.7 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M.....	96
Πίνακας 8.8 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	97
Πίνακας 9.1 Ταυτοποίηση αστικού λύματος.....	101
Πίνακας 9.2 Αρχική σύσταση λύματος σε κατιόντα.....	101
Πίνακας 9.3 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε διηθημένο αστικό λύμα.....	102
Πίνακας 9.4 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε αδιάλυτο αστικό λύμα.....	102
Πίνακας 9.5 Πειραματικά αποτελέσματα για την προσροφητική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα από αστικό λύμα.....	106
Πίνακας 9.6 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης του $Zn^{2+}$ από αστικά απόβλητα σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα .....	108
Πίνακας 9.7 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης του $Zn^{2+}$ από υδατικά διαλύματα σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	108
Πίνακας 9.8 Σύνοψη παραμέτρων για τα αστικά λύματα και τα υδατικά διαλύματα προσαρμοσμένα στα μοντέλα Langmuir και Freundlich.....	111
Πίνακας 9.9 Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για υγρά απόβλητα .....	112
Πίνακας 9.10 Παράμετροι πρώτης και δεύτερης τάξης για υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα.....	115

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 5.1 Μέση ποιοτική σύσταση φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας .....	49
Διάγραμμα 5.2 Μέση ποιοτική σύσταση χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0.5M.....	49
Διάγραμμα 5.3 Μέση ποιοτική σύσταση χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1M.....	50
Διάγραμμα 6.1 Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση $Zn^{2+}$ (χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας).....	53
Διάγραμμα 6.2 Επίδραση του pH στην συνολική απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	55
Διάγραμμα 6.3 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε ιόντα $Zn^{2+}$ .....	55
Διάγραμμα 6.4 Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση $Zn^{2+}$ (χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας).....	57
Διάγραμμα 6.5 Επίδραση του pH στην συνολική απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	57
Διάγραμμα 6.6 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	57
Διάγραμμα 6.7 Σύγκριση επίδρασης pH στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.....	58
Διάγραμμα 6.8 Σύγκριση επίδρασης pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με C.A 2M.....	58
Διάγραμμα 6.9 Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων $Zn^{2+}$ .....	60
Διάγραμμα 6.10 Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσροφητική της ικανότητα .....	61
Διάγραμμα 6.11 Επίδραση της ποσότητας της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων $Zn^{2+}$ .....	62
Διάγραμμα 6.12 Επίδραση της ποσότητας της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην προσροφητική της ικανότητα.....	62
Διάγραμμα 6.13 Σύγκριση της επίδρασης της ποσότητας της φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ .....	63
Διάγραμμα 6.14 Σύγκριση της επίδρασης της ποσότητας της φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην προσροφητική της ικανότητα .....	63
Διάγραμμα 6.15 Προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M συνάρτηση του χρόνου για συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l .....	67
Διάγραμμα 6.16 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 20mg/l $Zn^{2+}$ .....	68
Διάγραμμα 6.17 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 50mg/l $Zn^{2+}$ .....	68
Διάγραμμα 6.18 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 100mg/l $Zn^{2+}$ .....	68
Διάγραμμα 6.19 Μοντέλο πρώτης τάξης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l .....	70



Διάγραμμα 6.20 Μοντέλο δεύτερης τάξης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l .....	70
Διάγραμμα 6.21 Μοντέλο πρώτης τάξης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l.....	71
Διάγραμμα 6.22 Μοντέλο δεύτερης τάξης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l.....	71
Διάγραμμα 6.23 Σύγκριση επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης του $Zn^{2+}$ στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M, 2M .....	74
Διάγραμμα 6.24 Σύγκριση επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης του $Zn^{2+}$ στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του $Zn^{2+}$ για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M, 2M.....	75
Διάγραμμα 6.25 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Freundlich .....	76
Διάγραμμα 6.26 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο LangmuirP .....	77
Διάγραμμα 7.1 Ποσοστιαία συνολική εκρόφιση για τα διαφορετικά προσροφητικά μέσα .....	81
Διάγραμμα 7.2 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$ για διαφορετικούς όγκους του εκροφητικού μέσου HCl 0.1M.....	83
Διάγραμμα 7.3 Ποσοστιαία συνολική προσρόφιση για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M .....	85
Διάγραμμα 7.4 Ποσοστιαία συνολική εκρόφιση για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M .....	85
Διάγραμμα 7.5 Προσροφητική ικανότητα για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M .....	85
Διάγραμμα 8.1 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων (Ni, Pb, Zn) για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα .....	89
Διάγραμμα 8.2 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Pb, Zn) για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα.....	89
Διάγραμμα 8.3 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων (Ni, Pb, Zn).....	89
Διάγραμμα 8.4 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για το μόλυβδο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα.....	92
Διάγραμμα 8.5 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για τον ψευδάργυρο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα.....	92
Διάγραμμα 8.6 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για το νικέλιο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα .....	92
Διάγραμμα 8.7 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.1M για τον μόλυβδο 93	
Διάγραμμα 8.8 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.1M για τον ψευδάργυρο .....	94
Διάγραμμα 8.9 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.1M για το νικέλιο ....	94
Διάγραμμα 8.10 Προσροφητική ικανότητα για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα ....	98
Διάγραμμα 8.11 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M .....	98
Διάγραμμα 8.12 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M .....	99

Διάγραμμα 9.1 Συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση $Zn^{2+}$ συναρτήσει του pH για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα.....	103
Διάγραμμα 9.2 Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδαργύρου συναρτήσει του pH λόγω καθίζησης για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα.....	103
Διάγραμμα 9.3 Προσοφθητική ικανότητα συναρτήσει του pH για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα.....	103
Διάγραμμα 9.4 Σύγκριση προσοφθητικής ικανότητας συναρτήσει του pH για υδατικό διάλυμα, διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα.....	104
Διάγραμμα 9.5 Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης $Zn^{2+}$ συναρτήσει του pH για υδατικό διάλυμα, διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα .....	105
Διάγραμμα 9.6 Σύγκριση προσοφθητικής ικανότητας για διαφορετικές ποσότητες χαρτόμαζας από υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα.....	106
Διάγραμμα 9.7 Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης $Zn^{2+}$ για διαφορετικές ποσότητες χαρτόμαζας από υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα.....	106
Διάγραμμα 9.8 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις για υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα .....	108
Διάγραμμα 9.9 Προσοφθητική ικανότητα για διαφορετικές συγκεντρώσεις για υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα .....	109
Διάγραμμα 9.10 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα αστικά λύματα στο μοντέλο Langmuir.....	110
Διάγραμμα 9.11 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα αστικά λύματα στο μοντέλο Freundlich.....	110
Διάγραμμα 9.12 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα υδατικά διαλύματα στο μοντέλο Langmuir.....	110
Διάγραμμα 9.13 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα υδατικά διαλύματα στο μοντέλο Freundlich .....	111
Διάγραμμα 9.14 Προσοφθητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου επαφής για υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα .....	113
Διάγραμμα 9.15 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$ συναρτήσει του χρόνου επαφής για υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα.....	113
Διάγραμμα 9.16 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής υγρών αποβλήτων στο μοντέλο πρώτης τάξης.....	114
Διάγραμμα 9.17 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής υγρών αποβλήτων στο μοντέλο δεύτερης τάξης.....	114

## **ΕΙΚΟΝΕΣ**

Εικόνα 3.1 Μακρομόριο κυτταρίνης [27] .....	29	
Εικόνα 5.1 Ανακινούμενο υδατόλουτρο	Εικόνα 5.2 Εσωτερικό ανακινούμενου υδατόλουτρο.....	42
Εικόνα 5.3 Agilent Technologies 200 Series AA .....	43	
Εικόνα 5.4 Τα τρία στάδια του προσροφητικού μέσου: τεμαχισμός, ξήρανση μετά την πολτοποίηση, χνουδωτή μορφή μετά το άλεσμα. ....	44	
Εικόνα 5.5 Ενσωμάτωση κιτρικού οξέος στην αλυσίδα της κυτταρίνης και δημιουργία σταυροειδών δεσμών [27].....	45	
Εικόνα 5.6 Αριστερά η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, στη μέση η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M, και δεξιά η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M.....	46	
Εικόνα 5.7 Φυσικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα .....	47	
Εικόνα 5.8 Χημικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,5M..	48	
Εικόνα 5.9 Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M....	48	

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία στόχος είναι η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της μη απομελανωμένης μηχανικής χαρτόμαζας για ιόντα ψευδαργύρου από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα όπως επίσης και από υγρά απόβλητα.

Μεγάλο οικολογικό πρόβλημα αποτελεί στις μέρες μας η ανεξέλεγκτη ροή υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, που εμπεριέχουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, στους υδάτινους αποδέκτες. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται οικολογικά προβλήματα αφού μολύνουν και καθιστούν το νερό τοξικό. Αναγκαίο είναι να επεξεργαστούν τα υγρά απόβλητα λαμβάνοντας υπόψη περιβαλλοντικές, οικονομικές, κοινωνικές και πολιτικές παραμέτρους. Πολλά από τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως ρύποι προτεραιότητας γι' αυτό και η απομάκρυνση/ελάττωση τους από τα υγρά απόβλητα κρίνεται απαραίτητη.

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα βαρέα μέταλλα που περιέχουν τα υγρά απόβλητα. Σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να δημιουργήσει οικολογικά προβλήματα στους υδάτινους αποδέκτες και κατ' επέκταση και στον άνθρωπο. Η ποσότητα στην οποία πρέπει να βρίσκεται στις εκροές των τοξικών υλικών που συναντώνται σε δευτεροβάθμιες εκροές, δεν πρέπει να ξεπερνά τα 58mg/l ημερησίως.

Η μέθοδος απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στη προσροφητική ικανότητα των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών. Συγκεκριμένα ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται δευτερογενής απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα λόγω του ότι υπάρχει σε αφθονία, είναι ένα φθηνό και ανανεώσιμο υλικό και μετά τη χρήση του θεωρείται απόρριμμα.

Στα πειράματα που έγιναν στην παρούσα διπλωματική εργασία στόχος ήταν να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες της προσρόφησης των ιόντων του ψευδαργύρου στην κατεργασμένη χαρτόμαζα. Επίσης μελετήθηκε η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας όταν κατεργαστεί με κιτρικό οξύ. Η αύξηση αυτή, οφείλεται στο γεγονός, ότι το κιτρικό οξύ προσφέρει καρβοξυλικές ομάδες στην χαρτόμαζα με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης και να απομακρύνεται μεγαλύτερος αριθμός μεταλλοκατιόντων. Ακόμη, σε αυτή την ομάδα πειραμάτων μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκεντρώσεων 0,5M, 1M και 2M.

Για να βρεθεί κάτω από ποιες συνθήκες υπάρχει μέγιστη προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας και πραγματοποιείται η μεγαλύτερη απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τα υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό μέσο, φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 2M. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών απομάκρυνσης του ψευδαργύρου, μελετήθηκαν πειραματικά οι παράμετροι του pH, της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας, του χρόνου προσρόφησης (κινητική), και της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου (ισόθερμες). Από τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι η βέλτιστη τιμή για το pH και για τις δύο χαρτόμαζες ήταν η τιμή 6, ο χρόνος ισορροπίας οι 2 ώρες και η βέλτιστη συγκέντρωση της χαρτόμαζας ίση με 1g/l. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα με τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα υδατικά διαλύματα

προσαρμόστηκαν στα μοντέλα Langmuir και Freundlich για να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τον τρόπο προσρόφησης του ψευδαργύρου στην χαρτόμαζα.

Για να επιτευχθεί η αναγέννηση της χαρτόμαζας, και να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, πρέπει τα μεταλλικά ιόντα με κάποια μέθοδο να εκροφηθούν από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Το φαινόμενο της εκρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  από την κατεργασμένη χαρτόμαζα μπορεί να πραγματοποιηθεί με οξέα. Διεξήχθη πείραμα εκρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  με πέντε διαφορετικά διαλύματα. Από αυτά επιλέχθηκε το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το κιτρικό οξύ (CA) συγκέντρωσης 0,1M, για το λόγο ότι έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των ιόντων από την χαρτόμαζα και θεωρούνται οικονομικά μέσα. Έγινε διαδοχικά 10 φορές η προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$  και ακολούθως η εκρόφηση τους από το προσροφητικό μέσο (10 κύκλοι). Η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας θεωρήθηκε ικανοποιητική μέχρι και τον 7<sup>ο</sup> κύκλο.

Για την μελέτη της ανταγωνιστικότητας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων, πραγματοποιήθηκε ομάδα πειραμάτων, όπου τα υδατικά διαλύματα περιείχαν ιόντα  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  και  $Ni^{2+}$ . Παρατηρήθηκε πως σε μεγαλύτερες ποσότητες προσροφήθηκε ο μόλυβδος, μετά ο ψευδάργυρος και τέλος το νικέλιο. Η ανταγωνιστικότητα των μετάλλων οφείλεται κατά κύριο λόγο στη διαφορά του μεγέθους της ιοντικής ακτίνας των τριών μεταλλικών ιόντων. Επίσης έγινε σύγκριση των μονοστοιχειακών διαλυμάτων με τα πολυστοιχειακά, και παρατηρήθηκε πως για μονοστοιχειακά διαλύματα η προσροφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη, λόγω απουσίας των ανταγωνιστικών ιόντων.

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα για αστικά λύματα για την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Παρατηρήθηκε πως για τα αστικά λύματα η προσρόφηση του  $Zn^{2+}$  στην χαρτόμαζα μειώνεται και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα υγρά απόβλητα περιέχονται ανταγωνιστικά μεταλλικά ιόντα που μεταβάλλουν την ιοντική ισχύ του διαλύματος με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η δέσμευση των ιόντων  $Zn^{2+}$  στην επιφάνεια του προσροφητή.

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to study the efficiency of mechanical pulp to adsorb zinc ions from monocomponent and multicomponent aqueous solutions and wastewater.

Nowadays, the uncontrolled discharge of industrial wastewater of high metals concentrations constitutes a major environmental problem. Therefore, a number of studies have been focused on wastewater treatment taking into account environmental economic and policy issues. Most heavy metals are classified as priority pollutants, hence their removal from wastewater is of great importance.

Zinc is one of the most dominant metals in wastewater. High concentrations lead to environmental problems for water recipients and human.

The removal mechanism studied in this thesis is based on the high adsorption capacity of lignocellulosic materials such as cellulosic fibres. Specifically, unbleached mechanical pulp deriving from newspaper is used as an absorbent material based on criteria such as its availability, the low cost and the fact that it constitutes a waste solid material after its use.

Laboratory experiments were conducted in order to study zinc adsorption mechanism into processed newspaper pulp through the investigation of the following parameters' impact on its efficiency initial concentration of zinc, solution pH, presence of competitive cations, pulp dose and contact time.

The main goal of this study is to apply an esterification reaction as the modification procedure to enhance paper pulp's adsorption capacity. Citric acid of different initial concentration, was selected as modifying chemical reagent, leading to the introduction of carboxyl groups into cellulosic matrix. Paper pulp being modified with citric acid solution 2M exhibited the highest adsorption capacity for zinc uptake.

Experimental results showed that the optimum pH is 6 as at this value maximum zinc adsorption on mechanically treated and chemically modified pulps is achieved. The equilibrium time is 2 hours and the optimum concentration of pulp 1 g/l. The adsorption experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich models in order to describe equilibrium sorption data which have been obtained experimentally providing insight regarding the surface properties, the adsorption mechanisms taking place and the affinity of pulp adsorbents.

Aiming to reuse paper pulp in other adsorption experiments, the potential regeneration of was studied. The desorption of  $Zn^{2+}$  ions from pulp was conducted by employing five different desorption solutions. Hydrochloric acid (HCl) and citric acid (CA) concentration of 0.1 M exhibited the highest desorption efficiencies.

Pulp was successfully reused in ten consecutive adsorption / desorption cycles sustaining high lead uptake capacity until the 7<sup>th</sup> cycle.

To study the effect of competitive ions'  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  occurrence on zinc uptake experiments were conducted in multicomponent aqueous solutions. According to

results, pulp has greater affinity towards lead ions followed by zinc and nickel. Moreover, pulp exhibited higher metal adsorption capacity in monocomponent solutions than multicomponent.

Finally, experiments were conducted in wastewater in order to assess the adsorption capacity of mechanically processed pulp for  $Zn^{2+}$  ions uptake and compare relative to the aqueous solutions. The result showed that in wastewater of high ionic strength the adsorption efficiency of pulp decreases due to the occurrence of competitive cations and organic substances, which prevent  $Zn^{2+}$  ions to reach fibres' surface.

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ανησυχητική είναι στις μέρες μας η έκταση που έχει πάρει το πρόβλημα της ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων λόγω των τοξικών βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε βιομηχανικά και αστικά υγρά απόβλητα. Τα βαρέα μέταλλα λόγω του ότι είναι μη βιοαποικοδομήσιμα, μέσω της διατροφικής αλυσίδας επηρεάζουν καταστροφικά τον ανθρώπινο οργανισμό και γενικότερα το οικοσύστημα. Η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων αποτελεί μία πολύ καλή επιλογή για την εξοικονόμηση νερού, και την προστασία του περιβάλλοντος από την ανεξέλεγκτη διάθεση τους στους υδροβιότοπους. Η κατάλληλη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να καλύψει τις ανάγκες για νερό σε περιπτώσεις όπου υπάρχει μεγάλη ζήτηση όπως για παράδειγμα το πότισμα των φυτών και των καλλιεργειών. Το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα επηρεάζει την τοξικότητά τους και μια αλλαγή σε αυτό μπορεί να αλλάξει τα επίπεδα τοξικότητά τους. Επίσης η τοξική επίδραση ορισμένων βαρέων μετάλλων έχει μεγάλη διάρκεια στο περιβάλλον με αποτέλεσμα η έκθεση στον κίνδυνο να είναι μεγαλύτερη. Μερικές από τις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μείωση των βαρέων μετάλλων στα λύματα, είναι η χημική κατακρήμνιση, ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, χρήση μεμβρανών, προσρόφηση τους σε ενεργό άνθρακα και ανταλλαγή ιόντων. Η εφαρμογή αυτών των μεθόδων όμως έχει υψηλό κόστος και γι' αυτό έγιναν μελέτες για την ανεύρεση και ανάπτυξη προσροφητικών μέσων ως προς τα βαρέα μέταλλα που έχουν χαμηλό κόστος. Η τεχνική της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων μπορεί να γίνει σε κυτταρινούχα υλικά, (χαρτομάζα, φύλλα τσαγιού, φύκια, αλευρωμένο ρύζι, ξύλο παπάγιας), τα οποία είναι φτηνά και σε αρκετές περιπτώσεις με χημική κατεργασία αυξάνεται η προσροφητική τους ικανότητα.

Κάποια από τα φτηνά κυτταρινούχα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτό το σκοπό είναι ο φλοιός του ρυζιού από τα απορρίμματα της ζυθοποιίας, το πριονίδι και τα απορρίμματα φρούτων. Ο W.S. Wan Ngah (2008) μελέτησε την προσροφητική ικανότητα των παραπάνω προσροφητικών μέσων για τα μέταλλα Cd, Cu, Pb, Zn, Ni. Ο φλοιός του ρυζιού απέκτησε υψηλή προσροφητική ικανότητα για τον Cu και τον Pb μετά από χημική κατεργασία με ταρταρικό οξύ. Ο φλοιός σιταριού αντίστοιχα δέχτηκε χημική κατεργασία με NaOH με αποτέλεσμα να αυξηθούν οι γαλακτουρονικές οξικές ομάδες και να δεσμεύσει μεγάλο αριθμό ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $Cd^{2+}$ . Το πριονίδι έδωσε καλή προσροφητική ικανότητα για τον Cu και τον Zn αφού οι πολυφαινολικές του ομάδες δεσμεύουν τα βαρέα μέταλλα με διάφορους μηχανισμούς. Στο πριονίδι έγινε χημική επεξεργασία με NaOH και  $Na_2CO_3$ . Η επεξεργασία με NaOH δεκαπενταπλάσιασε την απομάκρυνση του Zn ενώ η χημική επεξεργασία με  $Na_2CO_3$  εξαπλάσιασε την απομάκρυνση του. Η χημική κατεργασία με NaOH αυξάνει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων λόγω του ότι αυξάνεται ο όγκος και οι πόροι της ενεργής επιφάνειας ανταλλαγής των ιόντων. Επίσης δημιουργούνται μικροκαταβυθίσεις των υδροξειδίων των μετάλλων [1].

Ο I Rezić (2013) μελέτησε την προσροφητική ικανότητα των κυτταρινούχων ινών διαφόρων φυτών, όπως είναι το βαμβάκι και το λινάρι. Η μέθοδος της φυτοθεραπείας (phytoremediation) μπορεί να εξυγιάνει μολυσμένες περιοχές που έχουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων αυξάνοντας τις εκτάσεις με φυτά όπως είναι το λινάρι



που θεωρείται αποτελεσματικό σε τέτοιες περιπτώσεις. Η έρευνα για καλλιέργειες φυτών σε ρυπασμένες περιοχές παραμένει ελλιπής παρ' όλα αυτά παρατηρήθηκε πως η καλλιέργεια βαμβακιού και λιναριού σε μολυσμένες βιομηχανικές περιοχές βοηθούν στην εξυγίανση της περιοχής από τα βαρέα μέταλλα. Για παράδειγμα στο βαμβάκι συσσωρεύεται περισσότερος μόλυβδος και στα φύλλα του ρυζιού κάδμιο. Στην συγκεκριμένη έρευνά χρησιμοποιήθηκαν ίνες βαμβακιού και λιναριού που καθαρίστηκαν μηχανικά και δεν είχαν υποστεί καμία χημική επεξεργασία. Αφέθηκαν να απορροφήσουν βαρέα μέταλλα από πρότυπο υδατικό διάλυμα με την βοήθεια υπερήχων και παρατηρήθηκε πως το λινάρι προσρόφησε τις μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων [2].

Σε άλλη έρευνα μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του πολτού ζαχαρότευτλου και της ιπτάμενης τέφρας για το Zn και το Cu. Η μέθοδος αυτή μπορεί να λάβει μεγάλη εφαρμογή στην Τουρκία για το λόγο ότι η βιομηχανία ζάχαρης είναι αρκετά σημαντική και υπάρχουν τόνοι ιπτάμενης τέφρας λόγω της καύσης του λιγνίτη για την παραγωγή ενέργειας. Το ζαχαρότευτλο περιέχει 20-30% κυτταρίνη και 10% λιγνίνη. Περιέχει καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα. Λόγω του ότι έχει μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων ευνοείται η απομάκρυνση του Zn [3].

Επίσης έγινε μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της φλούδας του πορτοκαλιού για τα μέταλλα του Cd, Co και Ni. Η φλούδα του πορτοκαλιού αποτελείται από κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη, πηκτίνη, χλωροφύλλη και με χημική τροποποίηση αυξάνεται η προσροφητική της ικανότητα ως προς τα μέταλλοκατιόντα. Η τροποποίηση έγινε με NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub> και με 3 οξέα C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, και H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Παρατηρήθηκε πως η τροποποίηση με τα οξέα αυξάνει κατά πολύ την προσροφητική της ικανότητα ως προς τα τρία μέταλλα [4].

Μελετήθηκαν κυτταρινούχες ενώσεις όπως είναι το κέλυφος του φιστικιού και το πριονίδι. Για αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας χρησιμοποιήθηκε η βαφή reactive orange 13. Η τροποποίηση αυτή αύξησε την προσρόφηση του Zn για το κέλυφος του φιστικιού κατά 22%, ενώ για το πριονίδι 36%. Το reactive orange 13 περιέχει -Cl που αντιδρά με το -OH του μακρομορίου της κυτταρινής που περιέχεται και στα δυο προσροφητικά μέσα. Έτσι λόγω της ευνοϊκής δομής το μεταλλικό ιόν προσδένεται ισχυρά στο δακτύλιο και για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση του απαιτείται ισχυρό οξύ όπως είναι το HNO<sub>3</sub>. Η διαδικασία της εκρόφησης έγινε για το πριονίδι. Μετά την εκρόφηση η προσροφητική ικανότητα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και το υλικό αναγεννάτε ικανοποιητικά για 3 φορές [5].

Ένα άλλο φυτό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι ο ηλιάνθος. Η χρήση του φυτού αυτού υπερτερεί έναντι άλλων ακριβών μεθόδων όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και οι πολυμερές ρητίνες για το λόγο ότι μπορεί να αναγεννηθεί και μπορεί να απομακρύνει μεγαλύτερες ποσότητες Zn απ' ότι ο ενεργός άνθρακας που απομακρύνει μέχρι και 30-40mg Zn. Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να γίνει από τους μίσχους των φυτών

αφού εκεί βρίσκονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η προσρόφηση των μετάλλων οφείλεται κατά κύριο λόγο στις δυνάμεις Coulomb [6].

Ο αραβόσιτος είναι ακόμη μία κυτταρινούχα ένωση η οποία τροποποιήθηκε με κίτρινο οξύ και αξιοποιήθηκε λόγω της προσροφητικής ικανότητας ως προς τα ιόντα του Cd. Παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του pH από 3 έως 7 αυξήθηκαν και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του τροποποιημένου αραβόσιτου και των ιόντων του καδμίου λόγω της αύξησης των αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Επιπλέον το κίτρινο οξύ φορτίζει αρνητικά την επιφάνεια λόγω του ότι προσφέρει ακόμα δύο καρβοξυλικές ομάδες, μετατρέπεται σε δραστικό ανυδρίτη και αντιδρά με το υδροξύλειο της κυτταρίνης και παράγει εστέρα [7].

Η παραγωγή ζαχαροκάλαμου στην δυτική Ευρώπη είναι μεγάλη. Τα ζαχαροκάλαμο έχει κυτταρινούχα δομή που του προσδίδει προσροφητική ικανότητα ως προς τα βαρέα μέταλλα. Παρατηρείται προσροφητική ικανότητα του ζαχαροπολτού ο οποίος έχει κατεργαστεί είτε φυσικά είτε χημικά ως προς τα ιόντα του Ni και του Cu. Ο ζαχαροπολτός περιέχει ομάδες γαλακτουρονικού οξέος οι οποίες ενώνονται με τα κατιόντα των μετάλλων. Η χημική τροποποίηση έγινε με εκχύλιση με HCl 0.5M και NaOH 0.05M. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την χημική τροποποίηση η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται [8].

Τέλος έρευνα που έγινε το 2007 είχε παρόμοιο αντικείμενο μελέτης με αυτό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, και μελέτησε την προσροφητική ικανότητα της χημικά κατεργασμένης χαρτομάζας ως προς τα ιόντα Zn που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα της έρευνας είχαν καλή προσαρμογή στα μοντέλα Langmuir και Freundlich, ακολουθείται κινητική δεύτερης τάξης και η καταλληλότερη τιμή pH υπολογίστηκε ότι είναι γύρω στο 5.8. Η χαρτομάζα δέχτηκε χημική κατεργασία με Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> και τα αποτελέσματα του XRD για τη σύγκριση της φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτομάζας, έδειξαν πως στη δεύτερη μετά τον εμποτισμό με τον φωσφόρο οι συγκεντρώσεις του σιδήρου, του πυριτίου, του ασβεστίου, του μαγνησίου και του αργιλίου ήταν αμελέτητες. Η χημικά κατεργασμένη χαρτομάζα με φώσφορο έδειξε πως προσροφάει μεγαλύτερες ποσότητες Zn από τα υδατικά διαλύματα λόγω των φωσφορικών αλάτων που προστέθηκαν. Η προσροφητική ικανότητα της κατεργασμένης εφημερίδας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την επεξεργασία των λυμάτων. Γενικά υπάρχει δυνατότητα απομάκρυνσης έως και 80% Zn<sup>2+</sup> από τις εκροές των αποβλήτων μιας βιομηχανίας που εκτελεί δραστηριότητες ηλεκτρόλυσης αν επεξεργαστούν με τροποποιημένη εφημερίδα [9].

## 1.1 Ευρωπαϊκή οδηγία για αστικά υγρά απόβλητα

Η οδηγία 5673/400/1997 καθορίζει τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν ώστε να προστατευτεί το περιβάλλον και η Δημόσια Υγεία από τη διάθεση των αστικών λυμάτων (συμπεριλαμβανόμενου και κάποιες κατηγορίες από τα βιομηχανικά

απόβλητα) στους καθορισμένους δέκτες. Τα αστικά λύματα πρέπει να δεχτούν πρωτοβάθμια επεξεργασία η οποία συμπεριλαμβάνει φυσική ή/και χημική κατεργασία, καθίζηση των αιωρούμενων στερεών έτσι ώστε το BOD5 των εισερχομένων λυμάτων να μειώνεται τουλάχιστον κατά 20% πριν από την έξοδο και το φορτίο των αιρούμενων στερεών να μειώνεται κατά 50%. Στη συνέχεια από τις εκροές της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας γίνεται η δευτεροβάθμια επεξεργασία, η οποία συμπεριλαμβάνει βιολογική επεξεργασία με δευτεροβάθμια καθίζηση. Επίσης στην οδηγία συμπεριλαμβάνονται άρθρα που καθορίζουν την δημιουργία δικτύων αποχέτευσης για να γίνεται ελεγχόμενη η συλλογή των αστικών αποβλήτων. Η διάθεση των αποβλήτων που δέχονται λιγότερο αυστηρή επεξεργασία μπορεί να γίνει σε περιοχές που χαρακτηρίζονται ως λιγότερο ευαίσθητες, όπως είναι τα παράκτια νερά ή τα νερά στις εκβολές των ποταμών με την προϋπόθεση πως δεν παρατηρείται το φαινόμενο του ευτροφισμού. Η δραστηριότητα αυτή πρέπει να αποδεικνύεται σε μελέτες ότι η διάθεση αυτή δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Επίσης στην οδηγία αυτή συμπεριλαμβάνεται και ο τρόπος διάθεσης της ιλύος που παράγεται κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Η δραστηριότητα της διάθεσης ή επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων λυμάτων και της ιλύος απαιτεί άδεια από τους αρμόδιους φορείς. Τα αποχετευτικά δίκτυα στα οποία συλλέγονται τα αστικά λύματα, σχεδιάζονται και συντηρούνται έτσι ώστε να επαρκούν σε όγκο, να προλαμβάνονται οι διαρροές και να περιορίζεται η ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών σε περίπτωση υπερχειλίσης λόγω βροχής. Η οδηγία 5673/400/1997 τροποποιήθηκε από την οδηγία 19661/1982/2.8.1999 ως προς τον κατάλογο των ευαίσθητων περιοχών για την διάθεση αστικών λυμάτων. Τα αστικά λύματα που διοχετεύονται σε αποδέκτες που επιλέχτηκαν ως ευαίσθητές περιοχές υποβάλλονται σε αυστηρότερη επεξεργασία από την προβλεπόμενη. Η οδηγία 19661/1982/2.8.1999 συμπληρώθηκε από την 48392/939/2002 αφού προστέθηκαν στον κατάλογο των ευαίσθητων περιοχών δύο ακόμη περιοχές [10].

## 2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Η ομάδα των στοιχείων με πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm<sup>3</sup> ονομάζονται βαρέα μέταλλα. Έχουν ατομικό αριθμό από 21 έως 84 (σκάνδιο έως πολώνιο αντίστοιχα). Επίσης τα βαρέα μέταλλα ονομάζονται και ιχνοστοιχεία αφού βρίσκονται στα πετρώματα της επιφάνειας της γης σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 0,1%. Στους ζωντανούς οργανισμούς οι μεγάλες ποσότητες των βαρέων μετάλλων ή αλλιώς ιχνοστοιχείων προκαλούν προβλήματα. Κάποια στοιχεία αυτής της ομάδας μετάλλων είναι ο Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr, Ni. Ορισμένα από αυτά είναι «απαραίτητα» θρεπτικά στοιχεία για τους οργανισμούς, ενώ άλλα όχι. Μερικά από τα στοιχεία όπως το μαγνήσιο, ο σίδηρος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος αποτελούν απαραίτητα στοιχεία για την σωστή λειτουργία του οργανισμού, αύξηση όμως της έκθεσης σε αυτά, είτε ποσοτική, είτε χρονική μπορεί να οδηγήσει σε αντιδράσεις οξείας ή χρόνιας τοξικότητας. Η τοξικότητα εκφράζεται με νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις), επιδράσεις στην ορμονική δραστηριότητα, και στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού όπως είναι η αναπαραγωγή, δημιουργώντας τερατογένεση και καρκινογένεση [11].

### 2.1 Πηγές ρύπανσης

Φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές ρυπαίνουν το περιβάλλον με βαρέα μέταλλα σε μεγάλες ποσότητες. Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης μπορεί να είναι τα αστικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, τα υπολείμματα καύσης του άνθρακα, εκπομπές αυτοκινήτων όπως επίσης και οι εξορύξεις των μεταλλουργειών. Άλλες πηγές εκπομπής βαρέων μετάλλων που επιβαρύνουν το περιβάλλον είναι η ανεξέλεγκτη διάθεση των ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων. Η φυσική ρύπανση μπορεί να γίνει με την ελευθέρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων. Οι ανθρωπογενείς παράγοντες επιβαρύνουν περισσότερο σε σχέση με τους φυσικούς παράγοντες και πιθανολογείται ότι έχουν μεταβληθεί οι βιογεωχημικοί κύκλοι των βαρέων μετάλλων σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας [12].

### 2.2 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων

Την τοξικότερη μορφή μεταλλικών ρύπων την έχουν τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, αυτό συμβαίνει γιατί τα ιόντα των βαρέων μετάλλων συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξυγονούχων ενώσεων (ROS), όπως η ρίζα του υδροξυλίου, και έχουν καταστροφική επίδραση στα βιολογικά συστήματα των κυττάρων. Οι μηχανισμοί παραγωγής ριζών είναι ίδιοι για όλα τα μέταλλα και περιλαμβάνουν την οξειδοαναγωγή μεταλλικών ιόντων με το υπεροξειδικό ανιόν και το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Πολλές μελέτες συμφωνούν πως οι οξειδωτικές βλάβες των ιστών που προκαλούνται από την τοξικότητα των μετάλλων στους βιολογικούς οργανισμούς, αποτελούν την κύρια αιτία τοξικότητας, με τον μηχανισμό της άμεσης προσθήκης στο κυτταρικό DNA και σε

πολλές έρευνες έχει αποδειχτεί ότι η λειτουργία αυτή βοηθά στο να μεγαλώσουν τα ποσοστά για την πρόκληση καρκίνου [14].

### 2.3 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος έχει ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65,38 και ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης. Η ατομική του ακτίνα είναι 1,34Å, αντιδρά με οξέα και σχηματίζει άλατα  $Zn^{2+}$ . Στα άλατα έχει αριθμό οξείδωσης +2, είτε με την μορφή κατιόντων  $Zn^{2+}$ , είτε με την μορφή ψευδαργυρικών ανιόντων,  $ZnO_2^{-2}$ ,  $[HZnO_2]^{-}$  και  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ .

Ο ψευδάργυρος είναι τεφρόλευκο, σκληρό μέταλλο. Όταν θερμαίνεται στους 100°C, γίνεται μαλακός και ελατός, ενώ στους 200°C γίνεται εύθραυστος και εύθρυπτος. Στον υγρό αέρα προσβάλλεται επιφανειακά και επικαλύπτεται, αρχικά από ZnO και τελικά καταλήγει σε  $ZnCO_3$ . Το στρώμα αυτό προστατεύει τον ψευδάργυρο από περαιτέρω προσβολή (παθητική κατάσταση). Όταν θερμαίνεται στον αέρα καίγεται και δίνει διοξείδιο του ψευδαργύρου. Με θέρμανση ενώνεται με χλώριο και θείο και δίνει αντίστοιχες ενώσεις.

Ο καθαρός ψευδάργυρος προσβάλλεται από τα αραιά οξέα πολύ αργά, ενώ όταν έχει προσμίξεις, και μάλιστα χαλκό, διαλύεται στα οξέα πολύ γρήγορα με μετατροπή του Cu σε  $Cu^{2+}$ . Τα ιόντα αυτά καταλύουν την διάλυση του Zn. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαφόρων κραμάτων και κυρίως του ορείχαλκου (Zn+Cu), καθώς και στην επιψευδαργύρωση του σιδήρου. Χρησιμοποιείται επίσης, στην κατασκευή πολλών γαλβανικών στοιχείων. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν οι διθειοκαρβαμιδικές ενώσεις του ψευδαργύρου είτε ως επιταχυντές του βουλκανισμού του καουτσούκ, είτε ως φυτοφάρμακα, όπως είναι το γνωστό zigam, ο διμεθυλοδιθειοκαρβαμιδικός ψευδάργυρος.  $|(CH_3)_2NS(S)|_2Zn$ .

Η μεταλλουργία του ψευδαργύρου βασίζεται σε δύο μεθόδους, την καθαρώς χημική και την ηλεκτροχημική. Κατά τη χημική μέθοδο τα ορυκτά του Zn με φρύξη πύρωση, μετατρέπονται σε οξείδιο ψευδαργύρου, όπου τελικά ανάγεται με άνθρακα και δίνει ψευδάργυρο. Με την ηλεκτροχημική μέθοδο παίρνουμε τελικά πολύ καθαρό ψευδάργυρο. Στην αρχή τα ορυκτά του ψευδαργύρου κατεργάζονται με  $H_2SO_4$  και λαμβάνεται διάλυμα θειικού ψευδαργύρου. Στο διάλυμα προστίθεται μεταλλικός ψευδάργυρος, ο οποίος προκαλεί την αποβολή των ιόντων  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$  ή  $Cd^{2+}$  που συνήθως συνυπάρχουν στα ορυκτά. Τελικά, το διήθημα που λαμβάνεται ηλεκτρολύετε και δίνει στην κάθοδο του αντίστοιχου ηλεκτρολυτικού συστήματος ψευδάργυρο μεγάλης καθαρότητας. Η παραγωγή ψευδαργύρου από ανθρωπογενείς πηγές γίνεται πρώτα από την βιομηχανία και μετά από τις καλλιεργητικές πρακτικές. Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα ρυπαίνουν σε μεγάλο βαθμό τα εδάφη με ψευδάργυρο. Σύμφωνα με τους Kabata και Pendia (1984), η ατμοσφαιρική απόθεση σε ψευδάργυρο υπολογίστηκε σε  $11 \times 10^6$  το 1984. Άλλες φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι οι εκπομπές αερίων από τα ηφαίστεια όπου η σκόνη με τα αιωρούμενα σωματίδια σκορπίζονται στον αέρα. Οι ανθρωπογενείς και οι φυσικές εκπομπές εμφανίζονται σε αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα [15,16].

Η προσρόφηση του ψευδαργύρου από το έδαφος μπορεί να γίνει σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιοντοεναλλαγής ή σε αλκαλικό περιβάλλον που γίνεται με χημειορρόφηση. Σε υψηλές τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των

οργανικών ενώσεων η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στο σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων, ενώ σε περίπτωση χημειορόφησης η προσρόφηση από το έδαφος εξαρτάται από την παρουσία οργανικών υποκαταστατών. Σύγχρονες παρατηρήσεις της ρύπανσης των εδαφών με Zn έχουν ήδη δείξει μια εξαιρετικά υψηλή συσσώρευση στα επιφανειακά στρώματα των εδαφών πολλών περιοχών. Επιπρόσθετα προβλήματα που σχετίζονται με τη ρύπανση με Zn είναι οι μεταβολές που γίνονται στις μορφές του Zn. Βασισμένοι σε αποτελέσματα άλλων πειραμάτων, η ημιπερίοδος ζωής του Zn ως ρυπαντή σε ένα έδαφος μπορεί να είναι πολύ μεγάλη. Η βελτίωση των ρυπασμένων από Zn εδαφών βασίζεται στον έλεγχο της διαθεσιμότητας του Zn με την προσθήκη  $\text{CaCO}_3$  ή οργανικής ουσίας ή και των δυο. Τα διαλυτά οργανικά σύμπλοκα του Zn, τα οποία απαντώνται ιδιαίτερα σε αστικές λυματολάσπες, είναι πολύ ευκίνητα στα εδάφη και συνεπώς είναι ευκόλως διαθέσιμα στα φυτά. Η ρύπανση των εδαφών από Zn μπορεί να δημιουργήσει σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα [13].

Στον ακόλουθο πίνακα 2.1 παραθέτονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες και έμμεσες εκπομπές  $\text{Zn}^{2+}$  στα φυσικά ύδατα: [17]

**Πίνακας 2.1 Δραστηριότητες που έχουν την μεγαλύτερη συνεισφορά στην ρύπανση των φυσικών υδάτων από τον ψευδάργυρο**

Δραστηριότητα	Ποσοστό συνεισφοράς βιομηχανικών δραστηριοτήτων ως προς τα επίπεδα ρύπανσης των φυσικών υδάτων από $\text{Zn}^{2+}$	Δραστηριότητα	Ποσοστό συνεισφοράς βιομηχανικών δραστηριοτήτων ως προς τα επίπεδα ρύπανσης των φυσικών υδάτων από $\text{Zn}^{2+}$
Μεταλλουργία	30,8	Οργανικά χημικά	31,7
Οργανικά Χημικά	19,8	Μεταλλουργία	27,9
Καύση	15,5	Μη επικίνδυνα απόβλητα/ ΧΥΤΑ	13,5
Ανόργανα Χημικά	13,1	Μεταχείριση επιφάνειας	5,2
Βιομηχανία Πολτοποίησης και χαρτιού	8,7	Επικίνδυνα-/ αστικά απόβλητα	5,1
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ ΧΥΤΑ	4,8	Φαρμακευτικά σκευάσματα	4,2
Διυλιστήρια	1,7	Καύση	3,0
Εργοστάσια κάρβουνου	1,0	Σφαγεία, γαλακτοκομεία	2,9
Πουλερικά και γουρούνια	0,9	Βιομηχανία πολτοποίησης και χαρτιού	2,7
Επικίνδυνα-/ αστικά απόβλητα	0,9	Βιομηχανία τσιμέντου, ασβέστη, μετάλλων	1,4
Συνολικό ποσοστό %	97,1	Συνολικό ποσοστό %	97,5
Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	1160	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	173

### 2.3.1 Ο ψευδάργυρος στον ανθρώπινο οργανισμό

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό για την καλή του λειτουργία του και η συνιστώμενη ποσότητα ανά ημέρα είναι 20 mg Zn κατά τον Mertz (1981).

Στον ανθρώπινο οργανισμό υπάρχουν 2 g ψευδαργύρου σε διάφορες ενώσεις. Από την ποσότητα αυτή, περίπου το 1/3 βρίσκεται στο δέρμα και στα οστά. Την απορρόφηση του  $Zn^{2+}$  την παρεμποδίζουν τα ιόντα  $Cd^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ . Η έλλειψη ψευδαργύρου από τον οργανισμό προκαλεί ανορεξία, δερματικά εξανθήματα, μειωμένη ανάπτυξη και σε μερικές περιπτώσεις κατάθλιψη. Ακόμη ο ψευδάργυρος βοηθάει στην σύνθεση των πρωτεϊνών, τον μεταβολισμό του DNA, του RNA, των λιπιδίων των υδατανθράκων κ.α. Από την άλλη πλευρά υπερκατανάλωση ψευδαργύρου προκαλεί ζαλάδες, τάση για εμετό, υπνηλία και γαστρεντερικούς πόνους. Επίσης μακροχρόνια έλλειψη ψευδαργύρου έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση κηλίδων στο δέρμα και ανωμαλία στον σκελετό.

Η κατανάλωση ψευδαργύρου για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί και συμπτώματα έλλειψης χαλκού, δηλαδή μικροκυτταρική αναιμία. Ο ψευδάργυρος πιστεύεται ότι σταθεροποιεί το μόριο της ινσουλίνης. Αυτή πιθανόν είναι και η αιτία που ο ψευδάργυρος βρίσκεται συσσωρευμένος στο πάγκρεας που βρίσκεται και η ινσουλίνη. Η έκκριση της ινσουλίνης από το πάγκρεας συνοδεύεται και από ελάττωση ψευδαργύρου σε αυτό. Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι αν εισαχθεί διθειζόνη στον οργανισμό, σαν εναίσιμο διάλυμα, προκαλείται διαβήτης. Γιατί, η διθειζόνη δεσμεύει τον ψευδάργυρο και αποσταθεροποιεί την ινσουλίνη.

Επίσης πολύ σημαντικός είναι ο ρόλος των ενζύμων που έχουν ψευδάργυρο. Παρόλο που έχουν απομονωθεί γύρω στα είκοσι ένζυμα που έχουν ψευδάργυρο, δύο από αυτά φαίνεται, προς το παρόν, να είναι τα πιο σπουδαία. Η ανθρακική ανυδράση, με μοριακό βάρος 30,000 και με ένα άτομο ψευδαργύρου και η καρβοξυπεπτιδάση, με μοριακό βάρος 34,000 και ένα, επίσης, άτομο ψευδαργύρου. Το πρώτο, η ανθρακική ανυδράση, βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και καταλύει την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα προς ανθρακικά. Το δεύτερο, η καρβοξυπεπτιδάση, βρίσκεται στο πάγκρεας και καταλύει την υδρόλυση των πεπτιδικών δεσμών που ενώνονται με ακραίο καρβοξύλιο [18].

### 2.3.2 Ενώσεις ψευδαργύρου

Μία από τις κυριότερες ενώσεις του ψευδαργύρου είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO. Παρασκευάζεται με θέρμανση του  $Zn(OH)_2$  ή με πύρωση του  $ZnCO_3$  ή και με την άμεση καύση του Zn στον αέρα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου με τα οξέα δίνει τα αντίστοιχα άλατα. Με τις βάσεις δίνει σύμπλοκα του τύπου  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  και έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου,  $Zn(OH)_2$  λαμβάνεται από υδατικά διαλύματα αλάτων ψευδαργύρου με μικρή ποσότητα αλκάλειος. Είναι

λευκή, ζελατινώδης ουσία, διαλύεται σε περίσσεια αλκάλειος, γιατί σχηματίζει το σύμπλοκο άλας  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Η διαλυτοποίηση αυτή του  $Zn(OH)_2$  επιτυγχάνεται, μόνο όταν η βάση που προστίθεται είναι πολύ ισχυρή. Σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας, το  $Zn(OH)_2$  δε διαλύεται και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των χρωμάτων για την παρασκευή λευκών ελαιοχρωμάτων, όπου τα χρώματα αυτά δεν μαυρίζουν με το χρόνο. Το  $ZnO$  βρίσκει ακόμη εφαρμογές στην παρασκευή αντισηπτικών φαρμάκων και καλλυντικών. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος,  $ZnCl_2$ , παρασκευάζεται με διαβίβαση χλωρίου υπεράνω θερμαινόμενου ψευδαργύρου ή και με διάλυση του ψευδαργύρου σε υδροχλωρικό οξύ. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος είναι σώμα λευκό και πολύ υγροσκοπικό όπου διαρρέει στον αέρα. Η απομάκρυνση του ύδατος από τον  $ZnCl_2$  είναι δύσκολη και οδηγεί συνήθως σε χλωρίδια τύπου  $ZnCl_2 \cdot xZnO$  ή και προς  $Zn(OH)Cl$ . Η συγγένεια του με το νερό είναι αρκετά μεγάλη και γι' αυτό χρησιμοποιείται και σαν αφυδατικό μέσο, ιδίως στις διάφορες συνθέσεις στην οργανική χημεία. Ο δεσμός  $Zn-Cl$  στον  $ZnCl_2$  είναι πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός, πράγμα το οποίο δικαιολογεί το χαμηλό σημείο τήξης του ( $275^\circ C$ ) και την μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα του τήγματός του. Ο  $ZnCl_2$  απορροφά στη στερεή κατάσταση αέρια αμμωνία και σχηματίζει σύμπλοκο του τύπου  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ . Με το χλωριούχο αμμώνιο, δίνει εύκολα άλας του τύπου  $2NH_4Cl \cdot ZnCl_2$ , το οποίο έχει την ιδιότητα να διαλύει διάφορα οξείδια των μετάλλων. Σχηματίζει, ακόμη, με την κυτταρίνη πηκτή, η οποία φράζει τα κενά που υπάρχουν στα ξύλα και εμποδίζει τη διείσδυση αέρα στο εσωτερικό των ξύλων και την σήψη τους.

Ο θειούχος ψευδάργυρος  $ZnS$ , είναι λευκή ουσία, λαμβάνεται με διοχέτευση  $H_2S$  σε υδατικό διάλυμα οξικού ψευδαργύρου. Ο κρυσταλλικός  $ZnS$ , όταν περιέχει και ίχνη  $Cu$  ή  $Mn$ , έχει την ιδιότητα να φθορίζει όταν προσβάλλεται από ραδιενεργές ακτίνες, γι' αυτό χρησιμοποιείται και στα αντίστοιχα σπινθηροσκόπια. Ο θειικός ψευδάργυρος,  $ZnSO_4$ , λαμβάνεται με απευθείας οξείδωση του  $ZnS$ , ή και με επίδραση αραιού θειικού οξέος επί  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , ή  $ZnCO_3$ . Είναι ουσία ευδιάλυτη στο νερό. Κρυσταλλώνεται από τα υδατικά του διαλύματα σε μεγάλα ρομβικά πρίσματα του τύπου  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Με τον τύπο αυτό φέρεται, συνήθως στο εμπόριο. Τα έξι μόρια ύδατος αποβάλλονται στους  $100^\circ C$  περίπου, ενώ το τελευταίο απαιτεί για την απομάκρυνση του θερμοκρασία πολύ πιο υψηλή από  $400^\circ C$ . Μείγμα  $ZnSO_4$  και  $BaSO_4$  υπό μορφή σκόνης χρησιμοποιείται για την παρασκευή λευκών ελαιοχρωμάτων [18].

Η WHO όρισε ως όριο στο πόσιμο νερό την συγκέντρωση  $3\text{ mg/l}$  για τον ψευδάργυρο, αφού για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από  $5\text{ mg/g}$  προσδίδεται χρώμα και στυπτική γεύση στο πόσιμο νερό. Η Οδηγία 98/83/EK δεν κατατάσσει τον ψευδάργυρο στους καταλόγους της, για το λόγο ότι δηλητηριάσεις και άλλες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλούνται από συγκεντρώσεις άνω των  $300\text{ mg/l}$ . [20] Στον πιο κάτω πίνακα 2.3 δίνονται τα ποσοστά των άμεσων και των έμμεσων εκπομπών  $Zn^{2+}$  για κάθε ευρωπαϊκή χώρα για το έτος 2004 [17].



Πίνακας 2.2 Ποσοστά των άμεσων και έμμεσων εκπομπών  $Zn^{2+}$  για τις ευρωπαϊκές χώρες για το έτος 2004

Χώρα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών $Zn^{2+}$ ανά χώρα	Χώρα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών $Zn^{2+}$ ανά χώρα
Ιταλία	28,7	Ιταλία	30,9
Γαλλία	14,7	Γερμανία	25,5
Ισπανία	11,8	Γαλλία	12,6
Γερμανία	9,4	Ισπανία	10,7
Σουηδία	8,9	Ηνωμένο Βασίλειο	8,2
Βέλγιο	6,4	Πορτογαλία	4,7
Ηνωμένο Βασίλειο	5,7	Ολλανδία	3,1
Πορτογαλία	4,2	Βέλγιο	1,6
Αυστρία	2,6	Ουγγαρία	1,5
Νορβηγία	2,6	Αυστρία	0,9
<b>Συνολικό ποσοστό %</b>	95	Συνολικό ποσοστό%	99,5
<b>Συνολικές εκπομπές (τόνοι)</b>	1160	Συνολικές εκπομπές (τόνοι)	173

### 2.3.3 Ιοντικές ιδιότητες του ψευδαργύρου

Μερικές από τις ιδιότητες των ιόντων του ψευδαργύρου είναι η δυνατότητα πόλωσης, το δυναμικό ιονισμού, η ηλεκτραρνητικότητα, η ηλεκτρονιακή συγγένεια, η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, η ενθαλπία ενυδάτωσης, η εντροπία ενυδάτωσης, σταθερές υδρόλυσης, η ιοντική ακτίνα και η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Οι ιδιότητες αυτές διαμορφώνουν την εκλεκτικότητα του προσροφητικού μέσου ως προς τα ιόντα  $Zn^{2+}$  σε σχέση με τα ανταγωνιστικά μεταλλικά ιόντα. [17]. Στον πιο κάτω πίνακα 2.4 δίνονται οι τιμές για διάφορα μεταλλικά ιόντα [21].

Πίνακας 2.3 Ιοντικές ιδιότητες των μετάλλων

Ιόν	Ιοντική ακτίνα (Å)	Ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα (Å)	Δυναμικό ιονισμο	Ενθαλπία ενυδάτωσης (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ηλεκτραρνητικότητα Pauling
Zn <sup>2+</sup>	0.74	4.30	2.70	-494.8	-484.6	1.65
Ni <sup>2+</sup>	0.69	4.04	3.17	-509.7	-494.2	1.91
Cu <sup>2+</sup>	0.82	4.19	1.9	-507.8	-498.7	1.90
Cd <sup>2+</sup>	0.95	4.26	2.8	-431.6	-419.2	1.69
Pb <sup>2+</sup>	1.32	4.01	1.65	-432	-354	2.33

### 3 ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ

Στην ανάπτυξη και την πρόοδο του πολιτισμού, της επιστήμης και των υπολοίπων τομέων της κοινωνίας, σημαντικό ρόλο έπαιξε η χρήση του χαρτιού και συνεχίζει να αποτελεί βασικό εργαλείο για τους ανθρώπους μέχρι και σήμερα. Η χρήση του χαρτιού ως μέσο αποτύπωσης γραφικών απεικονίσεων, συσκευασίας και μεταφοράς καταναλωτικών αγαθών οδήγησε στην υπερκατανάλωση του, και κατ' επέκταση στην δημιουργία απορριμμάτων που αποτελούνται από αυτό. Στις μέρες μας οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαρτιού είναι:

- Πολτός ξύλων
- Παλιά χαρτιά (λευκά-σκούρα)/Ανακύκλωση
- Ράκη (βαμβάκι, λινό, μετάξι)
- Φυτικά προϊόντα (άχυρο, μπαμπού, σπάρτο, σιτηρά, ρύζι, καλάμι κ.α.)
- Διάφορα ανακυκλώσιμα υλικά μαζί με φυτικής προέλευσης πρώτη ύλη (όπως φύκια) και χημική επεξεργασία

Πίνακας 3.1 Κατά κεφαλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου για διάφορες χώρες κατά τα έτη 1961 και 2005

Κατανάλωση προϊόντων χάρτου (kg/άτομο/έτος)			
	1961	2005	Μεταβολή (%)
Αργεντινή	29,35	55,46	47%
Βουλγαρία	15,35	51,64	70%
Βραζιλία	8,87	39,49	78%
Γαλλία	60,8	178,72	66%
Γερμανία	73,79	231,65	68%
Ελλάδα	14,38	105,29	86%
Η.Π.Α.	184,54	297,05	38%
Ιαπωνία	54,29	233,55	77%
Ινδία	1,32	4,59	71%
Καμερούν	0,15	3,68	96%
Κίνα	3,86	44,66	91%
Κούβα	21,12	8,63	-145%
Κύπρος	9,01	76,16	88%
Μ. Βρετανία	102,55	201,2	49%
Νιγηρία	0,44	2,39	82%
Ολλανδία	87,75	227,38	61%
Σουδάν	0,68	1,01	33%
Σουηδία	123,37	219,98	44%
Τουρκία	3,12	27,3	89%
Παγκόσμια	29,35	54,48	46%

Η χρήση του χαρτιού μπορεί να θεωρηθεί δείκτης του βιοτικού επιπέδου. Δεν είναι τυχαίο πως η κατανάλωση προϊόντων χάρτου διαφέρει σημαντικά μεταξύ των κρατών αναλόγως του επιπέδου ανάπτυξης εκάστου εξ αυτών. Παραδείγματος χάρη, η κατά κεφαλή κατανάλωση προϊόντων χάρτου στις Η.Π.Α. για το έτος 2005 ήταν περίπου 297 kg/άτομο/έτος, ενώ στην περίπτωση του Σουδάν η αντίστοιχη τιμή ήταν 33 kg/άτομο/έτος. Ο παραπάνω πίνακας 4.2 είναι αρκετά κατατοπιστικός για όσα προαναφέρθηκαν [22,29].

### **3.1 Διαδικασία παραγωγής χαρτιού**

Η διαδικασία παραγωγής χαρτιού από χαρτόμαζα συνοψίζεται στα ακόλουθα στάδια: α) προκατεργασία και πολτοποίηση πρώτων υλών, β) κλασματικός διαχωρισμός, γ) αποϊνώση, δ) άλεση, ε) μορφοποίηση, στ) συμπίεση και ζ) στέγνωμα. Από πλευράς περιβαλλοντικής καταστροφής, αέριοι ρύποι παράγονται μόνο από την καύση καυσίμων στους λέβητες για θέρμανση νερού και παραγωγή ατμού (μεγάλης κλίμακας μονάδες). Η κυριότερη πηγή ρύπανσης είναι οι εκροές υγρών αποβλήτων που περιέχουν μη αξιοποιήσιμα παραπροϊόντα από την παραγωγική διαδικασία με υψηλό υδραυλικό και οργανικό φορτίο. Τα στερεά απόβλητα των μονάδων προέρχονται κυρίως από την παραγωγική διαδικασία αλλά και από την διαδικασία επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (λάσπες).

Για την παραγωγή χαρτόμαζας η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι το ξύλο. Χρησιμοποιείται κυρίως ξύλο κωνοφόρων δένδρων (σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%). Συνήθως προηγείται της πολτοποίησης, η κοπή των κορμών σε κατάλληλο μήκος, η αποφλοιώση και η μετατροπή τους σε ξυλοτεμαχίδια και τέλος η αποθήκευσή τους. Πριν την παραγωγή χαρτόμαζας πραγματοποιείται πλήρης αποφλοιώση του κορμού, δηλαδή απομάκρυνση του εξωτερικού και εσωτερικού φλοιού του δένδρου. Ο φλοιός αποτελεί περίπου το 10% της μάζας του κορμού. Περιέχει υψηλά ποσοστά τέφρας, εκχυλίσματα συστατικών, λιγνίνης και χαμηλότερα ποσοστά ολοκυτταρίνης σε σύγκριση με το ξύλο. Ο φλοιός είναι συνήθως έντονα χρωματισμένος, περιέχει μικρό ποσοστό ινών με μέτρια αντοχή και δεν πολτοποιείται εύκολα. Η αποφλοιώση μπορεί να παραλειφθεί, όταν το προϊόν προορίζεται για την παραγωγή χαρτιού χαμηλής ποιότητας ή κατά την παραγωγή θερμομηχανικής χαρτόμαζας, καθώς επίσης και για ορισμένα είδη ξύλου, ο φλοιός των οποίων περιέχει σημαντικό ποσοστό ινών.

Η χημική κατεργασία των ξύλων γίνεται αφού θρυμματιστούν σε ξυλοτεμαχίδια ορισμένων διαστάσεων για να γίνει ομοιόμορφα ο εμποτισμός τους με τα διαλύματα των αντιδραστηρίων. Μετά τον τεμαχισμό τα ξυλοτεμαχίδια που έχουν το επιθυμητό μέγεθος, διαχωρίζονται από τα υπερμεγέθη και τα πολύ μικρά με τη βοήθεια κόσκινων. Τα υπερμεγέθη υποβάλλονται πάλι σε τεμαχισμό, ενώ τα μικρά συνήθως καίγονται μαζί με τους φλοιούς για παραγωγή ενέργειας.

Τα μέσα που χρησιμοποιούνται για την αποϊνώση του ξύλου είναι είτε μηχανικά, είτε χημικά και οι μέθοδοι πολτοποίησης χωρίζονται σε μηχανικές (μηχανική χαρτόμαζα) και χημικές (χημική χαρτόμαζα). Σε αρκετές περιπτώσεις εφαρμόζεται συνδυασμός μηχανικών και χημικών διεργασιών ώστε να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα και των

δύο μεθόδων και να παραχθούν προϊόντα με μεγάλο εύρος ιδιοτήτων και με μικρότερο κόστος. Κατά το συνδυασμό χημικών και μηχανικών διεργασιών εφαρμόζονται ηπιότερες συνθήκες χημικής ή μηχανικής πολτοποίησης από ό,τι στις καθαρά χημικές ή μηχανικές μεθόδους [25,26,31].

### 3.1.1 Μηχανικός Πολτός (Mechanical pulp)

Ο μηχανικός πολτός παρασκευάζεται από ξύλα λεύκης, κωνοφόρων δέντρων κ.α., τα οποία αφού αποφλοιωθούν, αλέθονται σε μικρά κομματάκια παρουσία άφθονου νερού. Με τη χρήση του νερού και με μηχανικό τρόπο διαχωρίζονται οι ίνες από τα υπόλοιπα συστατικά του ξύλου, κατακρατούνται σε ειδικό πλέγμα και αποτελούν την βάση για την παρασκευή του χαρτιού. Τα υπόλοιπα συστατικά, χάρη στην οξειδωση αυτοκαταστρέφονται, λόγω της επαφής τους με τον αέρα κατά τη διαδικασία παραγωγής. Το χαρτί που προέρχεται από μηχανικό πολτό έχει λιγότερη γυαλάδα και αντοχή, κιτρινίζει με το πέρασμα του χρόνου και γίνεται εύθραυστο. Συνήθως στον μηχανικό πολτό προστίθενται βελτιωτικά λεύκανσης και μέρος χημικού πολτού για αναβάθμιση της ποιότητας του χαρτιού. Γι' αυτό το λόγο τα χαρτιά από μηχανικό πολτό χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που δεν ενδιαφέρει η διατήρησή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. για εφημερίδες, διαφημιστικά κλπ.). Σε αυτή την κατηγορία ανήκει και ο ανακυκλωμένος πολτός.

### 3.1.2 Χημικός Πολτός (Chemical pulp)

Η χημική πολτοποίησης απομακρύνει την συνδετική ύλη και διατηρεί ακέραιη την κυτταρίνη. Κάποια από τα χημικά υλικά που χρησιμοποιούνται για να διαλύσουν τα μη ινώδη συστατικά του ξύλου είναι το καυστικό νάτριο, το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου κ.α. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε ειδικό κλίβανο, σε κενό αέρος. Στο επόμενο στάδιο ο πολτός παίρνει την τελική του μορφή στην χαρτομηχανή, όπου εκεί γίνεται απομάκρυνση των ρητινών και του λιγνίτη. Τα χαρτιά από χημικό πολτό δεν επηρεάζονται από τον ήλιο, η απόχρωση παραμένει λευκή και γενικά το χαρτί από λευκασμένο χημικό πολτό αντιστέκεται πολύ περισσότερο στη γήρανση. Χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις που το χαρτί διατηρείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα, π.χ. για βιβλία, εγκυκλοπαίδειες κλπ. [25,26].

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά για την παρασκευή μηχανικού και χημικού πολτού, όπως ενέργεια ξύλο κ.α. που απαιτούνται για μία βιομηχανία [24].

**Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά της παραγωγής μηχανικού και χημικού πολτού**

	Μηχανικός πολτός	Χημικός πολτός
Κατανάλωση Ενέργειας	1000KW/τόνο πολτού	Αυτάρκης
Παραγωγή (υλικά από ξύλο)	95%	45%
Μήκος ίνας	Σπασμένες ίνες	Κυρίως μακρύτερες ίνες
Δύναμη χαρτιού	Χαμηλή	Υψηλή
Κόστη παραγωγής	Χαμηλά	Υψηλότερα από ότι στην περίπτωση του μηχανικού πολτού

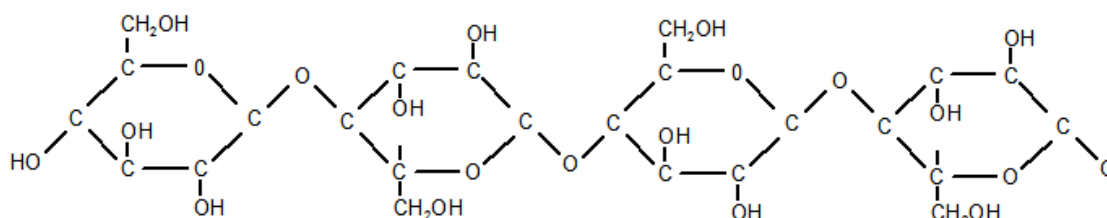
Οι διάφορες επιχρίσεις (coated) που γίνονται στο χαρτί για να του δώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες όπως είναι το είδος της επιφάνειας, η λευκότητα, η καλή εκτυπωτικότητα, γίνονται με χημικές ενώσεις ή στοιχεία όπως είναι το ανθρακικό ασβέστιο, ο γύψος, ο άργιλος, ο θειούχος ψευδάργυρος, το διοξείδιο του τιτανίου κ.α. Με τη χρήση των χημικών ενώσεων το χαρτί αποκτά αντοχή στον εφελκυσμό και στο χρώμα, και μένει αναλλοίωτο κατά τη διαδικασία του φινιρίσματος του. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την ποιότητα του χαρτιού, όπως η σωστή επιλογή των πρώτων υλών και χημικών, η επιτυχής παρασκευή του μίγματος, ο τρόπος παρασκευής, το είδος των ινών και η επεξεργασία τους κατά την διάρκεια παραγωγής και η ποιότητα της χαρτοποιητικής μηχανής [25].

### 3.2 Χημική σύσταση χαρτόμαζας

Από τον εμπειρικό τύπο για το ξύλο  $C_{1,5}H_{2,1}O$ , η στοιχειακή ανάλυση της ξηρής του μάζας υπολογίζεται σε 50% C, 6% H και 44% O. Στο ξύλο υπάρχουν, επίσης, μικρές ποσότητες αζώτου (0,1-1%) και μεγάλος αριθμός άλλων στοιχείων (K, Na, Ca, Mg, Fe, S, P, Al, Si, Ni, Ba, Bd, κ.ά.). Το 90-99% της φυτικής ύλης αποτελείται από μεγαλομοριακές ενώσεις και το υπόλοιπο (1-10%) από απλές ή ολιγομερείς ενώσεις. Οι μεγαλομοριακές ενώσεις διακρίνονται σε τρεις βασικές ομάδες, στην κυτταρίνη, στην ημικυτταρίνη και στην λιγνίνη [28].

#### 3.2.1 Κυτταρίνη

Το μακρομόριο της κυτταρίνης έχει εμπειρικό τύπο ( $C_6H_{10}O_5$ ) και είναι γραμμικό πολυμερές με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού. Η κυτταρίνη υπάρχει σε όλα τα φυτά και είναι σημαντική στη χαρτοποιία χάρη στην ικανότητά της να δημιουργεί συγκολλητικούς δεσμούς μόλις έρθει σε επαφή με νερό και έτσι σχηματίζεται η βάση για τα φύλλα χαρτιού. Παρουσιάζει μεγάλη χημική και μηχανική αντοχή και στην καθαρή της μορφή έχει χρώμα λευκό. Τα μακρομόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι τα στοιχειώδη ινίδια (ή κρυσταλλίτες). Τα στοιχειώδη ινίδια ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια άμορφων ημικυτταρινών και λιγνίνης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κύτταρα ή, αλλιώς, ίνες [30,31].



Εικόνα 3.1 Μακρομόριο κυτταρίνης [27]

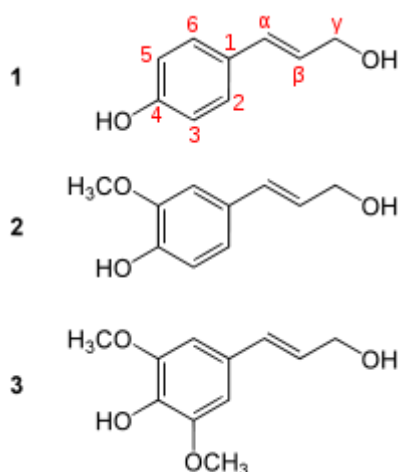
#### 3.2.2 Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη προσδιορίζει τους άμορφους πολυμερείς υδατάνθρακες που συνυπάρχουν με τις φυτικές ίνες. Διακρίνονται σε β-κυτταρίνες (με βαθμό πολυμερισμού 15-90) και σε γ-κυτταρίνες (με βαθμό πολυμερισμού μικρότερο από

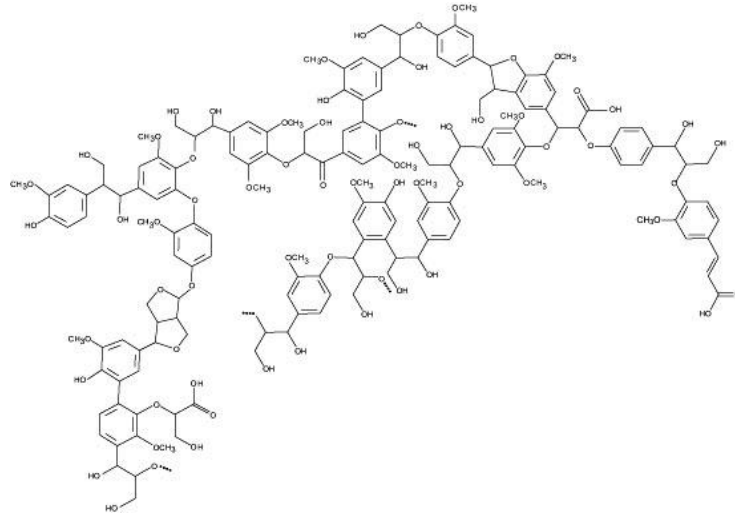
15). Η ημικυτταρίνη είναι γραμμικό ή διακλαδισμένο πολυμερές ενώσεων δύο ή περισσότερων απλών σακχάρων. Πρόκειται για τις εξόζες γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ουρονικά οξέα και τις πεντόζες ξυλόζη και αραβινόζη. Είναι γραμμικά διακλαδούμενο πολυμερές και προέρχεται από ανυδρίτες διαφόρων σακχάρων, καθώς και από ανυδρίτες ουρανικών οξέων. Παρουσιάζουν μικρό βαθμό πολυμερισμού και μικρή μηχανική και χημική αντοχή. Συμμετέχει σαν πληρωτικό υλικό στο σχηματισμό τόσο των ινιδίων όσο και των ινών. Επίσης, φαίνεται ότι η ημικυτταρίνη συμβάλλει και αυτή στην ανάπτυξη των δεσμών υδρογόνου στους οποίους οφείλεται εν μέρει η μηχανική αντοχή του χαρτιού. Η ημικυτταρίνη (όπως και η λιγνίνη) δεν συναντάται ελεύθερη στη φύση, αλλά συνοδεύεται πάντα από την κυτταρίνη και την λιγνίνη [25,32,33].

### 3.2.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα σημαντικό συστατικό της φυτικής βιομάζας και περιέχεται σε όλα σχεδόν τα μέρη των φυτών. Δεν απαντάται ελεύθερη στη φύση, αλλά είναι πάντα συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η εναπόθεση της λιγνίνης στα κύτταρα ακολουθεί την εναπόθεση των πολυσακχαριτών και αποτελεί το τελευταίο στάδιο ανάπτυξης των κυττάρων. Ο βιολογικός προορισμός της είναι να σχηματίζει με την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες ιστούς ικανούς να βαστάζουν το υπέργειο τμήμα των φυτών και να το κάνει ανθεκτικότερο στην επίδραση των μηχανικών δυνάμεων του περιβάλλοντος και των μικροβίων. Η κυτταρίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, ενώ η λιγνίνη κρατά τη δομή του κυτταρινούχου υλικού ακίνητη και προσδίδει αντοχή στη θλίψη. Το κατά πόσο αντέχει το ξύλο στην θλίψη αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητά του σε λιγνίνη [25,32,33].



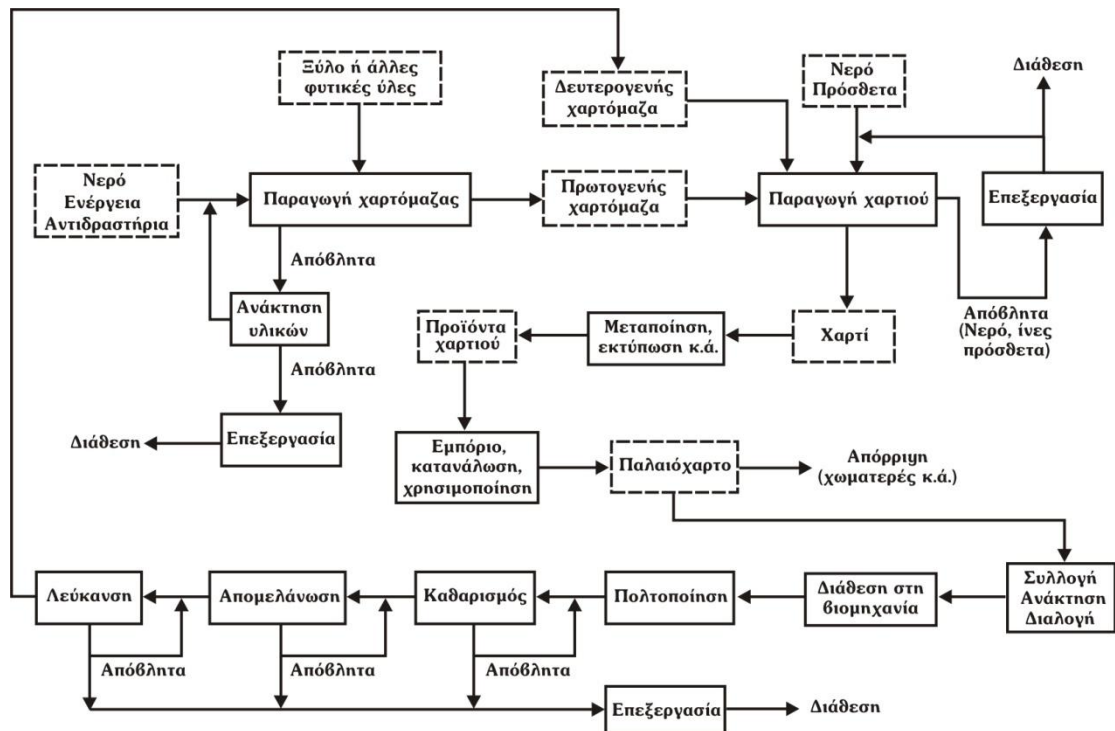
Εικόνα 3.2 Τα φαινολοπροπάνια της λιγνίνης [27]



Εικόνα 3.3 Μοντέλο λιγνίνης [27]

### 3.3 Κύκλος του χαρτιού

Στο χαρτί μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες, και γι' αυτό η χρήση του ποικίλει λόγω του ότι έχει πολλές και διαφορετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην εικόνα 3.4 παρουσιάζεται ο κύκλος του χαρτιού, που αρχίζει με την παραγωγή της χαρτόμαζας και ολοκληρώνεται με την ανακύκλωσή της.



Εικόνα 3.4 Κύκλος του χαρτιού [25]



Βασικό περιβαλλοντολογικό θέμα αποτελεί και η ανακύκλωση του χαρτιού. Το χαρτί που καταλήγει στα απορρίμματα διαχωρίζεται σε επιμέρους κατηγορίες με βάση την ποιότητα των ινών και το βαθμό των ξένων προσμίξεων. Γενικά θεωρείται ότι όσο μεγαλύτερες είναι οι ίνες τόσο καθαρότερο και καλύτερης ποιότητας είναι το χαρτί και κατά συνέπεια μεγαλύτερη η δυνατότητα προώθησης του για ανακύκλωση. Η ανακύκλωση προκαλεί υποβάθμιση των ινών με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ανακυκλωθεί το χαρτί ξανά. Η εφημερίδα είναι ένα από τα βασικότερα υλικά ανακύκλωσης και ο διαχωρισμός της από τα υπόλοιπα σκύβαλα γίνεται στην πηγή. Για την εύκολη συλλογή τους δένονται ή τοποθετούνται σε σακούλες και μεταφέρονται στο κέντρο ανακύκλωσης [34].

### 3.4 Περιβαλλοντική Δράση

Κατά τη δεκαετία του '60 πάρθηκαν μέτρα για τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από της χαρτοβιομηχανίες. Οι κύριοι νόμοι που επέφεραν επιπτώσεις στις βιομηχανίες χαρτιού και πολτού ήταν κανονισμοί που είχαν σχέση με τον αέρα και τη ρύπανση των υδάτων, καθώς και την διάθεση αποβλήτων. Ο νόμος καθαρού αέρα απαιτεί από τις χαρτοβιομηχανίες να εγκαταστήσουν την καλύτερη διαθέσιμη τεχνολογία, στην προσπάθεια να συντηρηθεί και να μην αλλοιωθεί η ποιότητα των πόρων αέρα και να μην επέλθει οποιαδήποτε είδους καταστροφή. Οι χαρτοβιομηχανίες που υπόκεινται στους νόμους κατά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι όσες παράγουν:

- Kraft χαρτί (μη λευκασμένο)
- Kraft χαρτί (στο οποίο έχει επέλθει λεύκανση)
- Χαρτί με διαλυμένο θειώδες άλας
- Ημιχημικό χαρτί

Σε συνέχεια του παραπάνω καταλόγου, ο οποίος αφορούσε βιομηχανίες χάρτου, έρχονται να προστεθούν και εργοστάσια τα οποία χρησιμοποιούν διαδικασίες, οι οποίες υπόκεινται στο νόμο καθαρού νερού.

- Εργοστάσια με μηχανικό πολτό
- Εργοστάσια που χρησιμοποιούν ίνες μη φιλικές προς το περιβάλλον
- Εργοστάσια παραγωγής ειδικών χαρτιών
- Εργοστάσια παραγωγής χαρτιών υγιεινής – καθαριότητας (tissue)

Τα εργοστάσια είναι αναγκασμένα να ελέγχουν και να περιορίζουν τα ποσοστά των ρύπων που απορρίπτονται στα θαλάσσια ύδατα. Οι έλεγχοι πρέπει να βασίζονται στις νέες τεχνολογικές μεθόδους και να υιοθετούν τις πιο πρόσφατες και πιο αποδοτικές τεχνολογίες. Μια ακόμη αλλαγή των περιβαλλοντικών κανονισμών που επέφεραν επιπτώσεις στη βιομηχανία είναι ο νόμος διάθεσης στερεών αποβλήτων, ο οποίος έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στις καθημερινές διαδικασίες των βιομηχανιών χαρτιού και πολτού. Η διοξίνη, το χλώριο και οι παράγωγες του χλωρίου ουσίες θεωρούνται επιβλαβή απόβλητα και πρέπει να συμμορφώνονται σύμφωνα με τους κρατικούς κανόνες της εκάστοτε χώρας. Κατά τη δεκαετία του '90 η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος

εργάστηκε για να θεσπίσει νέο κανόνα, ο οποίος σκοπό θα έχει την αμεσότερη και σοβαρότερη επίδραση στις λειτουργίες των βιομηχανιών. Η καταστροφή που έχει επέλθει στον πλανήτη και η υπέρμετρη ευαισθητοποίηση των πολιτών αναγκάζουν τις κυβερνήσεις να θεσπίσουν μέτρα και να γίνουν πιο αυστηρές [24].

### 3.5 Μελάνια

Το μελάνι ανακαλύφθηκε από τους κινέζους το 2700 π.Χ. και η πολιτισμική κληρονομιά και η πρόοδος των λαών οφείλεται σε ένα μεγάλο ποσοστό στην ανακάλυψη αυτή. Στην αρχή χρησιμοποιήθηκε το κάρβουνο, ορυκτές ενώσεις του μολύβδου και τελικά το μελάνι

Τα μελάνια αποτελούνται από στερεή αδιάλυτη χρωστική (pigment), το συνδετικό μέσο, τον διαλύτη με τα αραιωτικά και τα πρόσθετα. Το χρώμα στο μελάνι προσδίδεται από την αδιάλυτη χρωστική και τα πρόσθετα. Σε αυτές τις ουσίες που προστίθενται συμπεριλαμβάνονται τα ορυκτέλαια και τα φυτικά έλαια.

Τα ορυκτέλαια χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις εκτυπώσεις της εφημερίδας και έχουν χαρακτηριστικό ότι δεν σκληραίνουν με αποτέλεσμα κατά την επαφή με τα χέρια να μουτζουρώνονται αφού το ορυκτέλαιο απλά απορροφάται. Τα φυτικά έλαια έχουν καλύτερη ποιότητα σε σχέση με τα ορυκτέλαια λόγω του ότι ξηραίνονται αρά και οι εκτυπώσεις είναι ανθεκτικότερες στην τριβή. Επιπλέον από οικολογικής πλευράς τα φυτικά έλαια προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, δεν είναι τοξικά και δεν ελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες από οργανικές ενώσεις (VOCs). Συχνά, στα μελάνια αυτά (π.χ. όταν χρησιμοποιούνται για εκτύπωση εφημερίδων) προστίθενται αντιοξειδωτικές ουσίες για να μειωθεί η ταχύτητα του πολυμερισμού και να διευκολυνθεί η απομάκρυνσή τους κατά την απομελάνωση. Τα συνηθισμένα φυτικά έλαια είναι της μορφής  $C_{17}COOH$  και περιέχουν έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς.

Ενδεικτικά παραθέτονται οι συστάσεις για τριών ειδών μελάνια, ψυχρής offset εκτύπωσης εφημερίδας, θερμοσκληρυνόμενα και ταχυξηραίνόμενα μελάνια. Για ψυχρή offset εκτύπωση (offset news) τα μελάνια αποτελούνται από αδιάλυτη χρωστική 20%, ορυκτέλαιο (ή φυτικό έλαιο) 53%, πετρελαϊκός διαλύτης υψηλού σημείου ζέσεως 17% κ.α. Τα θερμοσκληρυνόμενα μελάνια έχουν σύσταση αδιάλυτη χρωστική 15%, αλκυδική ρητίνη λινελαίου 9%, ρητίνη αρωματικών υδρογονανθράκων 24%, εστέρας φαινολικής ρητίνης κολοφωνίου 7% κ.α. Τέλος τα ταχυξηραίνόμενα μελάνια αποτελούνται αδιάλυτη χρωστική 23%, φθαλική αλκυδική ρητίνη 10%, λινέλαιο 41%, εστέρας φαινολικής ρητίνης κολοφωνίου 15%, πετρελαϊκός διαλύτης υψηλού σημείου ζέσεως 5% κ.α. Γενικά τα μελάνια περιέχουν αδιάλυτες χρωστικές διασπαρμένες σε ελαιορητινώδη μέσα ή ξηραίνόμενα έλαια και βοηθητικά υλικά που επιταχύνουν το στέγνωμα του μελανιού.

Ακόμα δύο είδη μελανιών είναι αυτά της φλεξογραφίας και της βαθυτυπίας, αποτελούνται από αδιάλυτες χρωστικές που είναι διεσπαρμένες σε φυσικές ή συνθετικές ρητίνες και διαλύτες. Τα μελάνια βαθυτυπίας αποτελούνται από μίγμα αδιάλυτης χρωστικής και λευκής αδιάλυτης χρωστικής ( $TiO_2$ , καολίνη κ.ά.), 27%, κολοφωνιοσάπωνας ψευδαργύρου ή ασβεστίου 22%, τολουόλιο (ή άλλοι διαλύτες) 51%. Στα μελάνια φλεξογραφίας ως διαλύτες χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτές ρητίνες για να είναι φιλικότερα στο

περιβάλλον. Τέλος στα μελάνια γενικά, για περιβαλλοντικούς λόγους πλέον ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό.

Ένα άλλο είδος μελανιών είναι τα στιλπνά μελάνια (high gloss inks) τα οποία αποτελούνται από ρητίνες υψηλού μοριακού βάρους και δεν απορροφούνται στο εσωτερικό του χαρτιού. Τα μεταλλικά μελάνια είναι ακόμη μία κατηγορία μελανιών και διακρίνονται σε μελάνια «χρυσού» και «ασημιού» όπου κατασκευάζονται με διασπορά μπρούντζου ή αλουμινίου σε κατάλληλες ρητίνες. Επίσης υπάρχουν τα μαγνητικά μελάνια που αποτελούνται από διασπορά  $Fe_3O_4$  σε κατάλληλα βερνίκια. Συχνά χρησιμοποιούνται επικαλυπτικά βερνίκια τα οποία σχηματίζουν ένα συνεκτικό διαφανή υμένα με αποτέλεσμα να προστατεύουν και να διακοσμούν την εκτύπωση χωρίς αυτά να περιέχουν χρωστικές ουσίες. Αυτό το είδος μελανιών χρησιμοποιούνται στα εξώφυλλα των περιοδικών και σε διάφορα χαρτιά συσκευασίας, έτσι ώστε να προστατεύεται το μελάνι από την τριβή.

Η χρήση των μετάλλων στα διαλύματα των μελανιών χρησιμεύει στην επιτάχυνση του στεγνώματος τους. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι ανόργανα άλατα ή οργανικά παράγωγα διαφόρων μετάλλων. Το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, οι καρβοξυλικές ενώσεις, είτε σε συνδυασμό, είτε μεμονωμένα, είναι οι ουσίες που είναι οι πιο διαδεδομένες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό. Επίσης ουσίες με βάση τον ψευδάργυρο, το ασβέστιο και το ζirkόνιο χρησιμοποιούνται για την ξήρανση των μελανιών. Τα διαλύματα για ξήρανση περιέχουν 5-10% μέταλλο και συνήθως προστίθενται στο μελάνι σε ποσότητες της τάξεως του 0,5%-2% ώστε το περιεχόμενο σε μέταλλο του τελικού μελανιού να είναι γύρω στο 0,025%-0,2%. Μέταλλα όπως είναι ο μόλυβδος, υδράργυρος, το εξασθενές χρώμιο, και το κάδμιο, θεωρούνται τοξικά και η προσθήκη τους στο μελάνι είναι απαγορευτική [25].

## 4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

### 4.1 Εισαγωγή

Η έννοια της ρόφησης αναφέρεται στην συγκράτηση ουσιών στην εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών και μεσόμορφων αλλά και στην εσωτερική επιφάνεια στερεών. Η μέθοδος της προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον διαχωρισμό μιας ουσίας από την υγρή φάση. Η ουσία προσροφάται στο προσροφητικό μέσο και απομακρύνεται από την υγρή φάση στην οποία βρισκόταν διαλυμένη. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Η αντίστροφη διεργασία όταν η ουσία που έχει προσροφηθεί μεταφερθεί στο εσωτερικό της αρχική της φάσης ονομάζεται εκρόφηση [35].

Η ουσία που επιθυμείται να απομακρυνθεί, προσροφάται στις ενεργές θέσεις του προσροφητικού μέσου, όταν μεταβληθούν κατάλληλα οι συνθήκες του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται διαλυμένη. Η επαφή αυτή αυξάνει την διεπιφάνεια υγρού-στερεού με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των μορίων της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα και την απομάκρυνση του διαλύτη από την επιφάνεια του στερεού υλικού και την προσκόλληση των μορίων της διαλυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού [36].

### 4.2 Είδη ρόφησης

Η ρόφηση ανάλογα με το είδος των δεσμών διακρίνεται στην φυσική ρόφηση, την χημική ρόφηση και την ηλεκτροστατική ρόφηση. Η φυσική προσρόφηση είναι ανεξάρτητη από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων αφού οφείλεται στις έλξεις μεταξύ των ευνοϊκών ενεργειακών περιοχών που παίρνουν μέρος, δηλαδή στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals. Κάποια χαρακτηριστικά της φυσικής προσρόφησης είναι η εξώθερμη της αντίδραση με μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) της τάξης των θερμοτήτων υγροποίησης των αερίων, δηλαδή μικρότερη των  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  και παράγει χαμηλή θερμότητα, δρα σε χαμηλές θερμοκρασίες κυρίως, είναι αντιστρεπτή διεργασία, τα ιόντα που προσροφούνται κινούνται άτακτα στην επιφάνεια του προσροφητή και η κινητική της χαρακτηρίζεται ως ταχεία. Η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή μπορεί να είναι μονοστρωματική ή πολυστρωματική [37].

Η χημική ρόφηση ή αλλιώς χημορρόφηση είναι η δημιουργία ενός χημικού δεσμού λόγω ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων της διαλυτής ουσίας και συγκεκριμένων περιοχών της επιφάνειας. Χαρακτηρίζεται ως ειδική διεργασία με υψηλή απόδοση ενέργειας και η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) είναι της τάξης των συνήθων απλών χημικών αντιδράσεων, δηλαδή  $10\text{-}50 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Τα προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή και για αυτό μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά, λέγεται δε ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται [37].

Η ηλεκτροστατική ρόφηση, γνωστή και ως ιοντοεναλλαγή οφείλεται στις δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων. Σ' αυτή την

περίπτωση τα προσροφούμενα ιόντα δεν συνδέονται απ' ευθείας με την επιφάνεια αλλά συγκρατούνται με δυνάμεις Coulomb και δεσμούς υδρογόνου. Στην περίπτωση αυτή της μη-ειδικής προσρόφησης (non-specific adsorption) αναφερόμαστε σε σύμπλοκο προσρόφησης εξωτερικής στιβάδας. Τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται [37].

### 4.3 Κινητική του φαινομένου

Η προσρόφηση περιλαμβάνει τρία στάδια, την μακροσκοπική μεταφορά, την μικροσκοπική μεταφορά και την προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή.

Κατά την μακροσκοπική μεταφορά η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα στο διάλυτο προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω μηχανισμών υδροδυναμικής μεταφοράς και διάχυσης.

Στην μικροσκοπική μεταφορά η ουσία που πρόκειται να διαλυθεί για να διεισδύει στο πορώδες των στερεών κόκκων, ενώ για υλικό μη πορώδες διαχέεται σε αυτό. Η διαλυμένη ουσία προσροφάται, λόγω της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικρότερων πόρων, η προσρόφηση συμβαίνει ως επί το πλείστον σε επιφάνειες με μικρότερους πόρους. Όταν ο ρυθμός εκρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης, τότε επέρχεται η ισορροπία και σταματάει το στερεό να έχει προσροφητική ικανότητα. [38]

Σε περίπτωση που η φυσική προσρόφηση γίνεται πιο αργά από την χημική προσρόφηση τότε η μεταφορά με διάχυση ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας αφού είναι το αργό στάδιο διεργασίας (rate-controlling step). Σε αντίθετη περίπτωση που το βραδύ στάδιο είναι η χημική προσρόφηση τότε το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας της διεργασίας είναι η προσρόφηση. Πάντα το πιο αργό στάδιο είναι και αυτό που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας. Όταν η ταχύτητα της προσρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επέλθει ισορροπία. [37]

### 4.4 Μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης

Το προσροφητικό μέσο προσροφάει ουσία έως ότου πληρωθούν οι ενεργές θέσεις του. Η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη του προσροφούμενου υλικού και της θερμοκρασίας. Σε περίπτωση που η προσρόφηση συνεχιστεί πέρα από το σημείο του κορεσμού του προσροφητή, παρατηρείται αποδέσμευση της ήδη προσροφημένης ουσίας. Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητή ( $q_{eq}$ ), σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, σε σχέση με την συγκέντρωση της ουσίας που απέμεινε στο διάλυμα ( $C_{eq}$ ) χαρακτηρίζεται ως ισόθερμη προσρόφησης και αντιπροσωπεύει την ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της προσροφημένης φάσης με την υγρή. [21,40]

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \quad 4.1$$

$q_{eq}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού την χρονική στιγμή t (mg/g)

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην κύρια υγρή μάζα, (mg/L)

$C_{eq}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στο υγρό σε χρόνο t (mg/L)

$V$ : ο όγκος του διαλύματος, (L)

$m$ : η μάζα του προσροφητικού υλικού (g)

## 4.5 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

### 4.5.1 Ισόθερμη Langmuir

Ο Langmuir εισήγαγε το 1918 την έννοια της μονομοριακής προσρόφησης σε ενεργειακά ομοιογενείς επιφάνειες και για την περιγραφή αυτού του φαινομένου, επινόησε την ομώνυμη εξίσωση.

Οι προσροφητές που η συμπεριφορά τους ταυτίζεται με την ισόθερμο Langmuir δημιουργούν μονομοριακό στρώμα αφού υποθετικά περιέχουν σταθερές ανεξάρτητες θέσεις, ενεργειακά ισοδύναμες, ομοιογενείς όπου η κάθε μια μπορεί να προσροφήσει μόνο ένα μόριο. Τα γειτονικά ιόντα που προσροφώνται στο στερεό δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, και όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση προσρόφησης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση στην ίδια θέση.

Για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου η εξίσωση Langmuir μετατρέπεται σε γραμμική μορφή και ακολουθεί τον νόμο του Henry, ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται σταθερή μονοστρωματική προσρόφηση [21,40,41,42]. Η εξίσωση για την μη γραμμική μορφή δίνεται από την σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1 + K_L C_{eq}} \quad 4.2$$

όπου:

$q_{eq}$  : Η συγκέντρωση ισορροπίας της στερεάς φάσης (mg g<sup>-1</sup>).

$C_{eq}$  : Η συγκέντρωση ισορροπίας του κατιόντος στο διάλυμα (mg l<sup>-1</sup>).

$q_m$  : Η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό (mg g<sup>-1</sup>)

$K_L$  : Η σταθερά ισορροπίας (το μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή)

Σε γραμμική μορφή η πιο πάνω εξίσωση εκφράζεται με τον εξής τρόπο:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad 4.3$$

Ο όρος  $q_m$  χρησιμοποιείται ως μέτρο σύγκρισης της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης και η σταθερά ισορροπίας  $K_L$  χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης.

Επίσης ο όρος  $q_m$  εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος του μετάλλου, τη θερμοκρασία, το pH, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου και τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου.

Εισάγοντας τον αδιάστατο όρο  $R_L$  της εξίσωσης Langmuir, λαμβάνεται η σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad 4.4$$

Όπου:

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

$K_L$ : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (l/mg)

Σε περίπτωση που η σταθερά  $R_L$  της εξίσωσης Langmuir είναι μικρότερη της μονάδας ( $R_L < 1$ ) η ισορροπία ονομάζεται ευνοϊκή (favorable equilibrium), αν όχι ( $R_L > 1$ ) το σύστημα θεωρείται δυσμενές για την ισορροπία (unfavorable equilibrium). Επίσης αν  $R_L = 1$  αντιπροσωπεύει γραμμική περίπτωση και για  $R_L = 0$  αντιπροσωπεύει τη μη μετατροπή (irreversible). Οι ισόθερμες είναι ευνοϊκές όταν επιτυγχάνεται σχετικά υψηλή φόρτιση της στερεάς φάσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας στη φάση του ρευστού. Στην περίπτωση που  $R_L = 1$  ο ιοντοεναλλάκτης δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα για κάποιο από τα κατιόντα που εναλλάσσονται [21,40,41,42].

#### 4.5.2 Ισόθερμη Freundlich

Ο Bemmelen το 1888 επινόησε εμπειρικά τη εξίσωση αυτή, αλλά δεν έδωσε θεωρητική αιτιολόγηση. Ακολούθως ο Freundlich αξιοποίησε πρακτικά την εξίσωση και γι' αυτό έγινε γνωστή με το όνομά του.

Προσροφητές που ακολουθούν την ισόθερμο Freundlich, υποθετικά έχουν μια ετερογενή επιφάνεια αποτελούμενη από θέσεις με διαφορετικές δυνατότητες προσρόφησης, και κάθε είδος θέσης μπορεί να προσροφήσει μόρια. Το μοντέλο θεωρεί ότι η κατανομή της ενέργειας σε μία θέση προσρόφησης φθίνει εκθετικά. Αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις προσρόφησης που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγγένεια με την ισχύ των δεσμών προσρόφησης να μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός πλήρωσης των ενεργών θέσεων. Η εξίσωση του Freundlich

προσεγγίζει αυτή του Langmuir για μέτριες συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλου. Όμως σε αντίθεση με την εξίσωση του Langmuir δεν ακολουθεί το νόμο του Henry για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, ενώ δεν έχει ένα πεπερασμένο όριο στις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Επομένως, η εξίσωση Freundlich δεν μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων προσρόφησης, καθώς δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την εξίσωση Langmuir. [21,40,41,43]

Η εξίσωση του Freundlich είναι η εξής:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad 4.5$$

όπου:

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

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

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

$n_F$  : η σταθερά προσρόφησης

Για την τιμή του  $1/n_F$ , όταν είναι ίση με 0 η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή. Αν  $1/n_F = 1$ , η ισόθερμος είναι γραμμική. Επίσης αν  $1/n_F < 1$ , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable). Και τέλος αν  $1/n_F > 1$ , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_{eq} \quad 4.6$$

Η πιο πάνω εξίσωση είναι σε λογαριθμική μορφή όπου  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) και  $n_F$  αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η  $K_F$  είναι σταθερά για την προσροφητική ικανότητα και  $n_F$  είναι μια σταθερά συγγένειας. Όταν  $n_F > 1$ , η προσρόφηση είναι φυσική, για  $n_F < 1$ , η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική και για  $n_F = 1$  η προσρόφηση είναι γραμμική. Οι παράμετροι του μοντέλου  $K_F$  και  $n_F$  καθορίζονται από τη γραμμική σχέση του  $\ln q_o$  έναντι  $\ln C_o$ . [41,42]

## 4.6 Κινητική προσρόφησης

### 4.6.1 Προσδιορισμός τάξης αντίδρασης

Η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από την θερμοκρασία, την ακτινοβολία τους καταλύτες και τον βαθμό κατάτμησης των στερεών, και από αυτή προκύπτει και η χημική αντίδραση.

Ο ρυθμός της αντίδρασης μας δείχνει κατά πόσο ελαττώνονται τα αντιδρώντα και πόσο αυξάνονται τα προϊόντα στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση



μελέτης της μεταβολής των ποσοτήτων των αντιδρώντων εξάγονται συμπεράσματα και για την μεταβολή της συγκέντρωσης τους, δηλαδή [44,45]:

$$u = \mp \frac{dc}{dt}$$

όπου  $c$  η συγκέντρωση του συστατικού. Το αρνητικό πρόσημο χρησιμοποιείται για την ελάττωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος συστατικού, ενώ το θετικό για την αύξηση της συγκέντρωσης ενός προϊόντος. Συνήθως μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος συστατικού, οπότε σε περιπτώσεις που το  $u$  εξαρτάται άμεσα από το  $c$  η γενική κινητική εξίσωση παριστάνεται ως εξής:

$$-\frac{dc}{dt} = k * c^n$$

όπου  $k$  η ειδική σταθερά της ταχύτητας αντιδράσεως και  $n$  η τάξη της αντιδράσεως (πρώτης, δευτέρας, κλπ. τάξεως). Αν η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και άλλων συστατικών π.χ.  $c_1, c_2 \dots$  τότε η γενική κινητική εξίσωση παριστάνεται ως εξής:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \cdot c_1^n \cdot c_2^n \dots$$

Αντιδράσεις τάξεως μεγαλύτερης της δεύτερης είναι γενικά μάλλον σπάνιες και γι' αυτό θα γίνει αναφορά μόνο στις αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξεως [21,27,41,42].

#### 4.6.2 Εξίσωση πρώτης τάξης

Για αντιδράσεις 1<sup>ης</sup> τάξης, η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού που είναι υψωμένο στην πρώτη δύναμη. Οι συνθήκες στις οποίες μελετάται η κινητική πρώτης τάξης είναι η σταθερή θερμοκρασία και ο σταθερός όγκος του συστήματος[44,45]. Η εξίσωση είναι η εξής:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

και με ολοκλήρωση:

$$-lnc = kt - lnc_0$$

και σε λογαριθμική μορφή η εξίσωση είναι:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad 4.6$$

Όπου:

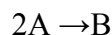
$q_t$ : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο  $t$

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

$k_1$ : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως

### 4.6.3 Εξίσωση δεύτερης τάξης

Στις αντιδράσεις δευτέρας τάξεως το χαρακτηριστικό είναι ότι η ταχύτητα  $dc/dt$  είναι ανάλογη με το τετράγωνο της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος, δηλαδή είναι της μορφής :



οπότε έχουμε :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 * C_A^2$$

ή προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων δυο αντιδρώντων συστατικών όπως σε περιπτώσεις αντιδράσεων της μορφής  $A+B \rightarrow C$  οπότε έχουμε :

$$-\frac{dc_c}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$$

όπου  $k_2$  είναι η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως [44,45].

Η ολοκληρωμένη μορφή είναι :

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k_2 t$$

όπου  $c_{A0}$  η τιμή του  $c_A$  σε χρόνο  $t = 0$ .

Η ειδική σταθερά της ταχύτητας αντιδράσεως  $k_2$  βρίσκεται με μετρήσεις του  $c$  σε διάφορους χρόνους  $t$  και με τον υπολογισμό της γραμμικής συμμεταβολής του  $1/c_A$  σε σχέση με τον χρόνο  $t$ , οπότε η κλίση της ευθείας είναι ίση με  $k_2$ . [21,27,41,42]

Η τελική μορφή της εξίσωσης δεύτερης τάξη έχει την μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} - \frac{1}{q_{eq}} t \quad 4.7$$

Όπου :

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

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

$k_2$ : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεων

## 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1 Σύστημα διαλείποντος έργου

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας (batch). Μέσα στους αντιδραστήρες, το προσροφητικό υλικό έρχεται σε επαφή με το διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου. Ο όγκος του διαλύματος είναι 100ml και το προσροφητικό υλικό έχει μάζα που υπολογίζεται αναλόγως της υγρασίας του χαρτιού. Στα υδατικά αιωρήματα ινών της χαρτόμαζας έγινε προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) ή καυστικού νατρίου ( $\text{NaOH}$ ), σε μικρές ποσότητες ώστε να μην επηρεαστεί ο όγκος του διαλύματος για την ρύθμιση του pH. Οι διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης έλαβαν χώρα στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου οι οποίοι βρίσκονταν υπό ανάδευση σε ανακινούμενο υδατόλουτρο (εικόνα 5.1), σε σταθερές συνθήκες (170rpm και 25°C).



**Εικόνα 5.1** Ανακινούμενο υδατόλουτρο εργαστηριακής κλίμακας με συστήματα



**Εικόνα 5.2** Εσωτερικό ανακινούμενου υδατόλουτρου διαλείποντος έργου (batch)

Ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση πραγματοποιείται με συσκευή διήθησης υπό κενό και τα διηθήματα συλλέγονται από μεμβράνες Whatman μεγέθους 0.45μm σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου Agilent Technologies (200 Series AA) (εικόνα 5.3). Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.



Εικόνα 5.3 Agilent Technologies 200 Series AA

## 5.2 Προετοιμασία προσροφητικών μέσων

### 5.2.1 Παρασκευή φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων ψευδαργύρου ήταν το χαρτί εφημερίδας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή της μη απομελανωμένης δευτερογενής μηχανική χαρτόμαζα ήταν η εξής:

- Συλλέχτηκε μία ποσότητα εντύπων εφημερίδας γνωστού εκδοτικού οίκου ένα μήνα μετά την ημερομηνία κυκλοφορία τους.
- Ζυγίστηκε ποσότητα 100g από το χαρτί εφημερίδας ,τεμαχίστηκε σε λωρίδες ώστε να καταστεί ευκολότερη η πολτοποίηση χρησιμοποιώντας κοινό καταστροφέα χαρτιών (paper-shredding machine, Fellowes, PS-62C).
- Ακολούθως δημιουργήθηκε αιώρημα από 100g ιών χαρτιού σε όγκο απιονισμένου νερού 3L, προκειμένου να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε ξηρές ίνες 3,3%.
- Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετήθηκε στον πολτοποιητή (Maelstrom) για 30min, για γίνει ομογενοποίηση των κομματιών της εφημερίδας και των μελανιών, έτσι ώστε να γίνουν ένα μίγμα.
- Ακολούθησε διήθηση του μίγματος για να απομακρυνθεί το νερό από το εν λόγω αιώρημα, με την χρήση ηθμού Buchner και ξήρανση σε φούρνο στους 50°C για μία νύχτα για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας.
- Τέλος η ξηρή χαρτόμαζα τοποθετήθηκε σε αναμικτήρα (Waring Commercial, Heavy Duty Blender) για να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp).



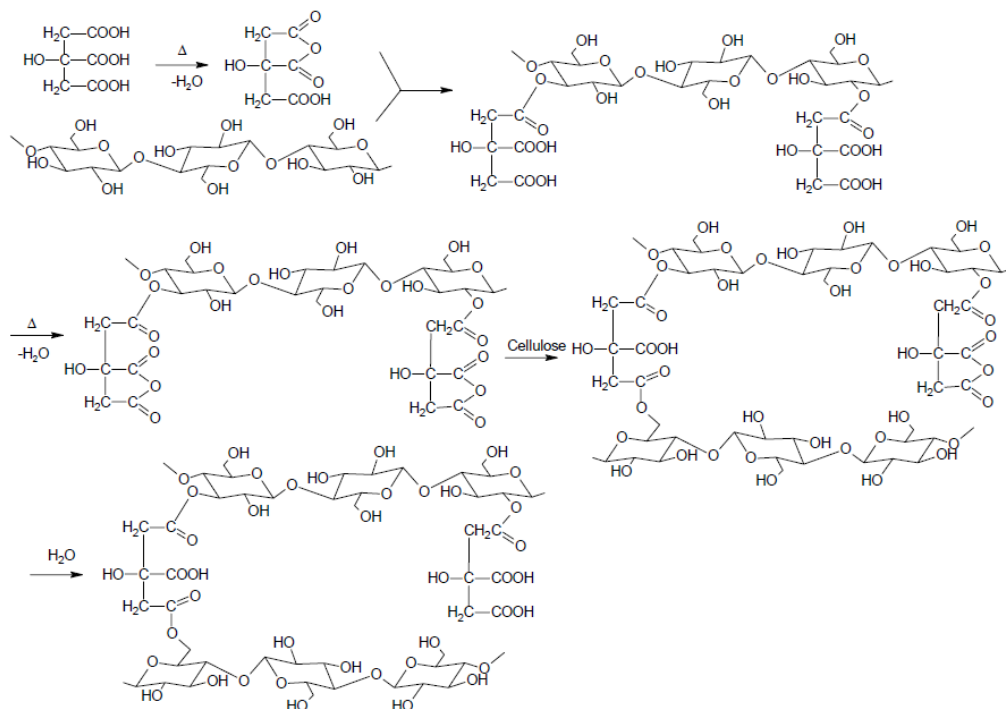
**Εικόνα 5.4 Τα τρία στάδια του προσροφητικού μέσου: τεμαχισμός, ξήρανση μετά την πολτοποίηση, χνουδωτή μορφή μετά το άλεσμα.**

Στην πιο πάνω εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η μορφή του χαρτιού στα τρία στάδια επεξεργασίας του προσροφητικού μέσου. Αρχικά είναι εφημερίδα μετά των τεμαχισμό της από τον καταστροφέα των χαρτιών, στη συνέχεια η εφημερίδα μετά την πολτοποίηση, τη διήθηση και την ξήρανση της, και τέλος το προσροφητικό μέσο σε χνουδωτή μορφή αφού τοποθετήθηκε στον αναμικτήρα.

## **5.2.2 Παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας**

### **5.2.2.1 Χρήση κιτρικού οξέος για την χημική τροποποίηση**

Το χαρτί λόγω της κυτταρινούχας δομής του αντιδρά με το κιτρικό οξύ προσδίδοντας θερμική ενέργεια για να μετατραπεί το προϊόν συμπύκνωσης του ανυδρίτη κιτρικού οξέος. Η χημική τροποποίηση των κυτταρινούχων παραπροϊόντων με κιτρικό οξύ, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας ενός υλικού ως προς τα μεταλλοκατιόντα, την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και την σταθερότητα του προϊόντος λόγω των σταυροειδών δεσμών που σχηματίζονται. Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζεται η ενσωμάτωση του κιτρικού οξέος στην κυτταρινούχα δομή της χαρτόμαζας.



**Εικόνα 5.5** Ενσωμάτωση κιτρικού οξέος στην αλυσίδα της κυτταρίνης και δημιουργία σταυροειδών δεσμών [27]

### 5.2.2.2 Παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας από κιτρικό οξύ (CA)

Η παρασκευή της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας έγινε με εμποτισμό της δευτερογενούς μηχανική χαρτόμαζα με υδατικά διαλύματα κιτρικού οξέος (CA) συγκεντρώσεων 0.5M, 1M και 2M σε θερμοκρασία 90 °C και μέσο χρόνο 120 min, έτσι ώστε να σχηματιστεί άνυδρο κιτρικό οξύ (citric acid anhydride) το οποίο αντιδρά με τις υδροξυλικές ομάδες της κυτταρίνης της χαρτόμαζας δημιουργώντας εστερικούς δεσμούς. Κατά την αντίδραση, καρβοξυλικές ομάδες εισάγονται στην χαρτόμαζα με αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης και κατά συνέπεια την αύξηση της προσροφητικής της ικανότητας ως προς τα μεταλλικά ιόντα. [27,39,42].

Τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ (CA) είναι τα εξής:

- Στο πρώτο στάδιο έγινε ζύγιση για 10g φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας, η οποία εμποτίστηκε με 400 ml κιτρικού οξέος (η συγκέντρωση ήταν 0,5M, 1M ή 2M, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος).
- Ακολούθησε ανάδευση για χρονικό διάστημα 2 ωρών με μηχανικό αναδευτήρα και με ταυτόχρονη θέρμανση στους 90°C.
- Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε για ξήρανση σε φούρνο στους 40°C για μια νύχτα.
- Αμέσως μετά ακολούθησε ξέπλυμα του χαρτοπολτού με 3L νερό και διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner για να απομακρυνθεί η περίσσεια του κιτρικού οξέος.

- Τέλος η επεξεργασμένη χαρτόμαζα παρέμεινε για μία νύχτα σε φούρνο στους 50°C για ξήρανση και στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε αναμικτήρα (Warning Commercial Heavy Duty Blender) για να αποκτήσει χνουδωτή υφή (fluffy pulp).



**Εικόνα 5.6** Αριστερά η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, στη μέση η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M, και δεξιά η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M

Στην εικόνα 5.6. παρουσιάζεται η τελική μορφή των τριών ειδών χαρτόμαζας. Η πρώτη μορφή της χαρτόμαζας από αριστερά είναι φυσικά κατεργασμένη, έχει γκριζό χρώμα με αρκετά χνουδωτή υφή, η μεσαία είναι χημικά κατεργασμένη με 1M κιτρικό οξύ με ελαφρώς πιο κίτρινο χρώμα και τέλος η χαρτόμαζα που βρίσκεται δεξιά είναι χημικά κατεργασμένη με 2M κιτρικό οξύ με αρκετά πιο κίτρινο χρώμα, και με την λιγότερο χνουδωτή μορφή σε σχέση με τις άλλες δύο χαρτόμαζες.

### 5.3 Προετοιμασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων

Παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα ψευδαργύρου με τη χρήση του ένυδρου άλατος  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Επιλέχθηκε ένα νιτρικό άλας του ψευδαργύρου για το λόγο ότι τα νιτρικά άλατα έχουν μεγάλη διαλυτότητα και έχουν σχετικά μια ουδέτερη συμπεριφορά στην συμπλοκοποίηση. Όλα τα πειράματα εκτός των πολυστοιχειακών αναλύσεων, έγιναν με υδατικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό. Η χρήση του υπερκάθαρου νερού κρίθηκε αναγκαία για το λόγο ότι στο απεσταγμένο νερό υπάρχουν ίχνη ψευδαργύρου. Από το αρχικό διάλυμα του ψευδαργύρου με συγκέντρωση 1000mg/l, έγιναν διαδοχικές αραιώσεις έτσι ώστε να παρασκευαστούν τα διαλύματα με την επιθυμητή αρχική συγκέντρωση σε ψευδάργυρο.

Επίσης για τα πειράματα της πολυστοιχειακής ανάλυσης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα μολύβδου και νικελίου με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους  $Pb(NO_3)_2$  και  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν 1000mg/l και με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Τέλος για την ρύθμιση του pH παρασκευάστηκαν αραιά διαλύματα καυστικού νατρίου συγκεντρώσεων 0.1M, 0.25M, 0.5M και νιτρικού οξέος συγκεντρώσεων 0.1M, 0.5M, 1M.

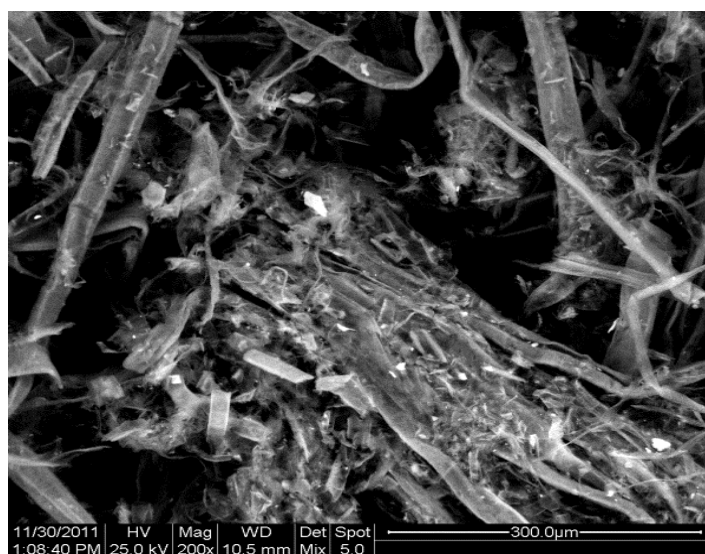
## 5.4 Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων

### 5.4.1 Ανάλυση SEM

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

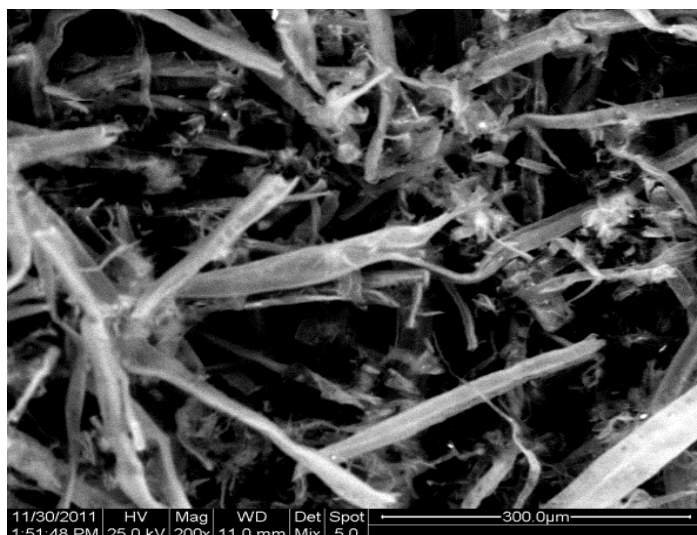
Η SEM είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η μέθοδος SEM βασίζεται στην ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι διαφορές στη δομή της μη απομελανωμένης χαρτόμαζας μετά από μηχανική και χημική κατεργασία με κιτρικό οξύ συγκεντρώσεων 0,5M και 1M.

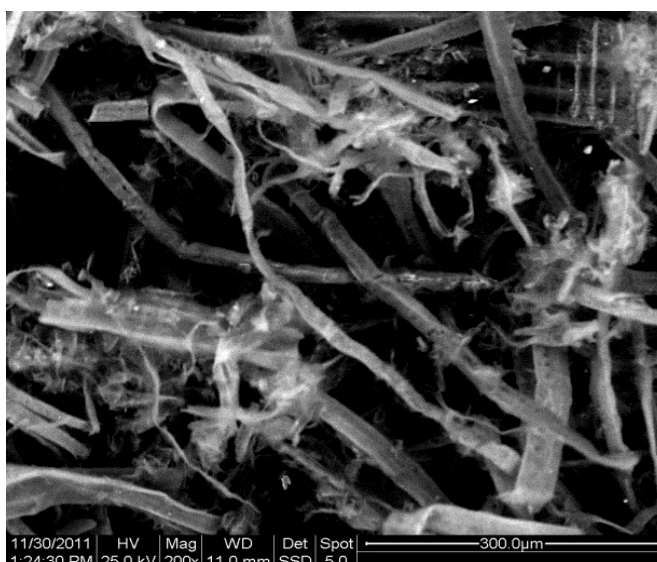


Εικόνα 5.7 Φυσικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα





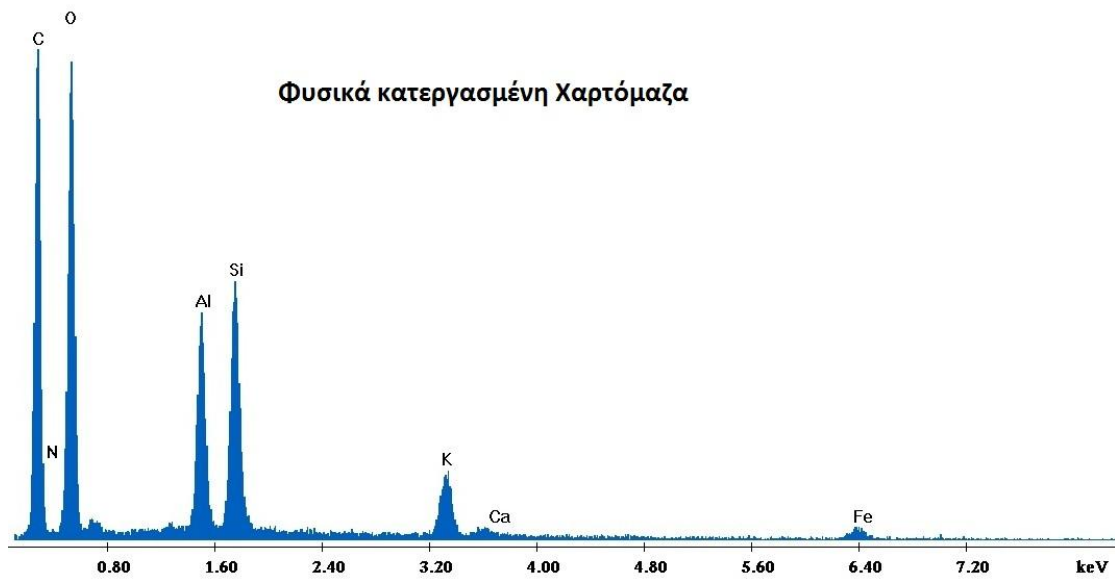
**Εικόνα 5.8 Χημικά κατεργασμένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,5M**



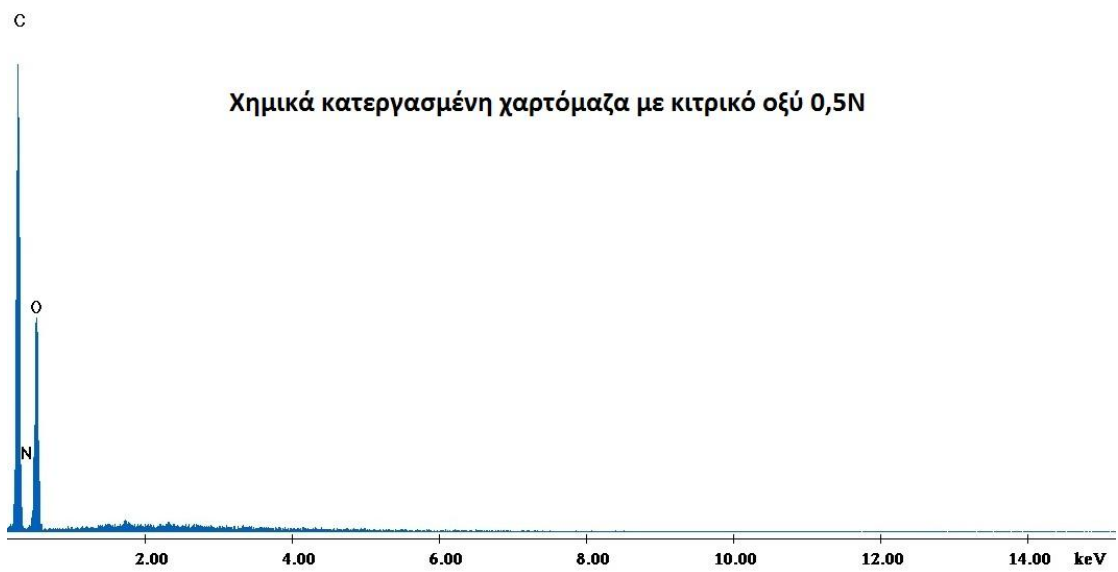
**Εικόνα 5.9 Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 1M**

Στην μικρογραφία 5.7 παρατηρείται ότι η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, περιείχε προσμίξεις (ανόργανες ενώσεις, σύμπλοκα), οι οποίες φαίνονται να είναι πλευρικά συνδεδεμένες στις ίνες της χαρτόμαζας. Για τις εικόνες 5.8 και 5.9 όπου η χαρτόμαζα είναι κατεργασμένη με κιτρικό οξύ 0,5M και 1M, οι προσμίξεις αυτές δεν παρατηρήθηκαν. Επιπλέον οι ίνες της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας εμφανίζονται περισσότερο γραμμικές χωρίς να σχηματίζουν σταυροειδείς δεσμούς και διακλαδώσεις. Επιπλέον βρίσκονται σε διεσπαρμένη μορφή, χωρίς να σχηματίζουν συσσωματώματα.

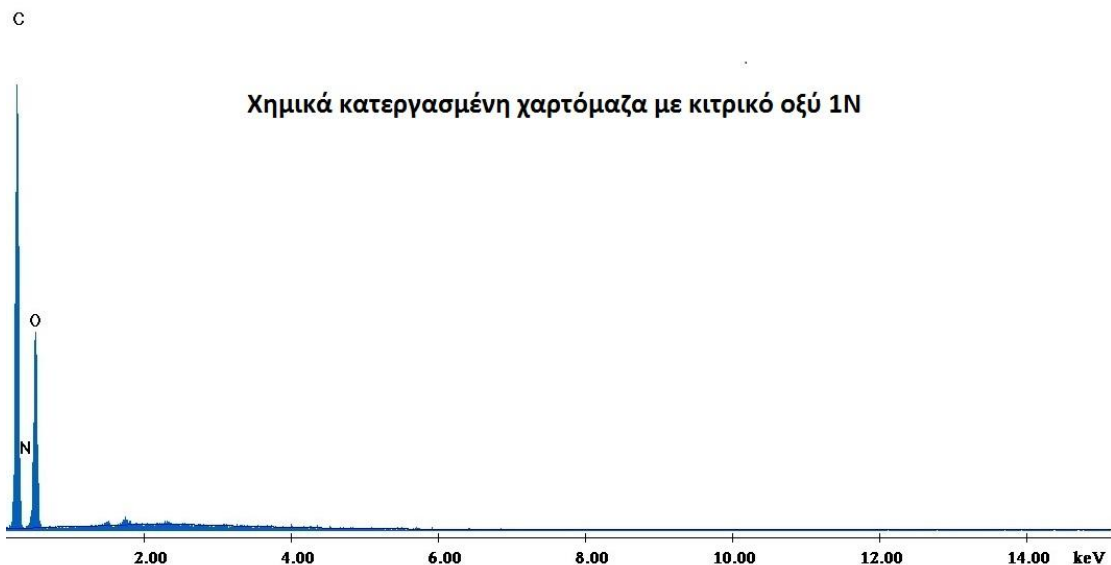
Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται η μέση ποιοτική σύσταση της χαρτόμαζας.



Διάγραμμα 5.1 Μέση ποιοτική σύσταση φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας



Διάγραμμα 5.2 Μέση ποιοτική σύσταση χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 0.5M



**Διάγραμμα 5.3** Μέση ποιοτική σύσταση χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ 1M

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.1, 5.2, και 5.3., παρατηρείται πως οι προσμίξεις που απομακρύνθηκαν κατά την επαφή της χαρτόμαζας με το κιτρικό οξύ είναι κυρίως οξειδία του αργυλίου και του πυριτίου, και ιόντα του καλίου και του ασβεστίου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ποσοτικών μετρήσεων των S. Chakravarty *et al.* (2008), της μεθόδου της φασματομετρίας εκπομπής ακτινών X (XRF- X-ray Fluorescence) τα παρακάτω ανόργανα στοιχεία (Fe 0,11%, Si 1,07%, Ca 1,07%, Mn 0,56%, Al 0,32%), συνθέτουν τη δομή του χαρτιού εφημερίδας. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεις αυτών μειώθηκαν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, κατά την χημική κατεργασία της εφημερίδας με φωσφορικό οξύ. Τα ποσοστά των ανόργανων μετρήσεων συμφωνούν ποιοτικά με τα αποτελέσματα του Ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX) για την υπό εξέταση χαρτόμαζα. Η προσθήκη του κιτρικού οξέος στις ίνες του χαρτιού εφημερίδας προκαλεί μείωση στην τιμή του pH του αιωρήματος ινών με αποτέλεσμα τα μεταλλοκατιόντα που σχηματίζουν ανόργανες ενώσεις στις ίνες να αντικαθίστανται από υδρογονοκατιόντα [48,49,50].

#### 5.4.2 Ανάλυση XRF

Η φασματομετρία εκπομπής ακτινών X (XRF) προσδιορίζει τα ανόργανα στοιχεία που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα. Η μέθοδος XRF βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας κατάλληλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος. Η ακτίνες X έχουν επαρκή ενέργεια ώστε να διεισδύσουν σε στερεά δείγματα και έτσι καθίστανται κατάλληλες για τη διερεύνηση της εσωτερικής τους δομής.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης με την μέθοδο XRF όπου και αποδεικνύεται ότι τα πρόσθετα της χαρτόμαζας είναι κυρίως

δισθενή κατιόντα και ότι το πυρίτιο είναι το πρόσθετο που συναντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον επιβεβαιώνεται ποσοτικά η απομάκρυνση των προσμίξεων μετά την χημική κατεργασία με οξύ.

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα ανάλυσης XRF

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

## **6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

### **6.1 Αντιδραστήρια**

Για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε κατεργασμένη χαρτόμαζα χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα εμπλουτισμένα με ψευδάργυρο, όπως επίσης και αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων για την ρύθμιση του pH των υδατικών διαλυμάτων. Το πρότυπο υδατικό διάλυμα του ψευδαργύρου παρασκευάστηκε με υπερκάθαρο νερό και ένυδρο άλας του ψευδαργύρου ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ). Η αρχική συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν 1000mg/l και η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση σε κάθε πείραμα επιτεύχθηκε με κατάλληλες αραιώσεις του αρχικού πρότυπου διαλύματος.

Για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν αραιά διαλύματα καυστικού νατρίου συγκεντρώσεων 0.1M, 0.25M, 0.5M και νιτρικού οξέος συγκεντρώσεων 0.1M, 0.5M, 1M. Η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν μικρή έτσι ώστε να μην επηρεαστεί σημαντικά ο συνολικός όγκος των διαλυμάτων.

### **6.2 Πειραματική διαδικασία προσρόφησης**

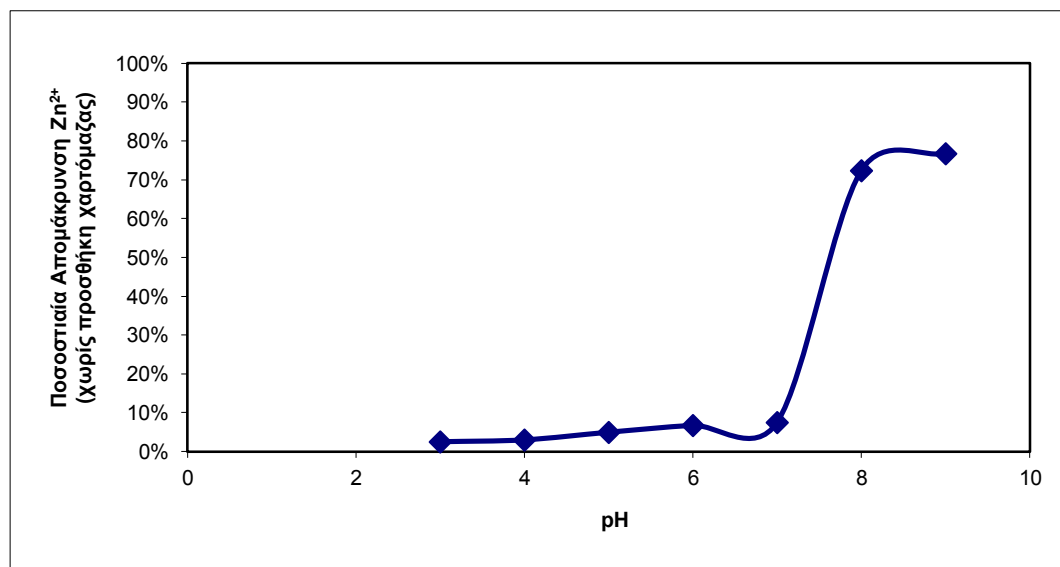
Τα πειράματα που διεξάχθηκαν για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα σε δευτερογενή χαρτόμαζα, έγιναν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) προστέθηκε υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου όγκου ίσο με 100ml γνωστής αρχικής συγκέντρωσης και χαρτόμαζα ίση με 10g/L που ζυγίστηκε σε ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH με αραιά διαλύματα καυστικού νατρίου και νιτρικού οξέος. Ακολούθως οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο υδατόλουτρο για ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C και με ταχύτητα περιστροφής 170rpm για 2 ώρες. Με το πέρας των δύο ωρών τα περιεχόμενα των αντιδραστήρων και το δείγμα από κάθε αρχικό διάλυμα διηθήθηκαν υπό κενό με χρήση μεμβράνης Whatman 0,45μm. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και με κατάλληλες αραιώσεις αναλύθηκαν με τη μέθοδο Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων του ψευδαργύρου.

Η σειρά των πειραμάτων που εκτελέστηκαν είχαν ως στόχο την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH και συγκέντρωσης της χαρτόμαζας, για την οποία υπάρχει μέγιστη απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  από το διάλυμα και έχει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα η χαρτόμαζα. Επίσης ερευνήθηκε ο χρόνος στον οποίο το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Τέλος μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα Langmuir και Freundlich για να μελετηθεί ποιο από τα δύο αντιπροσωπεύει τον τρόπο προσρόφησης των ιόντων στην χαρτόμαζα.

### 6.3 Μελέτη βέλτιστου pH για την προσρόφηση των ιόντων $Zn^{2+}$

Σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την προσρόφηση των ιόντων του ψευδαργύρου στο προσροφητικό μέσο είναι το pH της υγρής φάσης στην οποία βρίσκονται τα ιόντα. Γενικά όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων που λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση των ιόντων του  $Zn^{2+}$  στην χαρτόμαζα. Η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των ιόντων  $Zn^{2+}$  και των  $H^+$  στις χαμηλές τιμές pH έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου στην χαρτόμαζα. [46,47,48]

Η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του pH (3-9) στην απομάκρυνση των  $Zn^{2+}$  από υδατικά διαλύματα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη χαρτόμαζας επιτρέπει την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνθηκε λόγω καταβύθισης με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων σε κάθε τιμή του pH, και συνεπώς της διαλυτής συγκέντρωσης αυτού που παρέμεινε διαθέσιμη για την προσρόφηση στα συστήματα που προστίθεται χαρτόμαζα. Στο παρακάτω διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μετάλλου συναρτήσει της μεταβολής της τιμής του pH.



Διάγραμμα 6.1 Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  (χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας)

Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον ( $pH < 4$ ) παρατηρείται σημαντικός ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των πρωτονίων για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Επομένως, σε πολύ χαμηλά pH επέρχεται πρωτονίωση των δραστικών ομάδων του στερεού με αποτέλεσμα να επικρατούν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες και παρατηρείται μειωμένη έλξη μεταξύ του μετάλλου και του στερεού. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή έως ότου πραγματοποιηθεί αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων που ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη και την προσρόφηση των κατιόντων. Στις περισσότερες μελέτες η εύρεση του ισοηλεκτρικού σημείου (point of zero charge- $pH_{pzc}$ ) βοηθάει στον προσδιορισμό του κατώτατου pH στο οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Στο

ισοηλεκτρικό σημείο το καθαρό επιφανειακό φορτίο είναι μηδενικό και ο προσροφητής εξισορροπεί ανάμεσα στην ανιοντική και την κατιονική του μορφή (ηλεκτρική ουδετερότητα).

Ωστόσο, σε πολύ υψηλά pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων με αποτέλεσμα, τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσής τους στο διάλυμα και συνεπώς τη μείωση της προσρόφησης [27,39,42,46,48].

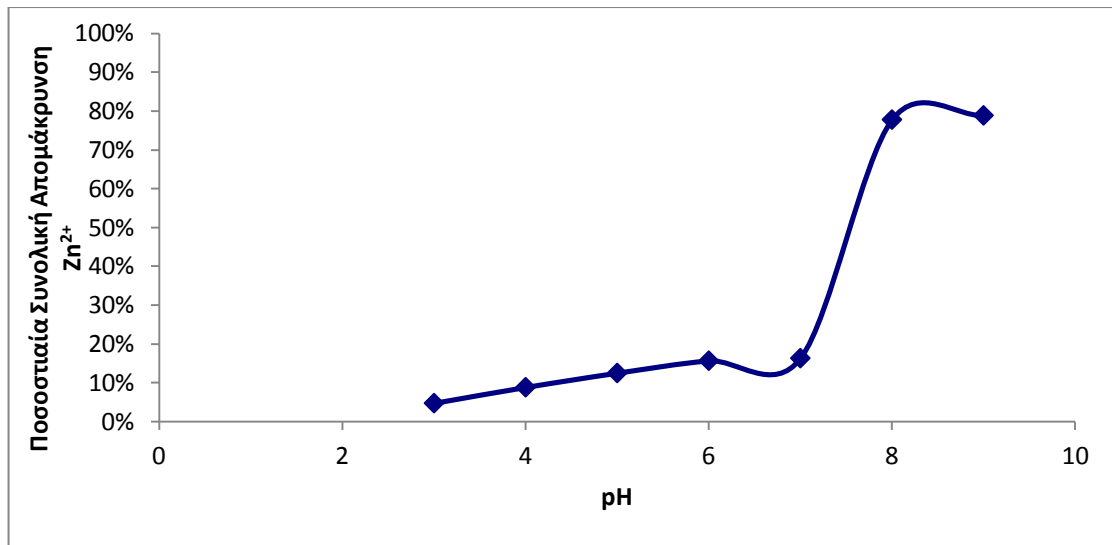
### 6.3.1 Εύρεση βέλτιστης τιμής pH για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα

Υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου και υπερκάθαρου νερού με όγκο 120ml και αρχικής συγκέντρωσης 300mg/l, ρυθμίστηκε στις τιμές pH 3 έως 9 και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,2. Οι μετρήσεις για τα διαλύματα του  $Zn^{2+}$  που δεν έγινε προσθήκη της χαρτόμαζας, έδωσαν αποτελέσματα για την απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  που οφείλεται στην καταβύθιση τους, λόγω της μεταβολής του pH. Η καταβύθιση των ιόντων  $Zn^{2+}$  έγινε με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων. Τα ιόντα του  $Zn^{2+}$  που παρέμειναν στο υδατικό διάλυμα ήταν διαθέσιμα για την προσρόφηση τους στα συστήματα όπου προστέθηκε χαρτόμαζα.

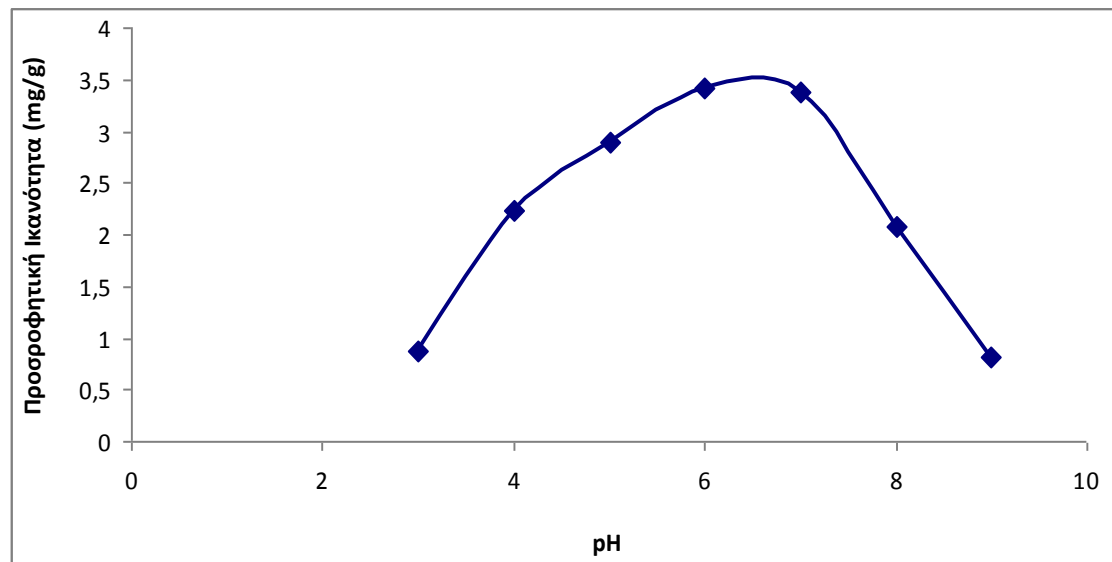
Τα αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Επίσης στα διαγράμματα 6.2-6.3 παρουσιάζονται η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας συναρτήσει του pH και η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του μετάλλου.

Πίνακας 6.1 Επίδραση του pH στην προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$  στην φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα

pH	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Ποσοστιαία Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ λόγω Καθίζησης
3	370.60	361.90	0.87	5%	2%
4	368.75	346.33	2.24	9%	3%
5	361.30	332.39	2.89	13%	5%
6	354.54	320.35	3.42	16%	7%
7	351.65	317.87	3.38	16%	7%
8	105.10	84.30	2.08	78%	72%
9	88.45	80.22	0.82	79%	77%



Διάγραμμα 6.2 Επίδραση του pH στην συνολική απομάκρυνση του Zn<sup>2+</sup> σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα



Διάγραμμα 6.3 Επίδραση του pH στην προσοφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε ιόντα Zn<sup>2+</sup>

Με την αύξηση του pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής απομάκρυνσης ιόντων του ψευδαργύρου. Στον πίνακα 6.1 φαίνεται πως η απομάκρυνση του ψευδαργύρου πριν την προσθήκη χαρτόμαζας σε τιμές pH από 3 έως 7 η απόδοση του συστήματος είναι μικρή. Συγκεκριμένα για pH 3 η απομάκρυνση των ιόντων Zn<sup>2+</sup> είναι 2%, ενώ όταν το pH φτάσει την τιμή 7 η απομάκρυνση φτάνει μέχρι το 7%. Για μεγαλύτερες τιμές pH η απομάκρυνση των ιόντων Zn<sup>2+</sup> είναι μεγαλύτερη, για pH 8 η απομάκρυνση ανέρχεται στο 72% και για pH 9 στο 77%. Αυτό οφείλεται στην καταβύθιση του Zn<sup>2+</sup> υπό μορφή υδροξειδίων (Zn(OH)<sub>2</sub>) και ανθρακικών αλάτων τα οποία κατακρατήθηκαν από τις μεμβράνες διήθησης Whatman.



Από το 6,2 διάγραμμα που παρουσιάζει την συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  από το υδατικό διάλυμα κατόπιν προσθήκης της χαρτόμαζας, παρατηρείται πως για τιμές pH 3-7 η απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  αυξήθηκε σε σχέση με την απομάκρυνση που έγινε χωρίς την προσθήκη της χαρτόμαζας. Οι τιμές της απομάκρυνσης για τιμές pH 3 έως 7 φτάνουν αντίστοιχα 5% έως 16%. Η απομάκρυνση για τιμές pH 8 και 9 έφτασαν το 78% και το 79% αντίστοιχα. Η αύξηση της απομάκρυνσης των  $Zn^{2+}$  με την αύξηση του pH οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων στην χαρτόμαζα και την καταβύθιση τους σε μορφή ιζήματος.

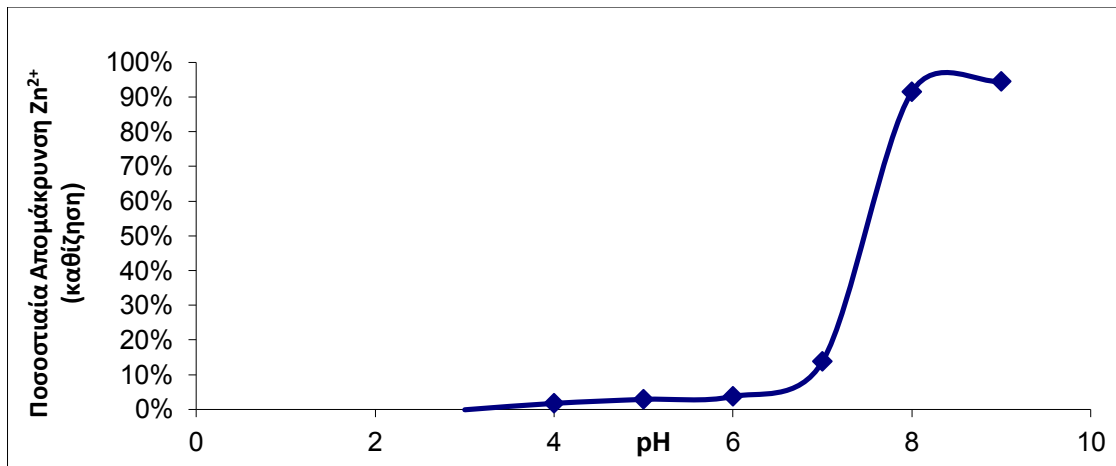
Στο διάγραμμα 6.3 που παρουσιάζει την προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα του ψευδαργύρου δείχνει πως η βέλτιστη τιμή pH για την διεργασία της προσρόφησης είναι η τιμή pH 6-7. Η προσροφητική ικανότητα για μικρές τιμές pH <5 είναι χαμηλή λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των ιόντων  $Zn^{2+}$  και των υδρογονοκατιόντων  $H^+$  για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Για υψηλές τιμές pH >7, η μειωμένη προσροφητική ικανότητα οφείλεται στην χαμηλή διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  τα οποία καθιζάνουν μετά την μετατροπή τους σε δυσδιάλυτα σύμπλοκα.

### 6.3.2 Εύρεση βέλτιστης τιμής pH για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M

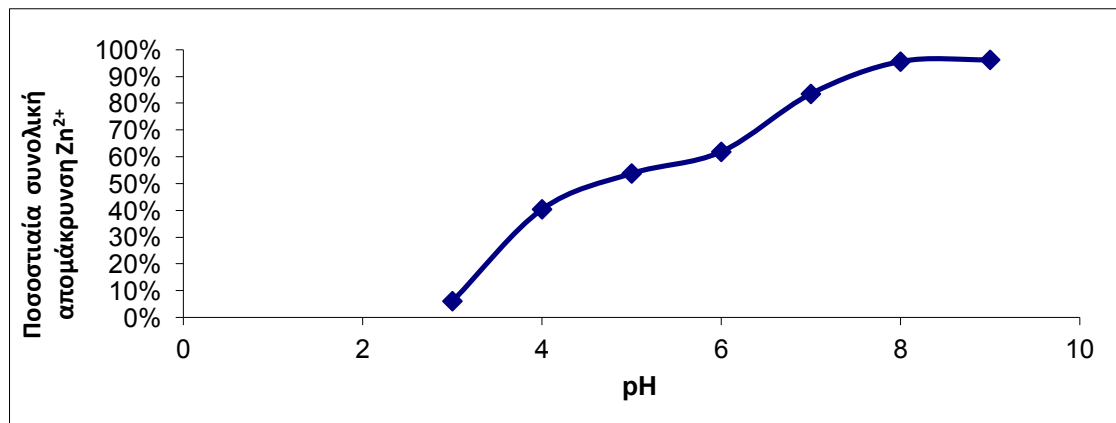
Η αρχική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος με υπερκάθαρο νερό ήταν 300mg/l. Ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία για την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH αλλά σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε χαρτόμαζα που δέχτηκε χημική επεξεργασία με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην προσρόφηση των ιόντων του ψευδαργύρου στην χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με 2M κιτρικό οξύ παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 6.2 και στα διαγράμματα 6.4-6.6:

Πίνακας 6.2 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M

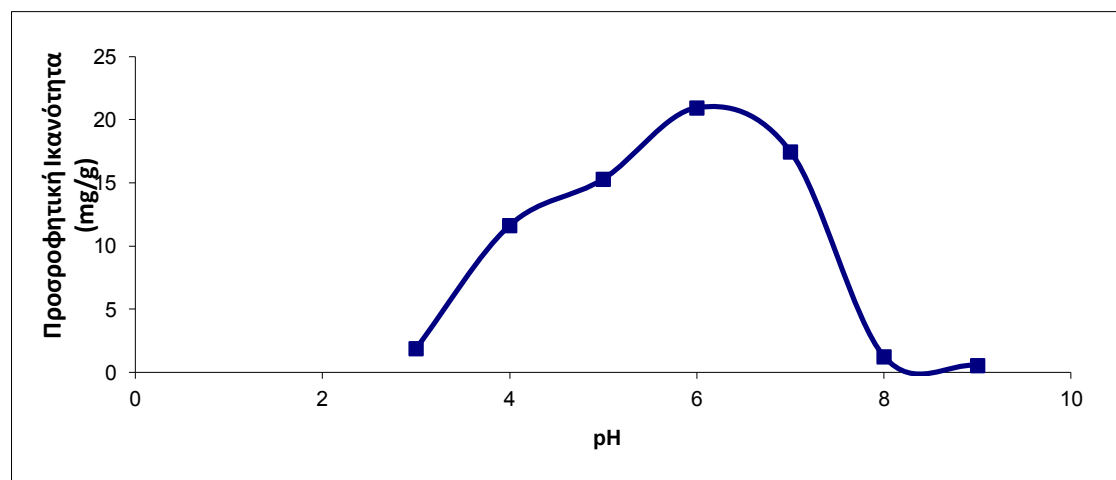
pH	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ με προσθήκη χαρτόμαζας	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας
3	300,20	281,50	1,87	6%	0%
4	294,65	178,55	11,61	40%	2%
5	291,20	138,45	15,27	54%	3%
6	258,45	49,28	20,92	84%	14%
7	288,65	114,20	17,44	62%	4%
8	25,35	13,12	1,22	96%	92%
9	16,39	11,13	0,53	96%	95%



Διάγραμμα 6.4 Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση Zn<sup>2+</sup> (χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας)



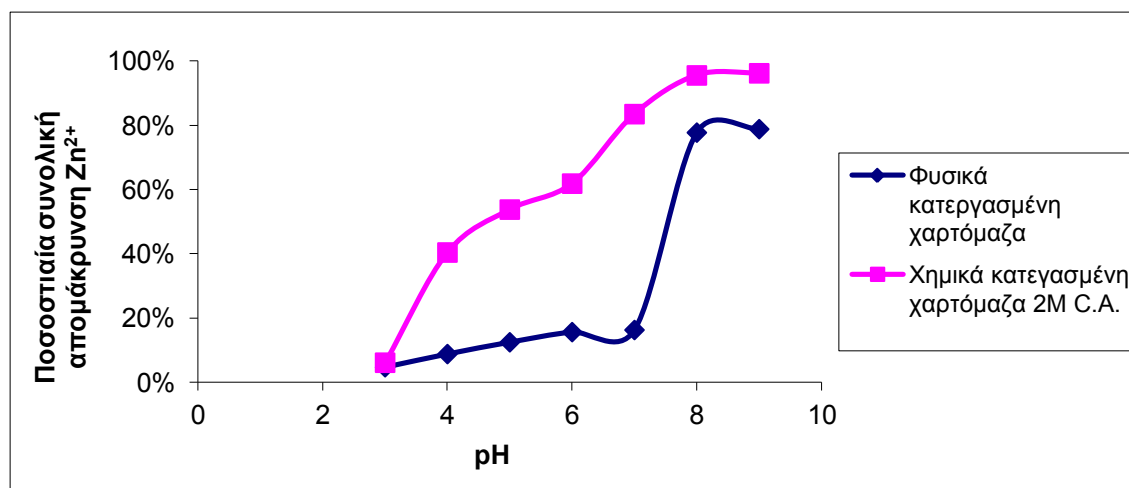
Διάγραμμα 6.5 Επίδραση του pH στην συνολική απομάκρυνση του Zn<sup>2+</sup> σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M



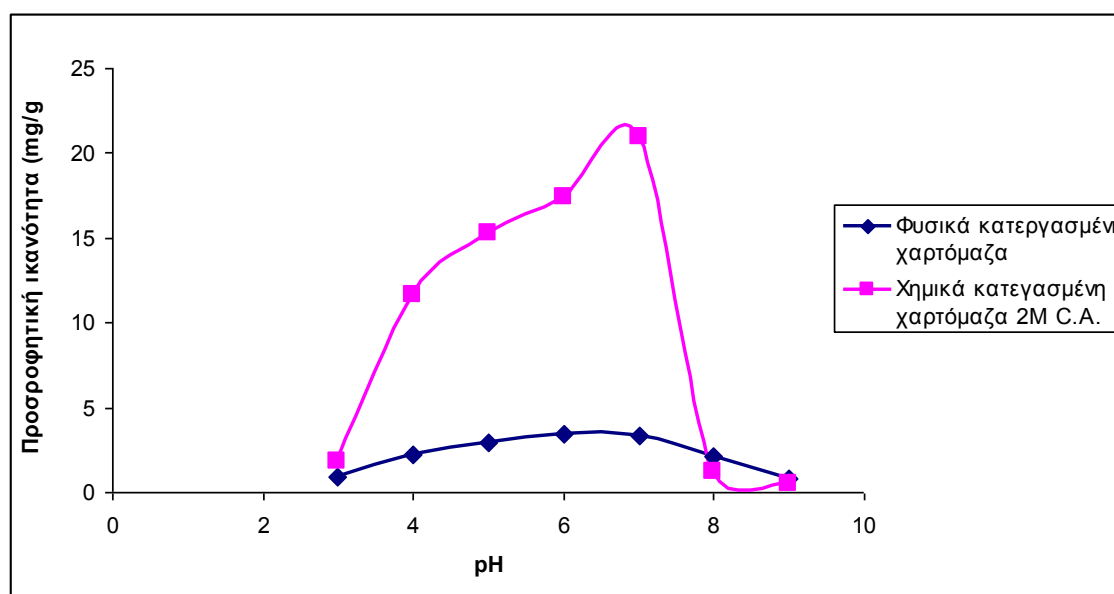
Διάγραμμα 6.6 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

### 6.3.3 Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης ψευδαργύρου για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

Στα πιο κάτω διαγράμματα 6.7 και 6.8 συγκρίνεται η επίδραση της τιμής του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  και στην προσροφητική ικανότητα για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.



Διάγραμμα 6.7 Σύγκριση επίδρασης pH στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M



Διάγραμμα 6.8 Σύγκριση επίδρασης pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με C.A 2M

Από το διάγραμμα 6.7 εξάγεται το συμπέρασμα πως η απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  με χρήση της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας είναι μεγαλύτερη σε όλο το εύρος των τιμών του pH που μελετήθηκαν σε σχέση με την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Τόσο για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, όσο και για τη χημικά, παρατηρείται πως η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων αυξάνεται σε τιμές pH 8-9

λόγω της κατακρήμνισης των συμπλόκων. Τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου σε χαμηλές τιμές pH και για τις δύο χαρτόμαζες οφείλονται στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων  $Zn^{2+}$  και των υδρογονοκατιόντων  $H^+$  για την πρόσληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Στο διάγραμμα 6.8 παρατηρείται πως οι δύο χαρτόμαζες παρουσιάζουν μέγιστη προσροφητική ικανότητα για τιμές pH 6-7. Για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα η μέγιστη προσροφητική ικανότητα είναι ίση με 3,42 mg/g, και για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα είναι ίση με 20,92 mg/g. Το κιτρικό οξύ εισάγει καρβοξυλικές ομάδες στην χαρτόμαζα, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης και να προσροφάται μεγαλύτερος αριθμός ιόντων  $Zn^{2+}$ .

#### **6.4 Εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης χαρτόμαζας ως προς τον όγκο του υδατικού διαλύματος του $Zn^{2+}$**

Σημαντικό παράγοντας για την υψηλή απόδοση ενός προσροφητικού μέσου αποτελεί η αναλογία, του προσροφητικού μέσου ως προς τον όγκο του διαλύματος που περιέχει τα ιόντα  $Zn^{2+}$ . Σε περίπτωση χαμηλών συγκεντρώσεων του προσροφητικού μέσου παρατηρείται αυξημένος ανταγωνισμός των μεταλλικών ιόντων για την κατάληψη των μειωμένων θέσεων προσρόφησης. Αντίθετα όταν η συγκέντρωση του προσροφητή αυξηθεί, αυξάνεται και η ενεργή του επιφάνεια και κατ' επέκταση υπάρχουν περισσότερες ενεργές θέσεις που είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται. Όμως, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού μειώνεται, γεγονός που καθιστά τη διεργασία λιγότερο αποτελεσματική. Δηλαδή για υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου δεν φτάνει για να καλύψει πλήρως τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρή πρόσληψη μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο. Όταν η συγκέντρωση του στερεού είναι χαμηλή, η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων είναι μεγαλύτερη ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε σύγκριση με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση. Ο συνδυασμός, επομένως, της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θέσεων διασύνδεσης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με τη μικρή διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων συντελεί σε μειωμένη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας στερεού [24,41,49].

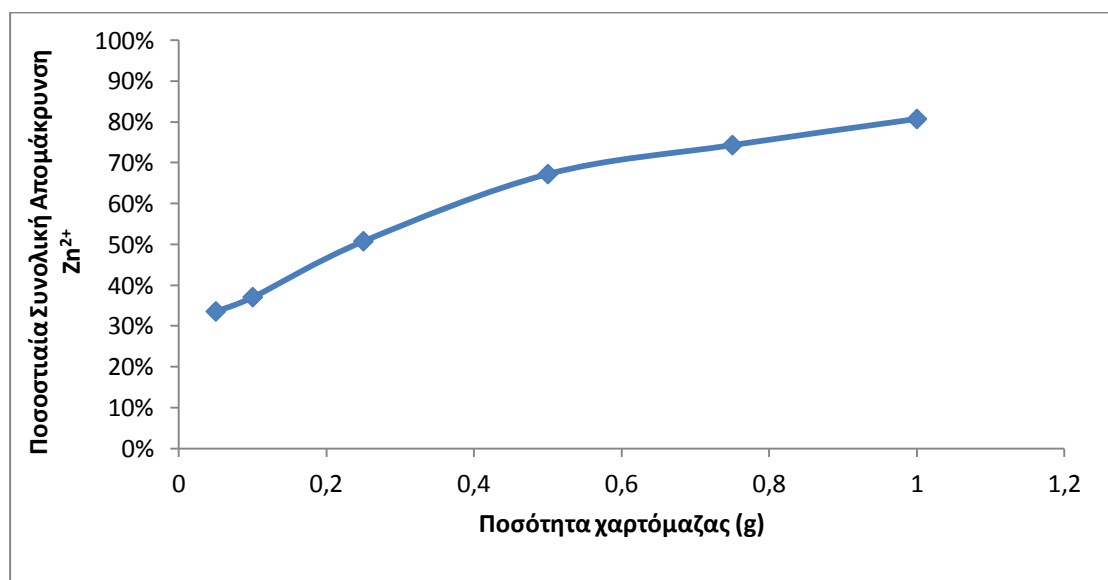
##### **6.4.1 Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσροφητική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του $Zn^{2+}$**

Σε έξι δοχεία διαλείποντος έργου (batch) γίνεται προσθήκη χαρτιού μάζας: 0,05g, 0,1g, 0,25g, 0,5g, 0,75g και 1g σε κάθε δοχείο αντίστοιχα. Επίσης στο κάθε δοχείο προστίθεται διάλυμα υπερκάθαρου νερού συγκέντρωσης 20mg/l σε  $Zn^{2+}$  όγκου 100ml. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται πιο αναλυτικά στην ενότητα 6.2.

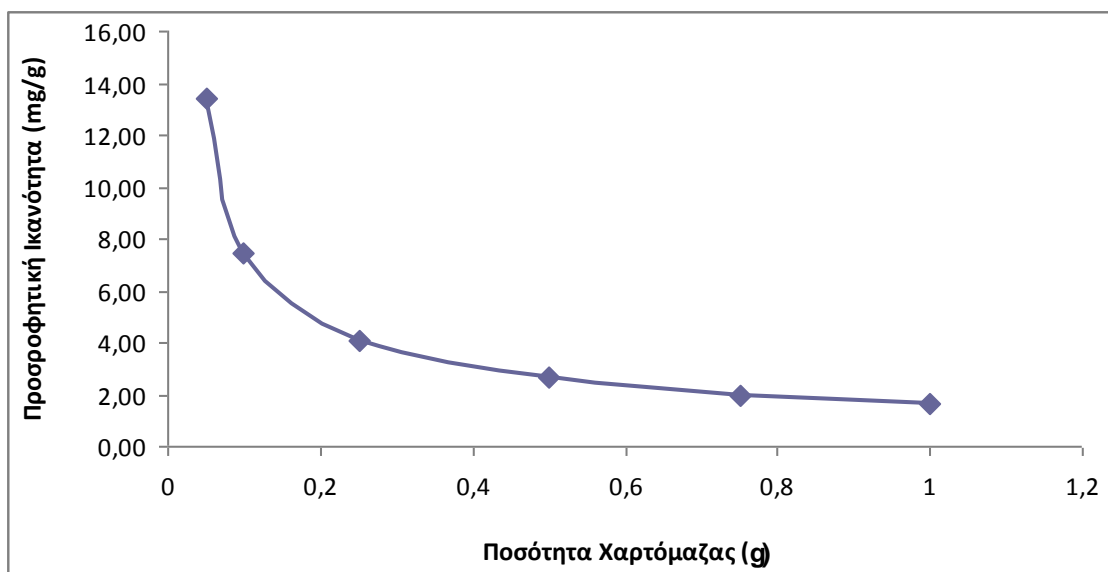
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα του πειράματος της επίδρασης της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας ως προς την προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$ , και ακολουθούν τα διαγράμματα 6.9 και 6.10 που παρουσιάζουν την ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  και την προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας αντίστοιχα:

**Πίνακας 6.3 Πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσροφητική της ικανότητα και την απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$**

Ποσότητα Χαρτόμαζας (g)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)
0,05	13,28	34%	13,44
0,10	12,58	37%	7,42
0,25	9,84	51%	4,06
0,50	6,55	67%	2,69
0,75	5,13	74%	1,98
1,00	3,85	81%	1,62



**Διάγραμμα 6.9 Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$**



Διάγραμμα 6.10 Επίδραση της ποσότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσροφητική της ικανότητα

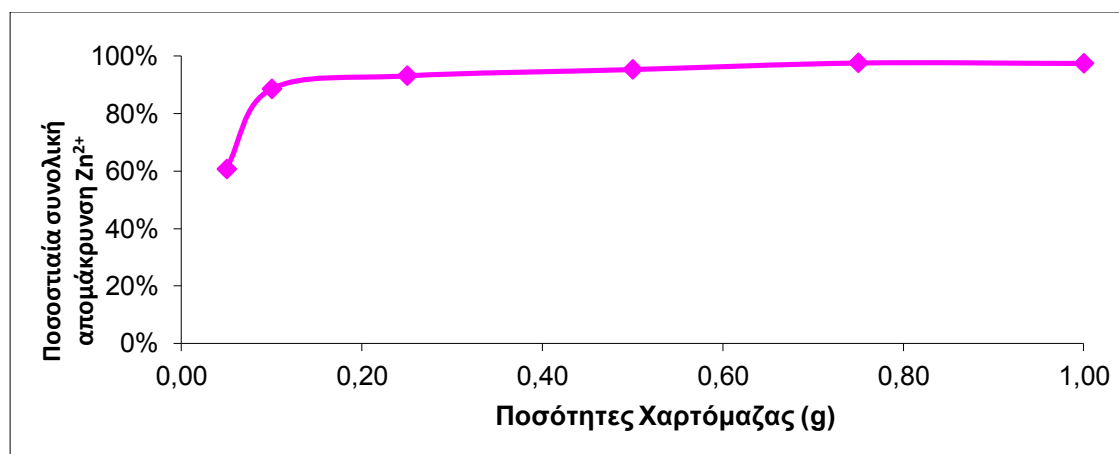
Από το διάγραμμα 6.9 παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας αυξάνεται και η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων του ψευδαργύρου. Για μάζα ίση με 0,05g η απομάκρυνση υπολογίζεται γύρω στο 34%, ενώ για μάζα ίση με 1g η απομάκρυνση είναι ίση με 81%. Στο διάγραμμα 6,10 φαίνεται πως η αύξηση της χαρτόμαζας προκαλεί και την μείωση της προσροφητικής της ικανότητας. Όπως προαναφέρθηκε η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας, αυξάνονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης του προσροφητικού μέσου, αλλά οι ποσότητες των ιόντων του μετάλλου δεν μπορούν να καλύψουν όλες τις θέσεις.

Η μελέτη της επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού μέσου στην προσροφητική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  έγινε και με χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M. Μελετήθηκε η προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$  για τις ακόλουθες ποσότητες χαρτόμαζας: 0,05g, 0,1g, 0,25g, 0,5g, 0,75g και 1g. Το πείραμα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου συγκέντρωσης 20mg/l και όγκου 100ml. Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 2M ώστε να προσδιοριστεί η βέλτιστη ποσότητα χαρτόμαζας.

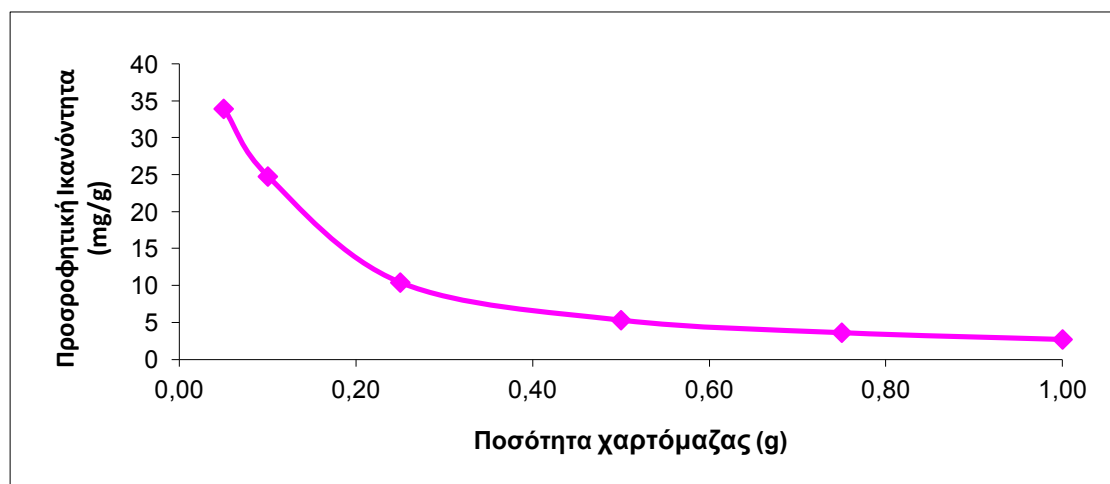
Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και ακολουθούν τα διαγράμματα 6.11 και 6.12 στα οποία παρουσιάζονται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ιόντων  $Zn^{2+}$  συναρτήσει της ποσότητας της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M:

**Πίνακας 6.4 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M**

Ποσότητα χαρτόμαζας (g)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)
0,05	10,99	60,69%	33,95
0,10	3,18	88,62%	24,79
0,25	1,90	93,22%	10,43
0,5	1,28	95,41%	5,34
0,75	0,69	97,54%	3,64
1,00	0,64	97,70%	2,73



**Διάγραμμα 6.11 Επίδραση της ποσότητας της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$**

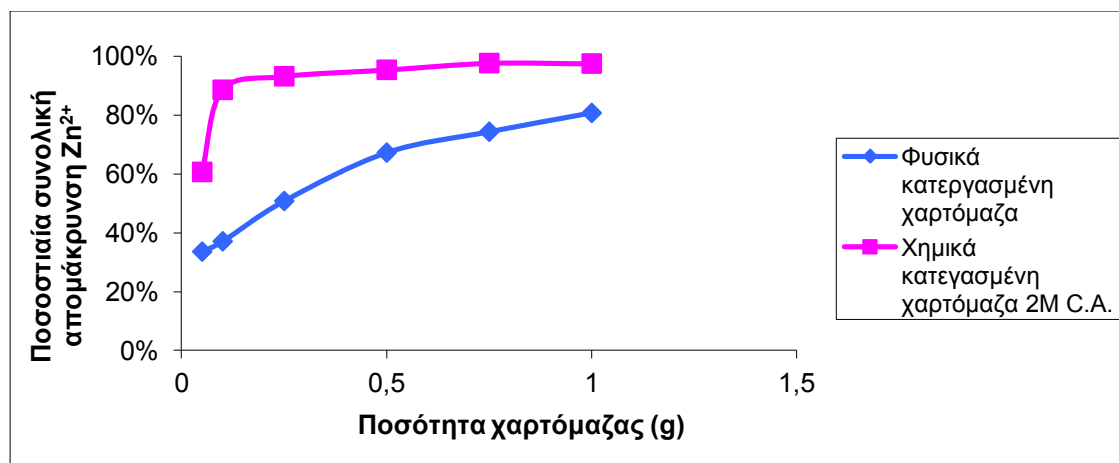


**Διάγραμμα 6.12 Επίδραση της ποσότητας της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην προσροφητική της ικανότητα**

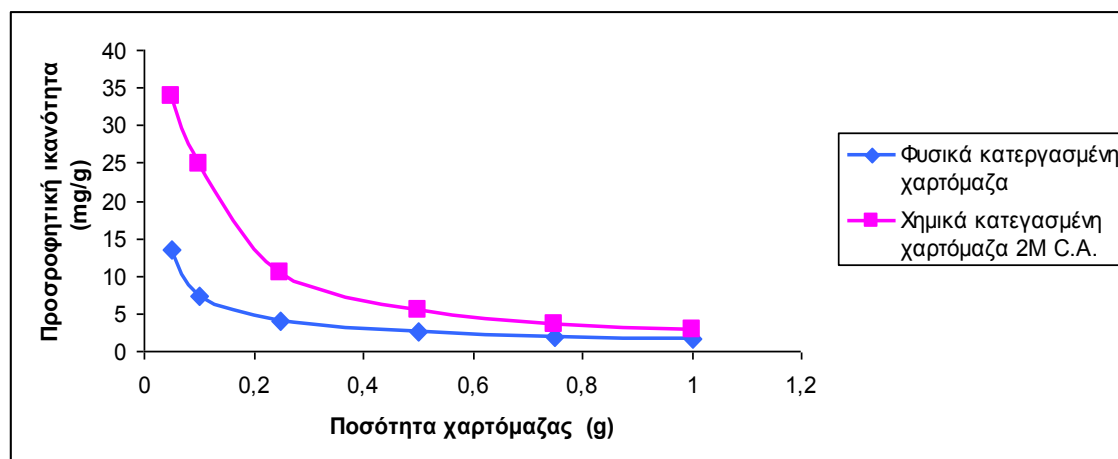
Παρατηρείται πως υπάρχει αντίστοιχη συμπεριφορά των αποτελεσμάτων όπως και με τη φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

#### 6.4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

Στα παρακάτω διαγράμματα 6.13-6.14 γίνεται σύγκριση της επίδρασης της ποσότητας της χαρτόμαζας στην ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου και στην προσροφητική ικανότητα για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.



Διάγραμμα 6.13 Σύγκριση της επίδρασης της ποσότητας της φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$



Διάγραμμα 6.14 Σύγκριση της επίδρασης της ποσότητας της φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M στην προσροφητική της ικανότητα

Από το διάγραμμα 6.13 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συνολική απομάκρυνση του ψευδαργύρου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή. Στα 10g/l χαρτόμαζας, η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και η φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα φτάνουν στις μέγιστες τιμές στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων. Είναι εμφανές ότι οι συνολικές απομακρύνσεις για την χημικά κατεργασμένη



χαρτόμαζα είναι μεγαλύτερες σε σχέση με την φυσικά κατεργασμένη, η μέγιστη απομάκρυνση για την πρώτη είναι 97,70% για 1g χαρτόμαζας, και αντίστοιχα για την δεύτερη είναι 81%.

Από το διάγραμμα 6.14 παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα είναι μεγαλύτερη. Επίσης εξάγεται το συμπέρασμα πως με την αύξηση της ποσότητας της χαρτόμαζας η προσροφητική ικανότητα μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δημιουργούνται αλληλοεπικαλύψεις των ενεργών θέσεων λόγω των πολλών ιών στο υδατικό διάλυμα, και επιπλέον δεν επαρκεί η συγκέντρωση του μετάλλου να καλύψει τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης και άρα συνολικά η ανά μονάδα μάζας προσροφητή να έχει μικρό αριθμό μετάλλου που προσροφήθηκε.

Ως βέλτιστη τιμή για την μάζα της χαρτόμαζας που πρέπει να χρησιμοποιείται είναι το 1g λόγω του ότι σε αυτή την τιμή παρατηρείται σταθεροποίηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του  $Zn^{2+}$ .

Γενικά παρατηρείται πως η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα παρουσιάζει την υψηλότερη ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του μετάλλου και την καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με την φυσικά επεξεργασμένη χαρτόμαζα, άρα η πρώτη θεωρείται ως το καλύτερο προσροφητικό μέσο.

### **6.5 Μελέτη κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$**

Τα δεδομένα που προκύπτουν από την μελέτη της κινητικής προσρόφησης μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την βελτίωση των παραμέτρων που αφορούν την προσρόφηση των ιόντων του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, η εξέταση της κινητικής του συστήματος είναι απαραίτητη για την εύρεση του ρυθμού της προσρόφησης, του συντελεστή διάχυσης και του χρόνου που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας, ενώ ταυτόχρονα υποδεικνύει τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται. Επομένως, η εξέταση της κινητικής της προσρόφησης απαιτείται προκειμένου να γίνει επιλογή των βέλτιστων λειτουργικών συνθηκών του συστήματος.

Για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των ιόντων ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού, συγκέντρωσης 20, 50 και 100 mg/l. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) σε όγκους 1000ml και προστέθηκε στον κάθε ένα 1g φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,2.

Στους πίνακες 6.5-6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, 20, 50 και 100 mg/l με φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Στους πίνακες συμπεριλαμβάνεται και ο υπολογισμός για την προσροφητική ικανότητα τη χαρτόμαζας qf όπως και οι παράμετροι για τον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης.

Πίνακας 6.5 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 20mg/l

Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσοροφητική ικανότητα (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	13,98	32%	6,54	0,00	1,07
5	13,06	36%	7,45	0,67	0,69
10	12,81	38%	7,70	1,30	0,56
20	12,57	39%	7,95	2,52	0,41
30	12,21	40%	8,30	3,61	0,14
45	12,06	41%	8,46	5,32	-0,01
60	11,47	44%	9,04	6,64	-0,89
90	11,25	45%	9,26	9,72	-1,66
120	11,06	46%	9,45	12,70	-
180	11,15	46%	9,36	19,23	-

Πίνακας 6.6 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 50mg/l

Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$ %	Προσοροφητική ικανότητα $Zn^{2+}$ qt (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	43,05	9%	4,18	0,00	1,77
5	41,55	12%	5,68	0,88	1,47
10	41,13	13%	6,10	1,64	1,37
20	40,22	15%	7,01	2,85	1,11
30	39,24	17%	7,99	3,75	0,71
45	38,42	19%	8,81	5,11	0,20
60	37,69	20%	9,54	6,29	-0,71
90	37,54	21%	9,69	9,29	-1,08
120	37,20	21%	10,03	11,96	-
180	38,10	19%	9,13	19,72	-

Πίνακας 6.7 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για αρχική συγκέντρωση 100mg/l

Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$ %	Προσοροφητική ικανότητα $Zn^{2+}$ qt (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	104,18	3%	2,76	0,00	2,35
5	101,46	5%	5,48	0,91	2,05
10	99,46	7%	7,48	1,34	1,75
20	98,44	8%	8,50	2,35	1,56
30	97,86	8%	9,08	3,30	1,43
45	97,08	9%	9,86	4,56	1,22
60	94,88	11%	12,06	4,98	0,17
90	94,64	12%	12,30	7,32	-0,06
120	93,70	12%	13,24	9,06	-
180	94,02	12%	12,92	13,93	-

Η μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων ψευδαργύρου έγινε και με χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζας, η οποία τροποποιήθηκε με κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 2M. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν ίδιες όπως με την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στους πίνακες 6.8-6.10

**Πίνακας 6.8** Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 20mg/l

Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	6,33	69%	14,18	0,00	0,53
5	6,11	70%	14,40	0,35	0,40
10	6,01	71%	14,50	0,69	0,33
20	5,58	73%	14,93	1,34	-0,04
30	5,31	74%	15,20	1,97	-0,37
45	5,13	75%	15,38	2,93	-0,68
60	4,76	77%	15,76	3,81	-2,01
90	4,72	77%	15,79	5,70	-2,29
120	4,62	77%	15,89	7,55	-
180	4,56	78%	15,95	11,29	-

**Πίνακας 6.9** Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 50mg/l

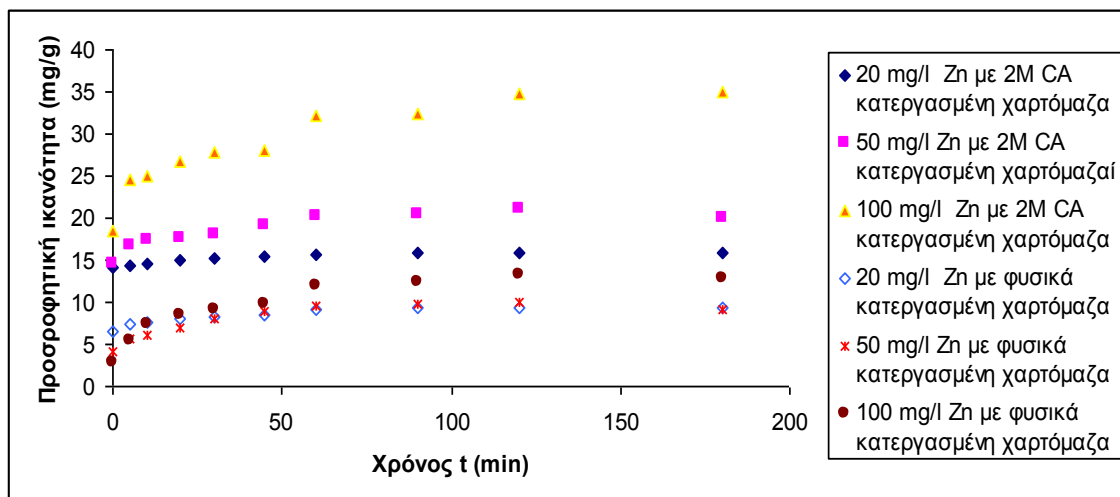
Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	32,14	31%	14,63	0,00	1,85
5	30,12	36%	16,65	0,30	1,47
10	29,42	37%	17,35	0,58	1,29
20	29,10	38%	17,67	1,13	1,20
30	28,72	39%	18,05	1,66	1,08
45	27,54	41%	19,23	2,34	0,56
60	26,59	43%	20,18	2,97	-0,22
90	26,42	44%	20,35	4,42	-0,46
120	25,79	45%	20,98	5,72	-
180	26,74	43%	20,03	8,99	-

Πίνακας 6.10 Πειραματικά αποτελέσματα για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2 M για αρχική συγκέντρωση 100mg/l

Χρόνος t (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ στο υδατικό διάλυμα μετά από χρόνο t (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)	t/qt	ln(qe-qt)
0	88,42	17%	18,52	0,00	2,79
5	82,30	23%	24,64	0,20	2,32
10	81,86	23%	25,08	0,40	2,28
20	80,28	25%	26,66	0,75	2,10
30	79,08	26%	27,86	1,08	1,95
45	78,82	26%	28,12	1,60	1,91
60	74,66	30%	32,28	1,86	0,95
90	74,48	30%	32,46	2,77	0,88
120	72,08	33%	34,86	3,44	-
180	71,96	33%	34,98	5,15	-

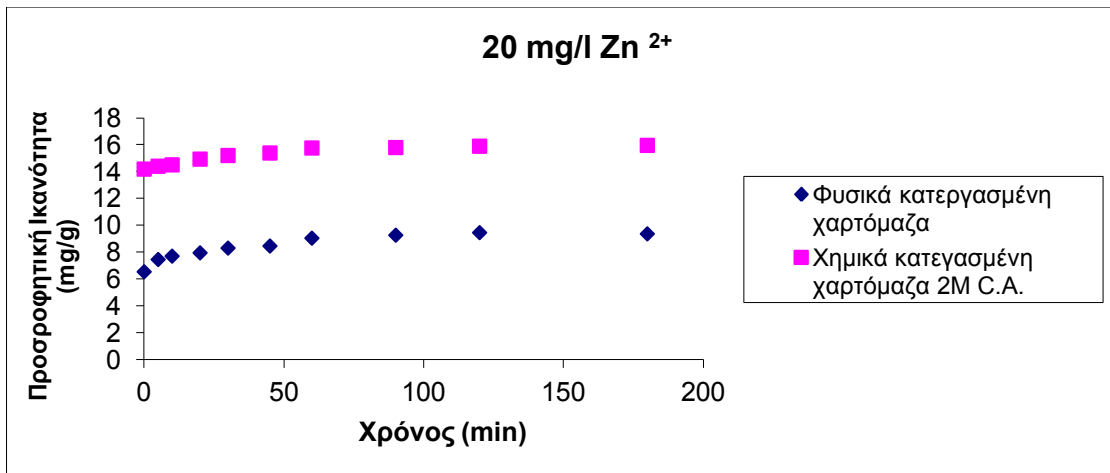
### 6.5.1 Διαγράμματα σύγκρισης κινητικής για φυσικά και χημικά τροποποιημένης χαρτόμαζας

Στο διάγραμμα 6.15 απεικονίζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας  $q_t$  (mg/g) της χαρτόμαζας συναρτήσει του χρόνου επαφής για τις τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου και για τα δύο είδη προσροφητικών μέσων, την φυσικά και τη χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M.

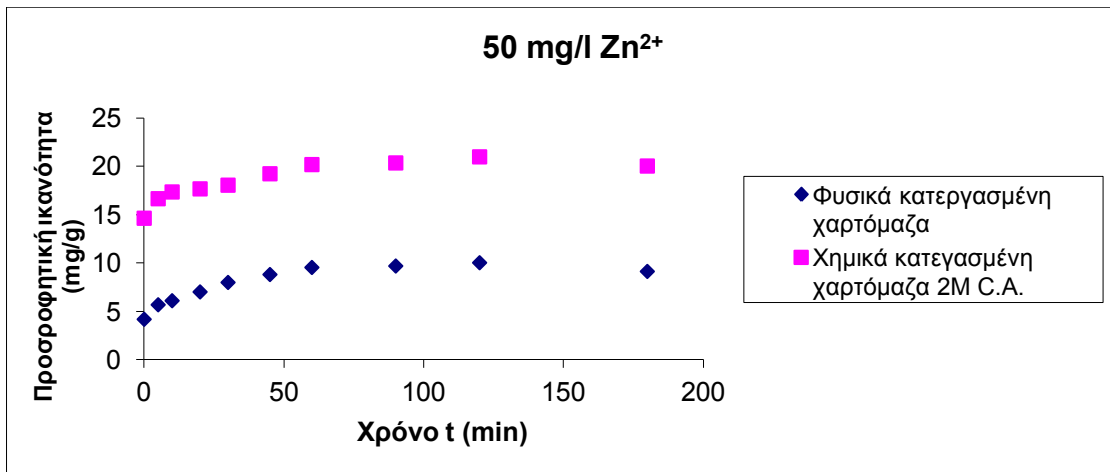


Διάγραμμα 6.15 Προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 2M συναρτήσει του χρόνου για συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l

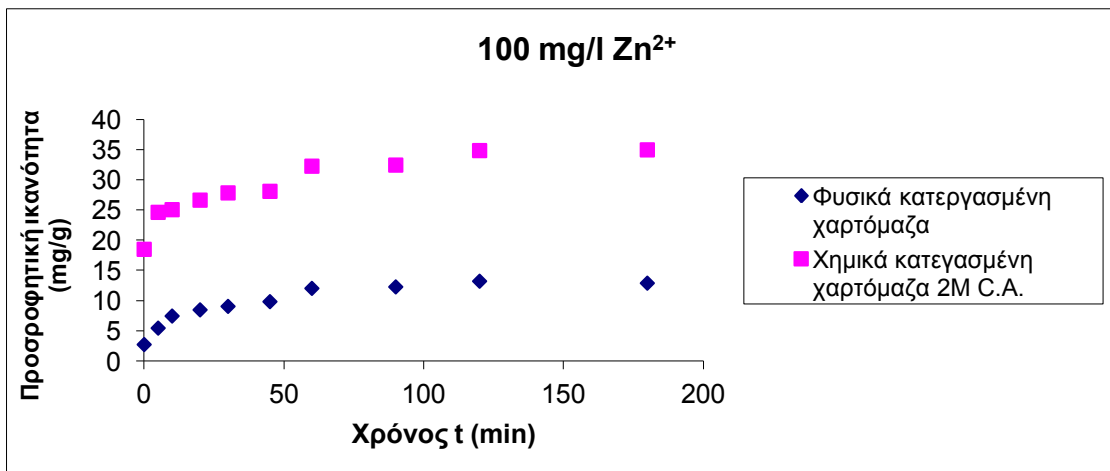
Τα διαγράμματα 6.16-6.18 απεικονίζουν συγκριτικά τη μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας των δύο προσροφητικών μέσων συναρτήσει του χρόνου για κάθε μια από τις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 6.16 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 20mg/l Zn<sup>2+</sup>



Διάγραμμα 6.17 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 50mg/l Zn<sup>2+</sup>



Διάγραμμα 6.18 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με αρχική συγκέντρωση 100mg/l Zn<sup>2+</sup>

Από το διάγραμμα 6.15 παρατηρείται ότι η κλίση των γραφημάτων για χρόνους 10 min έως 20 min είναι μεγαλύτερη λόγω του υψηλού ποσοστού απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τα πρώτα λεπτά οι ενεργές θέσεις στον προσροφητή είναι περισσότερες, στη συνέχεια το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση και στη συνέχεια προσεγγίζεται η ισορροπία. Με την μείωση του ρυθμού της προσρόφησης συνεπάγεται πως η συγκέντρωση των ιόντων του ψευδαργύρου στην υγρή φάση σταθεροποιείται. Ο χρόνος ( $t_e$ ) αντιστοιχεί στον χρόνο ισορροπίας και είναι περίπου ίσος με 120 min. Επίσης από το διάγραμμα 6.15 παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα μειώνεται όσο μειώνεται και η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων του ψευδαργύρου στα υδατικά διαλύματα.

Από τα διαγράμματα 6.16-6.18 παρατηρείται πως η κατεργασμένη χαρτόμαζα με 2M κιτρικό οξύ είναι πιο αποδοτικό μέσο προσρόφησης για το λόγο ότι παρουσιάζει την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από την παρατήρηση της προσροφητικής συγκέντρωσης ισορροπίας  $q_e$ , που είναι μεγαλύτερη για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου και για την χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ως προσροφητικό μέσο.

### 6.5.1.1 Κινητική πρώτης τάξης

Η κινητική πρώτης τάξης περιγράφεται από την εξίσωση:

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

όπου:

$q_e$ : Προσροφητική ικανότητα χαρτόμαζας στα ιόντα του μετάλλου στην ισορροπία

$q_t$ : Προσροφητική ικανότητα χαρτόμαζας στα ιόντα του μετάλλου για χρόνο επαφής  $t$

$t$ : Χρόνος επαφής της χαρτόμαζας με τα ιόντα του μετάλλου

Η πιο πάνω εξίσωση είναι της μορφής  $y = ax + \beta$ , όπου:  $a = -k_1$  και  $\beta = \ln q_{eq}$

Η τιμή της προσροφητικής συγκέντρωσης ισορροπίας  $q_e$  αντιστοιχεί σε χρόνο 120 min αφού θεωρήσαμε ότι εκείνη την χρονική στιγμή επέρχεται ισορροπία στο σύστημα. Λόγω της παραμέτρου  $\ln(q_e - q_t)$  που αντιστοιχεί στον άξονα  $yy'$  όποιες τιμές είναι μεγαλύτερες του  $q_e$  παραλείπονται έτσι ώστε να μπορεί να υπάρξει αποτέλεσμα [21,41,50].

### 6.5.1.2 Κινητική δεύτερης τάξης

Η γραμμική εξίσωση η οποία περιγράφει την κινητική δεύτερης τάξης είναι [21,41,50]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} - \frac{1}{q_{eq}} t$$

όπου:

$q_e$ : Προσοροφητική ικανότητα χαρτόμαζας στα ιόντα του μετάλλου στην ισορροπία

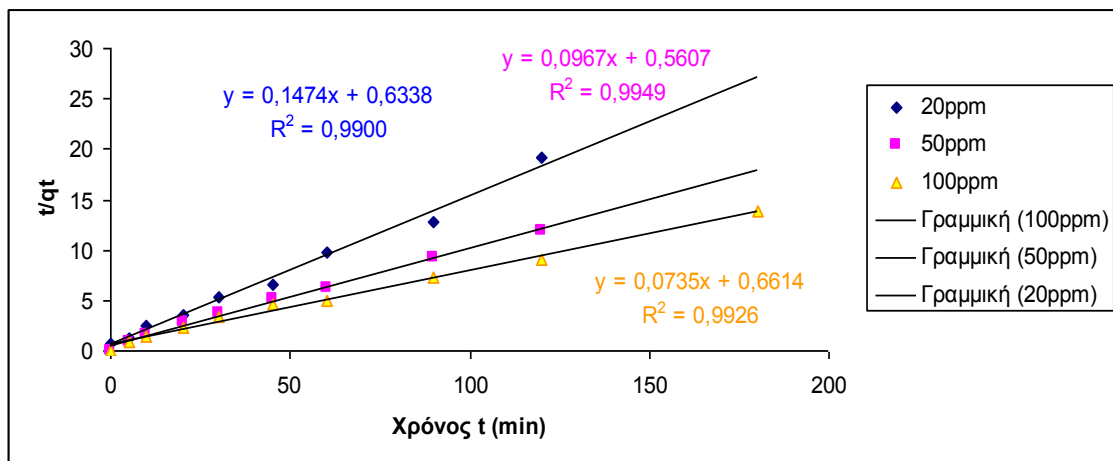
$q_t$ : Προσοροφητική ικανότητα χαρτόμαζας στα ιόντα του μετάλλου για χρόνο επαφής  $t$

$t$ : Χρόνος επαφής της χαρτόμαζας με τα ιόντα του μετάλλου

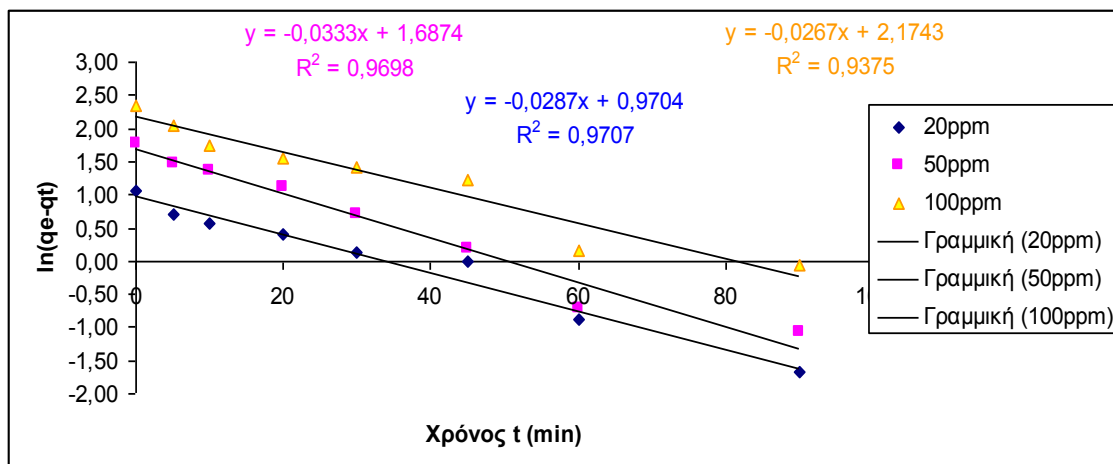
Η πιο πάνω εξίσωση είναι της μορφής  $y = ax + \beta$ , όπου:

$$\alpha = \frac{1}{q_{eq}} \quad \text{και} \quad \beta = \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

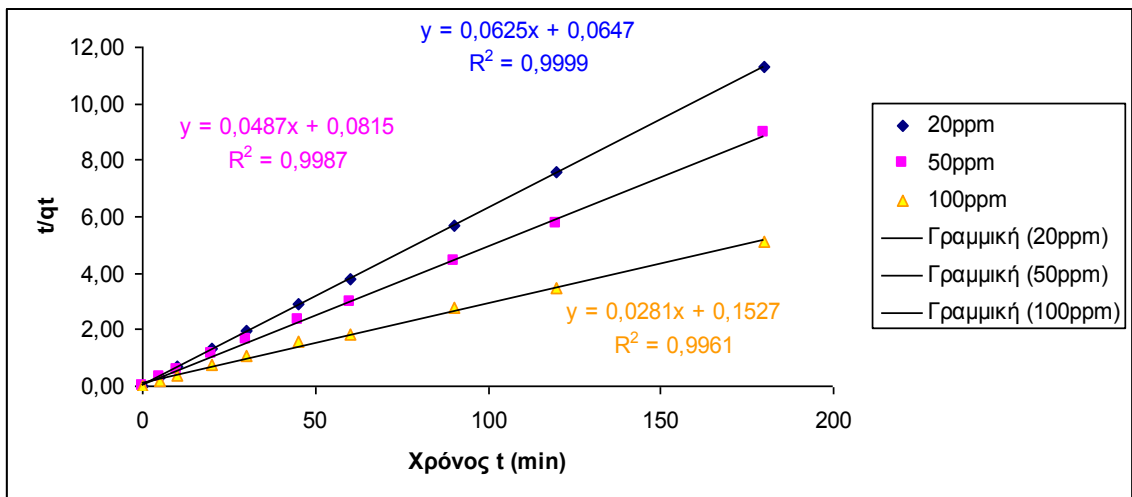
Τα διαγράμματα 6.19 και 6.20 απεικονίζουν τα πειραματικά αποτελέσματα στις εξισώσεις κινητική πρώτης και δεύτερης τάξης σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα αντίστοιχα, και τα διαγράμματα 6.21 και 6.22 στην κινητική πρώτης και δεύτερης τάξης σε χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M αντίστοιχα:



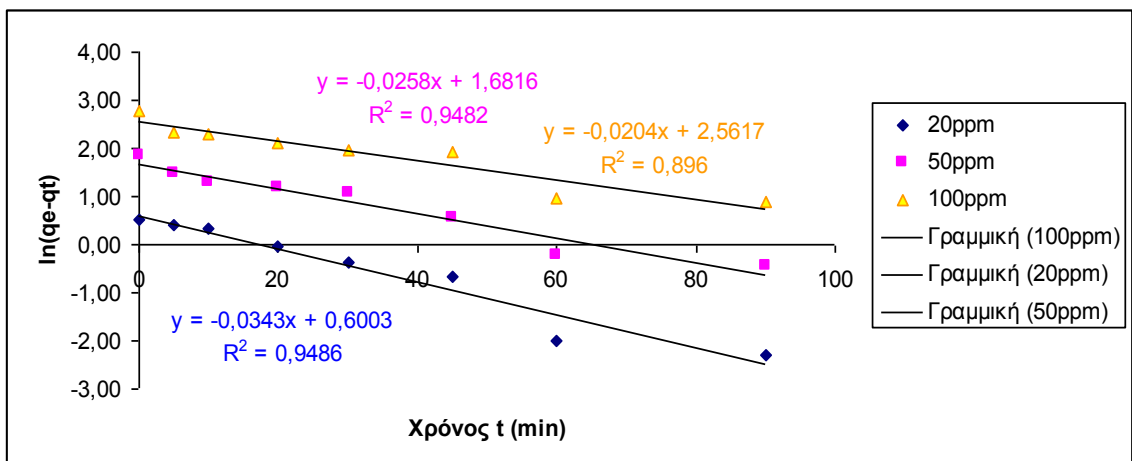
Διάγραμμα 6.19 Μοντέλο πρώτης τάξης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l



Διάγραμμα 6.20 Μοντέλο δεύτερης τάξης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l



Διάγραμμα 6.21 Μοντέλο πρώτης τάξης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l



Διάγραμμα 6.22 Μοντέλο δεύτερης τάξης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M με συγκεντρώσεις 20, 50 και 100mg/l

Βάσει των κινητικών εξισώσεων που προέκυψαν από τις γραφικές παραστάσεις 6.19-6.22, στον πίνακα 6.11 παρατίθενται οι συντελεστές των εξισώσεων που υπολογίστηκαν για την φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 2M.



Πίνακας 6.11 Σύνοψη παραμέτρων για τα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης για φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

Προσοφοητικό μέσο	Αρχική Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup>	Πειραματικές τιμές		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης			
		q <sub>e</sub> (mg/g)	t <sub>e</sub> (min)	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	h <sub>0</sub> (mg/g min)
Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	20mg/l	9,45	120	0,971	0,029	2,64	0,990	0,034	6,78	1,778
	50mg/g	10,03	120	0,969	0,033	5,41	0,995	0,017	10,34	1,583
	100mg/g	13,24	120	0,938	0,027	8,80	0,993	0,008	13,62	1,512
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M	20mg/l	15,89	120	0,949	0,034	1,82	0,993	0,060	16,00	15,456
	50mg/g	20,98	120	0,948	0,026	5,37	0,999	0,029	20,53	12,270
	100mg/g	34,86	120	0,896	0,020	12,96	0,996	0,005	35,86	6,549

Συγκρίνοντας τον συντελεστή R<sup>2</sup> της γραμμικής μορφής των εξισώσεων κινητικής παρατηρείται πως στην εξίσωση πρώτης τάξης, τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται καλύτερα συγκριτικά με την εξίσωση δεύτερης τάξης.

Οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας q<sub>e</sub> που υπολογίστηκαν από την εξίσωση κινητικής δεύτερης τάξης είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές της κινητικής πρώτης τάξης και προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τις πειραματικές τιμές q<sub>e</sub>.

Ο συντελεστής k<sub>2</sub> εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης της εξίσωσης κινητικής δεύτερης τάξης. Οι τιμές του k<sub>2</sub> μειώνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου. Επίσης οι τιμές για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα είναι μικρότερες σε σχέση με τις τιμές για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Η μείωση του συντελεστή k<sub>2</sub> με την αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου δείχνει πως εξαρτάται από την συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση και σε περίπτωση που πρέπει να αυξηθεί ο ρυθμός της προσρόφησης πρέπει να μειωθεί η συγκέντρωση του ψευδαργύρου.

Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h<sub>0</sub>) μπορεί να υπολογιστεί βάσει του k<sub>2</sub> και q<sub>e</sub> που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση:

$$h_0 = k_2 q_e^2$$

Η παράμετρος h<sub>0</sub> μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων Zn<sup>2+</sup> στην χαρτόμαζα.

## 6.6 Ισόθερμες προσρόφησης

Για να μελετηθεί ο τρόπος προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  στην χαρτόμαζα, τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα ισόθερων Langmuir και Freundlich. Στο πείραμα για την εξέταση της ισορροπίας του συστήματος μελετήθηκαν 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων ψευδαργύρου, τα οποία παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό για τέσσερις διαφορετικά κατεργασμένες χαρτόμαζες. Οι συγκεντρώσεις ήταν 10, 20, 50, 100, 200, 300 και 500 mg/l και προσοφήθηκαν σε χαρτόμαζα φυσικά κατεργασμένη, χημικά κατεργασμένη με κιτρικό οξύ 0,5M, 1M και 2M. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6.2. Ακολούθως παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα:

Πίνακας 6.12 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα

<i>Φυσικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα</i>				
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)
10	10,72	3,45	68%	0,73
20	19,80	8,90	55%	1,09
50	49,97	30,84	38%	1,91
100	103,22	77,70	25%	2,55
200	198,90	165,32	17%	3,36
300	307,40	269,25	12%	3,82
500	480,44	439,12	9%	4,13

Πίνακας 6.13 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M

<i>Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα 0,5 M Κιτρικό οξύ</i>				
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)
10	10,72	0,32	97%	1,04
20	19,80	0,78	96%	1,90
50	49,97	9,65	81%	4,03
100	103,22	53,79	48%	4,94
200	198,90	123,12	38%	7,58
300	307,40	238,32	22%	6,91
500	480,44	395,42	18%	8,50

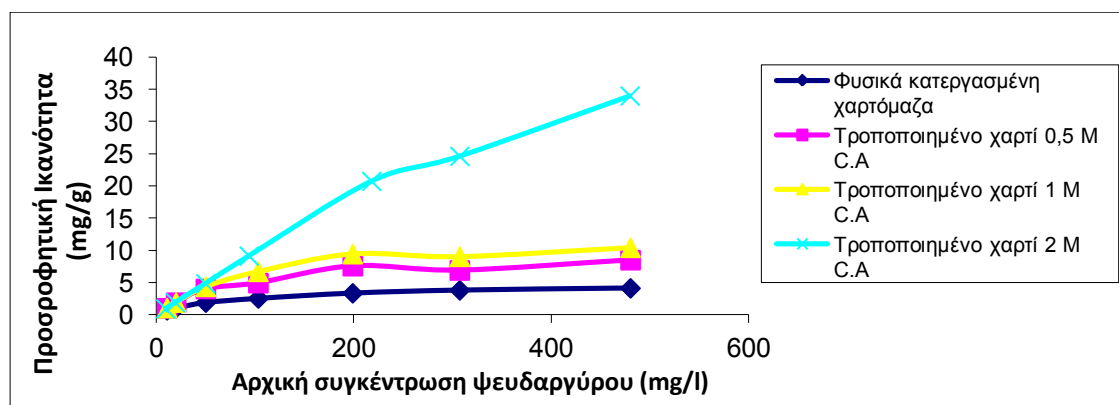
Πίνακας 6.14 Πειραματικά αποτελέσματα ισοθερμων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M

<i>Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα 1 M Κιτρικό οξύ</i>				
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση Zn <sup>2+</sup>	Προσοροφητική Ικανότητα (mg/g)
10	10,72	0,10	99%	1,06
20	19,80	0,60	97%	1,92
50	49,97	6,42	87%	4,36
100	103,22	36,25	65%	6,70
200	198,90	104,50	47%	9,44
300	307,40	217,20	29%	9,02
500	480,44	376,25	22%	10,42

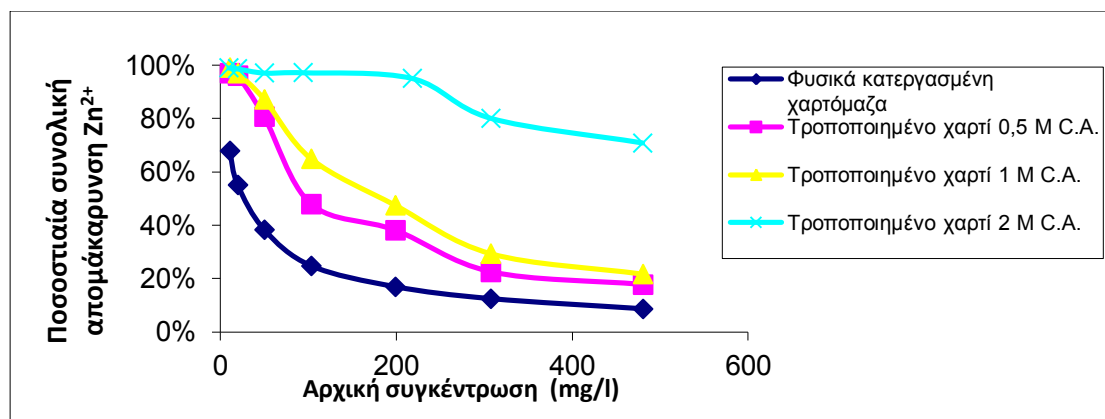
Πίνακας 6.15 Πειραματικά αποτελέσματα ισοθερμων προσρόφησης για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

<i>Χημικά Κατεργασμένη Χαρτόμαζα 2 M Κιτρικό οξύ</i>				
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση Zn <sup>2+</sup>	Προσοροφητική Ικανότητα (mg/g)
10	9,47	0,09	99%	0,94
20	19,24	0,26	99%	1,90
50	49,90	1,45	97%	4,84
100	93,90	2,61	97%	9,13
200	218,07	10,78	95%	20,73
300	307,40	61,28	80%	24,61
500	480,00	140,23	71%	33,98

Στο διάγραμμα 6.24 απεικονίζεται η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων Zn<sup>2+</sup> που υπολογίστηκε από τους πίνακες 6.12-6.15 συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο διάλυμα, και στο διάγραμμα 6.23 η προσροφητική ικανότητα των τεσσάρων προσροφητικών μέσων συναρτήσει των αρχικών συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στα διαλύματα.



Διάγραμμα 6.23 Σύγκριση επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης του Zn<sup>2+</sup> στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και της χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M, 2M



Διάγραμμα 6.24 Σύγκριση επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης του  $Zn^{2+}$  στην ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M, 2M

Από το διάγραμμα 6.23 παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου στο διάλυμα. Η αύξηση της προσροφητική ικανότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση του ψευδαργύρου ανά γραμμάριο χαρτόμαζας είναι μεγαλύτερη αφού υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων  $Zn^{2+}$  διαθέσιμα, και με την κατεργασία της χαρτόμαζας με 2M κιτρικό οξύ δημιουργούνται περισσότερες ενεργές θέσεις για να προσροφηθούν. Παρατηρείται πλατό στα διαγράμματα για 0,5 , 1M CA & κανονικό χαρτί, πράγμα που δείχνει κορεσμό στην προσρόφηση, άρα και στασιμότητα στην προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας, ενώ για το χαρτί κατεργασμένο με 2M CA η προσροφητική ικανότητα εκτείνεται και πέρα των 500mg/l συγκέντρωσης  $Zn^{2+}$ .

Από το διάγραμμα 6.24 που απεικονίζει την ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο διάλυμα, παρατηρείται πως η προσρόφηση του μετάλλου στην χαρτόμαζα φθίνει με την ακόλουθη σειρά: Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 2M CA > Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 1M CA. > Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 0,5M CA > Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χαρτόμαζα όταν επεξεργαστεί με το κιτρικό οξύ δημιουργεί περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης για τα ιόντα  $Zn^{2+}$ , με αποτέλεσμα να προσροφούνται περισσότερα ιόντα. Επίσης φαίνεται πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο αρχικό υδατικό διάλυμα η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του ψευδαργύρου μειώνεται. Παρατηρείται αυτό το φαινόμενο γιατί όταν οι θέσεις προσρόφησης στην χαρτόμαζα πληρωθούν από τα ιόντα  $Zn^{2+}$ , η χαρτόμαζα δεν είναι σε θέση να προσροφήσει άλλα ιόντα, αφού έχει επέλθει ο κορεσμός της.

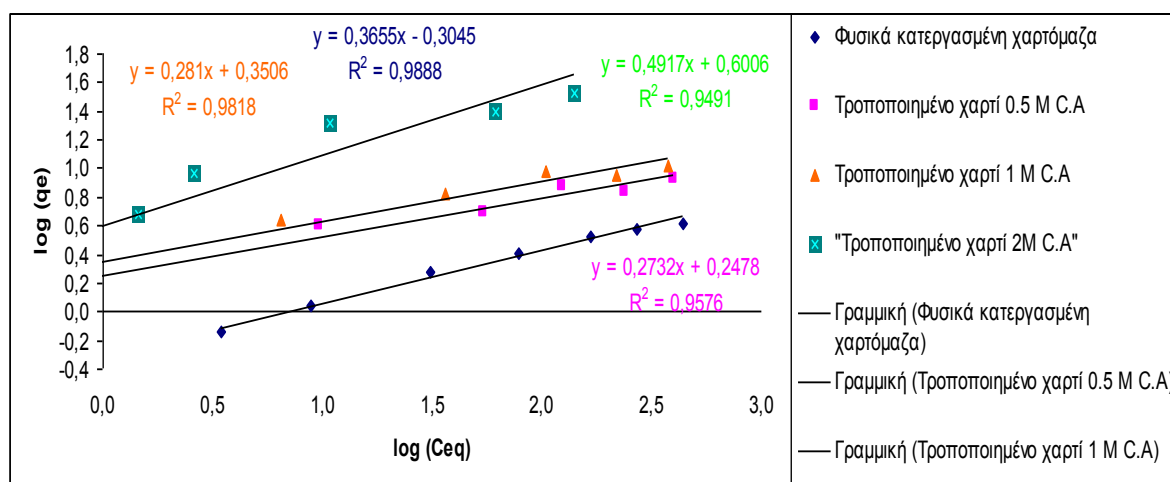
Τα πειραματικά αποτελέσματα εφαρμόστηκαν στα μοντέλα ισόθερων προσρόφησης Langmuir και Freundlich για τον υπολογισμό των σταθερών, και την εύρεση του μοντέλου που εκφράζει καλύτερα τις ισόθερες προσρόφησης.

### 6.6.1.1 Freundlich

Για να εφαρμοστεί η εξίσωση Freundlich σε γραφική παράσταση πρέπει να δοθεί σε γραμμικοποιημένη μορφή, η οποία είναι η εξής:

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

όπου:  $\alpha = \frac{1}{n_F}$  και  $\beta = \log K_F$



Διάγραμμα 6.25 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Freundlich

Πίνακας 6.16 Σταθερές μοντέλου Freundlich

Freundlich				
Ροφητικό Μέσο	a	b	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> (mg/g)(l/mg) <sup>1/n</sup>
Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	0,366	-0,305	2,736	0,496
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 0,5M CA	0,273	0,248	3,660	1,769
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 1M CA	0,281	0,351	3,559	2,242
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 2M CA	0,492	0,601	2,034	3,987

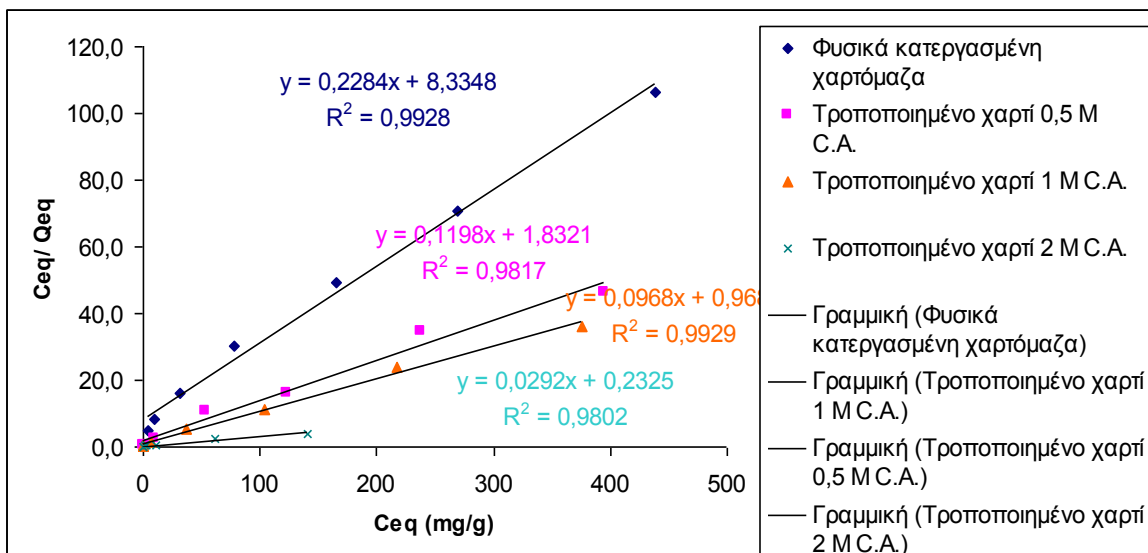
### 6.6.1.2 Langmuir

Σε γραμμική μορφή η εξίσωση Langmuir είναι η εξής:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq}$$

Από την παραπάνω εξίσωση με προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτει η γραφική παράσταση  $C_{eq}/q_{eq}$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας  $C_{eq}$  (mg/g). Από την κλίση υπολογίζεται η σταθερά  $q_m$ ,  $\alpha = \frac{1}{q_m}$ , ενώ από την

τεταγμένη προκύπτει η σταθερά  $K_L$ ,  $\beta = \frac{1}{K_L q_m}$ .



Διάγραμμα 6.26 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο Langmuir

Πίνακας 6.17 Σταθερές μοντέλου Langmuir

Langmuir					
Προσροφητικό Μέσο	a	b	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R_L$
Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	0,228	8,335	4,378	0,027	0,106 - 0,773
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 0,5M CA	0,120	1,832	8,347	0,065	0,047 - 0,588
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 1M CA	0,097	0,987	10,331	0,098	0,032 - 0,488
Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 2M CA	0,029	0,233	34,247	0,126	0,025 - 0,457

Πίνακας 6.18 Σύνοψη παραμέτρων Langmuir και Freundlich

Ισόθερμη εξίσωσης	Παράμετρος	Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα	Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 0,5M CA	Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 1M CA	Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 2M CA
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	4,38	8,35	10,33	34,25
	$K_L$ (l/mg)	0,027	0,065	0,098	0,126
	$R_L$	0,106 - 0,773	0,047 - 0,588	0,032 - 0,488	0,025 - 0,457
	$R^2$	0,993	0,982	0,993	0,980
Freundlich	$n_F$	2,736	3,660	3,559	2,034
	$K_F$ (mg/g)(l/mg) <sup>1/n</sup>	0,496	1,769	2,242	3,987
	$R^2$	0,989	0,958	0,982	0,949

Οι συντελεστές  $R^2$  των δύο μοντέλων Langmuir και Freundlich καθορίζουν σε ποιο από τα δύο μοντέλα προσαρμόζονται καλύτερα τα αποτελέσματα από τις ισόθερμες

προσρόφησης. Αν και στις δύο περιπτώσεις ο συντελεστής  $R^2$  πλησιάζει στην μονάδα, το μοντέλο Langmuir δίνει αποτελέσματα που τείνουν περισσότερο σε αυτή, άρα περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης του ψευδαργύρου και για τα τέσσερα είδη χαρτόμαζας.

Στον πίνακα 6.18 παρατηρείται πως ο συντελεστής  $R_L$  του μοντέλου Langmuir παίρνει τιμές της τάξεως 0-1 επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του  $n_F$  παίρνει τιμή μεγαλύτερη του 1 άρα η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Όπως φαίνεται η τιμή του  $n_F$  είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Επίσης από τον πίνακα 6.18 παρατηρείται πως ο η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ( $q_m$ ) είναι μεγαλύτερη, μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος τόσο μεγαλύτερο είναι και το  $q_m$ . Αυξημένη τιμή του  $q_m$  σημαίνει και μεγαλύτερη απόδοση του προσροφητή.

Ο συντελεστής  $K_L$  ο οποίος εκφράζει την συγγένεια μεταξύ του προσροφητή και των μεταλλικών ιόντων, είναι σταθερά του μοντέλου Langmuir. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.18 παρατηρείται πως το  $K_L$  αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του CA στην χημική κατεργασία της χαρτόμαζας, και έχει την μικρότερη τιμή για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Δηλαδή για την κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M η ισχύ του δεσμού προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  με την χαρτόμαζα και η ενέργεια προσρόφησης είναι η μεγαλύτερη, ενώ αντίθετα για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα είναι η μικρότερη.

Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονοστρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στην επιφάνεια της χαρτόμαζας και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων στην χαρτόμαζα, και ότι η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή [51].

## **7 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑ**

Ο μηχανισμός της προσρόφησης των ιόντων μετάλλου μπορεί να ακολουθηθεί και από τον μηχανισμό της εκρόφησης τους. Δεδομένου ότι η προσρόφηση των ιόντων του  $Zn^{2+}$  γίνεται με φυσική προσρόφηση, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται από αντιστερνιμότητα, και επομένως μπορεί να γίνει εκρόφηση των ιόντων από την χαρτόμαζα. Η δυνατότητα αναγέννησης της χαρτόμαζας αυξάνει την οικονομική βιωσιμότητα του υλικού ενώ παράλληλα συνδέεται και με περιβαλλοντικά οφέλη οδηγώντας σε ανάκτηση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί [21].

Στο πρώτο μέρος αυτής της ενότητας διερευνήθηκε ποιο μέσο είναι καταλληλότερο για την εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου από την κατεργασμένη χαρτόμαζα. Το μέσο που θα χρησιμοποιηθεί για την εκρόφηση περιείχε ιόντα στα οποία ο προσροφητής εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η αντικατάσταση των βαρέων μετάλλων με αυτά. Επίσης μελετήθηκε και για πόσους διαδοχικούς κύκλους ρόφησης-εκρόφησης μπορεί ένα εκροφητικό μέσο να απομακρύνει τα ιόντα του ψευδαργύρου έτσι ώστε να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες στις οποίες μπορεί να λειτουργήσει το εκροφητικό μέσο. Για την διεργασία της εκρόφησης, η μάζα του χαρτιού διατηρήθηκε ίδια αφού όσο χαρτί προστέθηκε στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για να προσροφήσει τον ψευδάργυρο, το ίδιο χαρτί χρησιμοποιήθηκε και για την εκρόφηση του. Το pH καθορίστηκε ανάλογα από το μέσο εκρόφησης κάθε φορά, και ο χρόνος επαφής του εκροφητικού μέσου με την χαρτόμαζα στο υδατόλουτρο, επιλέχθηκε να είναι 1 ώρα. Η διαδικασία της προσρόφησης έγινε με την διαδικασία που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,2.

### **7.1 Επιλογή Μέσου Εκρόφησης**

Για την επιλογή του μέσου εκρόφησης εξετάστηκε η απόδοση πέντε διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων ( $HCl$  0.1M,  $HCl$  0.5M,  $HCl$  1M,  $HNO_3$  0.1M,  $HNO_3$  0.5M,  $HNO_3$  1M,  $NaCl$  0.1M,  $NaCl$  0.5M,  $NaCl$  1M,  $KCl$  0.1M,  $KCl$  0.5M,  $KCl$  1M, Citric acid 0.1M, Citric acid 0.5M & Citric acid 1M). Η διαδικασία προσρόφησης και εκρόφησης  $Zn^{2+}$  από δευτερογενής μηχανική χαρτόμαζα έγινε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στόχος ήταν η εύρεση του βέλτιστου διαλύματος εκρόφησης που θα εφαρμοστεί στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης της χαρτόμαζας.

Χρησιμοποιήθηκε εμπλουτισμένο υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού αρχικής συγκέντρωσης 100mg/l  $Zn^{2+}$  και φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$  στην χαρτόμαζα. Στη συνέχεια για να γίνει η εκρόφηση των ιόντων η χαρτόμαζα που έμεινε στην μεμβράνη μετά το τέλος της διήθησης, ξεπλύθηκε με υπερκάθαρο νερό ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα Zn που δεν είχαν δεσμευτεί στο χαρτί με χημικούς δεσμούς, συλλέχθηκε και τοποθετήθηκε σε νέο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου στον οποίο προστέθηκε το αντίστοιχο εκροφητικό μέσο όγκου 100ml. Το δοχείο τοποθετήθηκε στο υδατόλουτρο



υπό κίνηση και αναδεύτηκαν υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (25°C) και ταχύτητας (170rpm) για 1 ώρα. Με το πέρας της μίας ώρα τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), και το διήθημα αναλύθηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Οι υπολογισμοί για την ποσοστιαία συνολική προσρόφηση και εκρόφηση, και την προσροφητική και εκροφητική ικανότητα έγιναν με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100\% \quad 7.1$$

$$E\% = \frac{C'_e}{C_0 - C_e} 100\% \quad 7.2$$

$$q_A = \frac{(C_0 - C_e)V_P}{m} \quad 7.3$$

$$q_d = \frac{C_e V_{εκρ}}{m} \quad 7.4$$

Όπου:

R%: Ποσοστιαία Συνολική απομάκρυνση ιόντων  $Zn^{2+}$

E%: Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση ιόντων  $Zn^{2+}$

$q_A$ : Προσροφητική Ικανότητα ως προς  $Zn^{2+}$

$q_d$ : Εκροφητική Ικανότητα ως προς  $Zn^{2+}$

$C_0$ : Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος που περιέχει τα ιόντα  $Zn^{2+}$

$C_e$ : Η συγκέντρωση ιόντων  $Zn^{2+}$  στην υγρή φάση στην προσρόφηση

$C'_e$ : Η συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  στο μέσο εκρόφησης

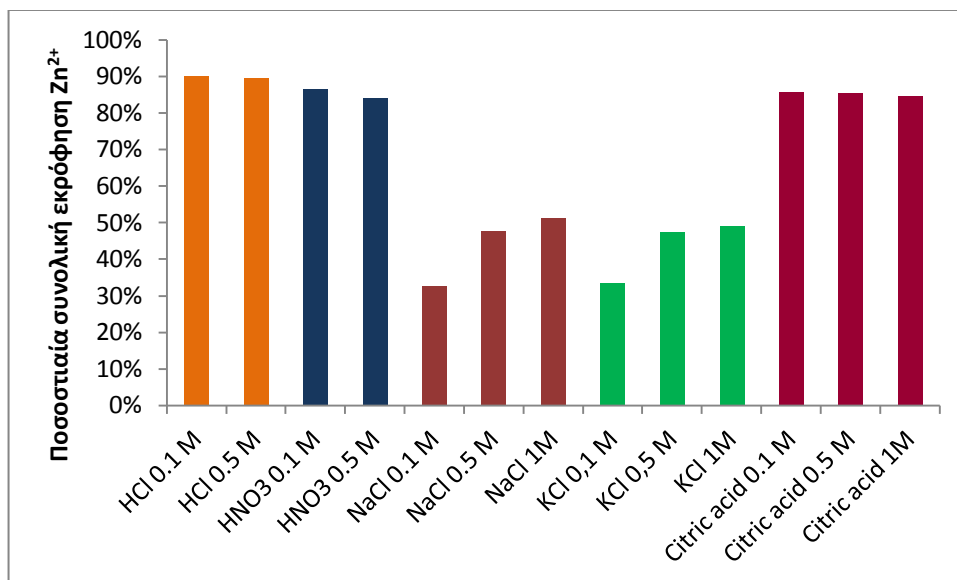
$V_p$ : Όγκος συστήματος ρόφησης

$V_{εκρ}$ : Όγκος συστήματος εκρόφησης

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1 . Στο διάγραμμα 7.1 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των όντων  $Zn^{2+}$  για κάθε εκροφητικό μέσο.

Πίνακας 7.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τα διαφορετικά εκροφητικά μέσα

Μέσα Εκρόφησης	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Εκροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Προσρόφηση Zn <sup>2+</sup>	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση Zn <sup>2+</sup>
HCl 0.1 M	3,26	2,93	34%	90%
HCl 0.5 M	3,07	2,75	32%	89%
HNO <sub>3</sub> 0.1 M	2,97	2,57	31%	86%
HNO <sub>3</sub> 0.5 M	2,90	2,43	31%	90%
NaCl 0.1 M	3,07	0,99	32%	33%
NaCl 0.5 M	3,07	1,46	32%	47%
NaCl 1M	3,22	1,65	34%	51%
KCl 0,1 M	3,37	1,12	35%	33%
KCl 0,5 M	3,24	1,53	34%	47%
KCl 1M	3,33	1,63	35%	49%
Citric acid 0.1 M	2,22	1,97	26%	86%
Citric acid 0.5 M	2,27	1,94	26%	85%
Citric acid 1M	2,34	1,98	27%	84%



Διάγραμμα 7.1 Ποσοστιαία συνολική εκρόφηση για τα διαφορετικά προσροφητικά μέσα

Από τον πίνακα 7.1 και το διάγραμμα 7.1 παρατηρείται πως γενικά τα οξέα ως εκροφητικά μέσα λειτουργούν καλύτερα σε σχέση με τα άλατα. Μεταξύ των οξέων μεγαλύτερη απόδοση έχουν τα ισχυρά οξέα, δηλαδή το υδροχλωρικό οξύ, το νιτρικό οξύ και το κιτρικό οξύ. Η μεγάλη απόδοση των οξέων οφείλεται στο χαμηλό pH που ευνοεί την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων αφού τα υδρογονοκατιόντα δρουν ανταγωνιστικά και μπορούν να αντικαταστήσουν τα ιόντα ψευδαργύρου από την χαρτόμαζα [9,21].

Στην περίπτωση του υδροχλωρικού οξέος (HCl), του νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>), και του κιτρικού οξέος (CA), παρατηρείται πως με αύξηση της συγκέντρωσης τους υπάρχει πολύ μικρή μείωση της απόδοσης της εκρόφησης, άρα η συγκέντρωση 0,1M των οξέων δίνει τη μέγιστη τιμή της απόδοσης της εκρόφησης.

Από τα τρία διαλύματα των οξέων που είχαν την καλύτερη απόδοση εκρόφησης, ως εκροφητικό μέσο για τους 10 κύκλους ρόφησης-εκρόφησης επιλέχτηκε το HCl 0.1M και το CA 0.1M για οικονομικού σκοπούς αφού, η εκρόφηση για συγκεντρώσεις 0,1M και 0,5M των οξέων, είναι παραπλήσια.

## 7.2 Εύρεση Βέλτιστου Όγκου Εκρόφησης

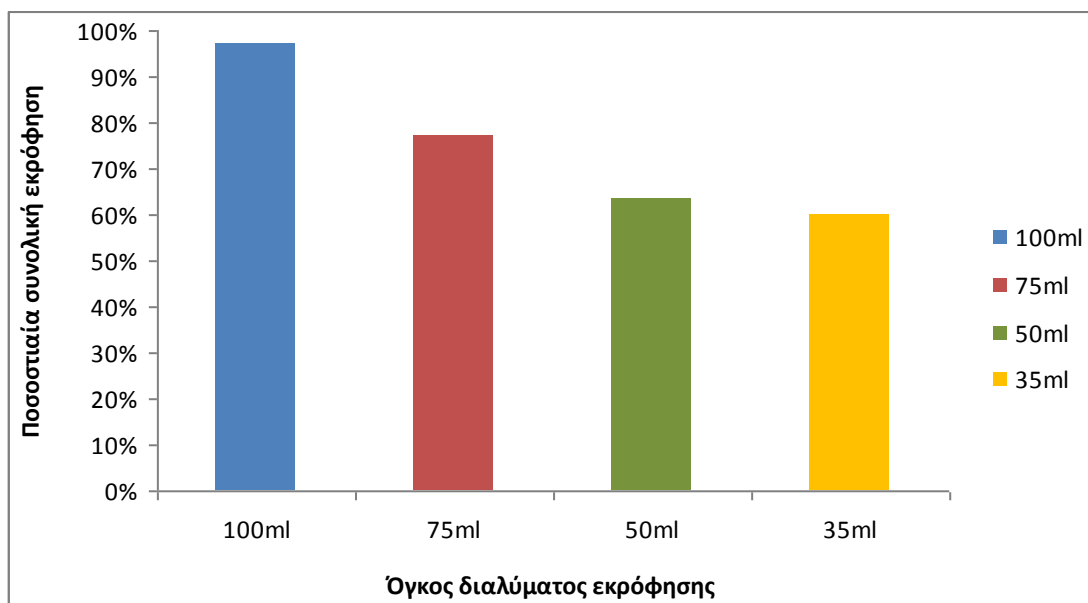
Για τον υπολογισμό του βέλτιστου όγκου εκρόφησης χρησιμοποιείται το εκροφητικό μέσο HCl 0.1M το οποίο επιλέχτηκε λόγω της υψηλής εκροφητικής ικανότητας που προσδίδει στην χαρτόμαζα, όπως αποδείχτηκε και στην ενότητα 7.1.

Εκτελέστηκε η διαδικασία της προσρόφησης με αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 100mg/l Zn<sup>2+</sup> και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,2. Σε τέσσερις νέους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου τοποθετήθηκαν οι χαρτόμαζες μάζας 1g που προήλθαν από την προηγούμενη διαδικασία της προσρόφησης. Στους αντιδραστήρες προστέθηκε διάλυμα HCl 0.1M, όγκων 100ml, 75ml, 50ml και 35ml, αντίστοιχα στο κάθε δοχείο. Μετρήθηκε το pH σε κάθε ένα απ' αυτά και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο υπό κίνηση και αναδεύτηκαν υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (25°C) και ταχύτητας (170rpm) για 1h. Μετά το τέλος της ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm). Τα διηθήματα μετά από αραίωση με υπερκάθαρο νερό, μετρήθηκαν με τη μέθοδο Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για να υπολογιστούν τα ιόντα Zn<sup>2+</sup> που εκροφήθηκαν. Οι υπολογισμοί για την ποσοστιαία συνολική εκρόφηση έγιναν με την εξίσωση 7.2.

Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2 και στο διάγραμμα 7.2 παρίσταται η ποσοστιαία συνολική εκρόφηση Zn<sup>2+</sup> για τους τέσσερις όγκους.

Πίνακας 7.2 Πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικούς όγκους του εκροφητικού μέσου HCl 0.1M

Όγκος Εκρόφησης (ml)	Αρχική Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> στην υγρή φάση Προσρόφησης (mg/g)	Συγκέντρωση Zn <sup>2+</sup> στην υγρή φάση Εκρόφησης (mg/g)	Αναγωγή συγκέντρωσης εκρόφησης στα 100ml (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Εκρόφηση Zn <sup>2+</sup>
100	107,18	94,64	18,21	19,51	97%
75	107,18	93,30	25,32	27,14	77%
50	107,18	86,22	27,62	29,60	63%
35	107,18	91,38	31,42	33,68	60%



**Διάγραμμα 7.2 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  για διαφορετικούς όγκους του εκροφητικού μέσου HCl 0.1M**

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.2 παρατηρείται πως με την αύξηση του όγκου του εκροφητικού μέσου αυξάνεται και η ποσοστιαία συνολική εκρόφιση των ιόντων του ψευδαργύρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση του όγκου του οξέος, αυξάνεται και ο αριθμός των υδρογονοκατιόντων ( $H^+$ ), με αποτέλεσμα μεγαλύτερος αριθμός τους να ανταγωνίζεται να ιόντα του μετάλλου που είναι προσροφημένα στην χαρτόμαζα. Τα υδρογονοκατιόντα εκτοπίζουν τα ιόντα  $Zn^{2+}$  από τις ενεργές θέσεις για να προσροφηθούν αυτά.

Λόγω των πολύ καλών αποτελεσμάτων για 100ml όγκο εκρόφισης HCl 0.1M, επιλέγεται αυτός ο όγκος για του δέκα διαδοχικούς κύκλους ρόφησης-εκρόφισης.

### **7.3 Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζας**

Για την μελέτη της αναγέννησης της χαρτόμαζας έγιναν δέκα διαδοχικοί κύκλοι προσρόφησης / εκρόφισης του ψευδαργύρου έτσι ώστε να αξιολογηθεί η απόδοση του προσροφητικού μέσου και να βρεθεί μέχρι πιο κύκλο μπορεί να διατηρήσει τις προσροφητικές του ικανότητες. Η απόδοση της αναγέννησης υποδηλώνει το βαθμό της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας και παρέχει πληροφορίες για το μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων στο μέσο προσρόφησης. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν HCl 0.1M και CA 0.1M. Τα διαλύματα του HCl 0.1M και CA 0.1M επιλέχθηκαν για τα πειράματα των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης λόγω του ότι επιτυγχάνουν την υψηλότερη ποσοστιαία εκρόφιση του ψευδαργύρου σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ενότητας 7.1.

Αρχικά έγινε προσρόφιση των ιόντων  $Zn^{2+}$  από διάλυμα συγκέντρωσης 20mg/l στην φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Στη συνέχεια οι χαρτόμαζες συλλέχθηκαν και τοποθετήθηκαν σε δύο νέους αντιδραστήρες, όπου στον ένα προστέθηκε διάλυμα HCl 0.1M όγκου 100ml και στον δεύτερο διάλυμα CA 0.1M ίσου όγκου και ακολουθήθηκε

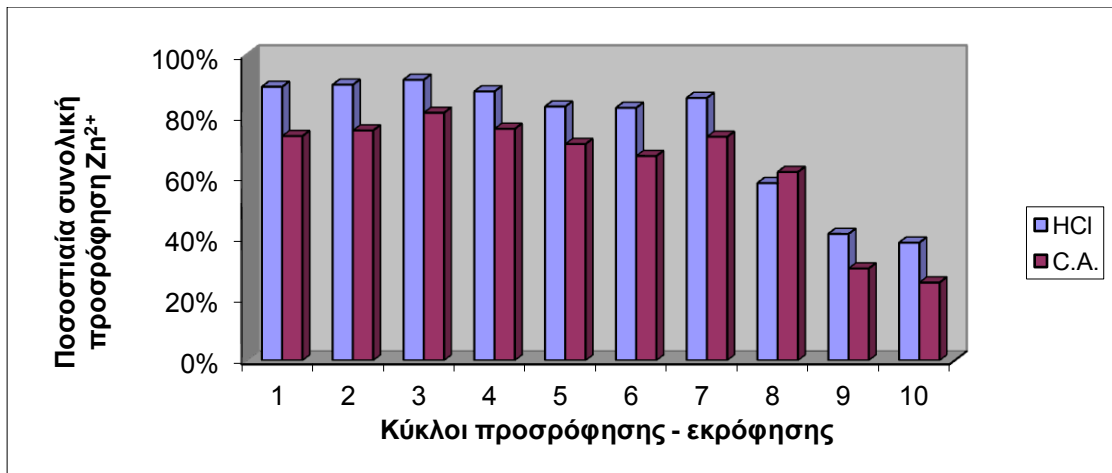
η πειραματική διαδικασία της εκρόφησης. Η διαδικασία αυτή έγινε για δέκα κύκλους προσρόφησης / εκρόφησης για την ίδια χαρτόμαζα. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στους πίνακες 7.3-7.4:

**Πίνακας 7.3 Πειραματικά αποτελέσματα κύκλων με εκροφητικό μέσο το HCL 0.1M**

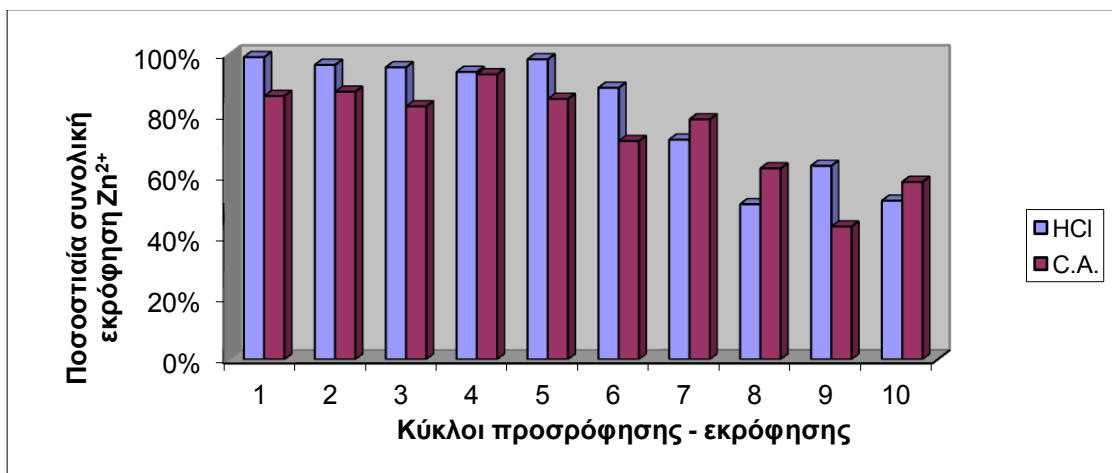
Κύκλοι	Συγκεντρώσεις διηθημάτων - ρόφησης (mg/l)	Συγκεντρώσεις διηθημάτων - εκρόφησης (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Εκροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>	Ποσοστιαία εκρόφηση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
1	2,56	21,52	2,17	2,15	89%	99%
2	2,40	21,13	2,19	2,11	90%	97%
3	2,01	21,32	2,23	2,13	92%	96%
4	2,93	20,12	2,13	2,01	88%	94%
5	3,75	18,01	1,83	1,80	83%	98%
6	3,85	16,21	1,82	1,62	83%	89%
7	3,51	15,29	2,12	1,53	86%	72%
8	10,40	7,30	1,43	0,73	58%	51%
9	14,51	6,49	1,02	0,65	41%	63%
10	15,22	4,95	0,95	0,50	38%	52%

**Πίνακας 7.4 Πειραματικά αποτελέσματα κύκλων με εκροφητικό μέσο το CA 0.1M**

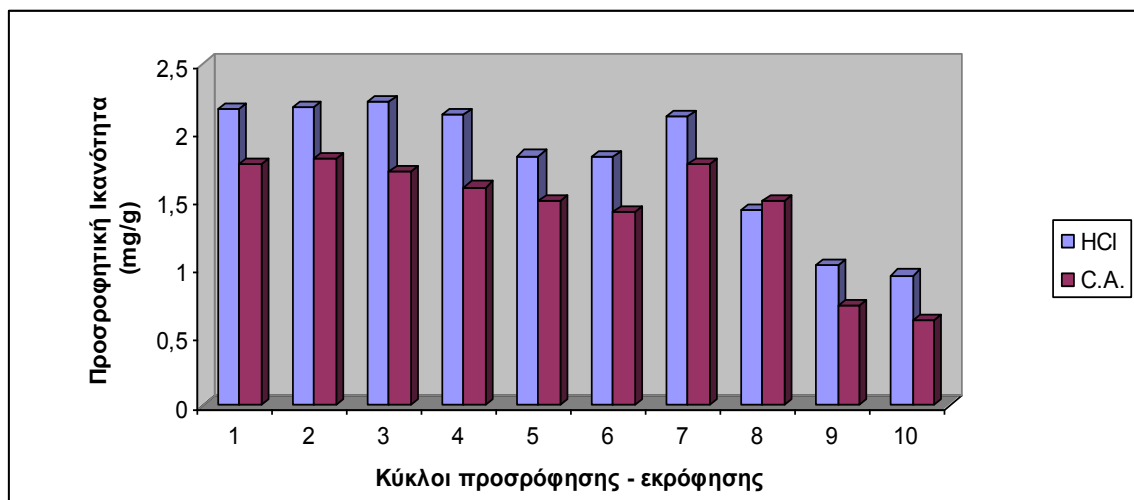
Κύκλοι	Συγκεντρώσεις διηθημάτων - ρόφησης (mg/l)	Συγκεντρώσεις διηθημάτων - εκρόφησης (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Εκροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>	Ποσοστιαία εκρόφηση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
1	6,43	15,25	1,77	1,53	73%	86%
2	5,98	15,89	1,81	1,59	75%	88%
3	4,04	14,22	1,71	1,42	81%	83%
4	5,15	14,98	1,60	1,49	76%	93%
5	6,19	12,79	1,50	1,28	71%	85%
6	7,03	10,13	1,41	1,01	67%	72%
7	6,54	13,96	1,77	1,39	73%	79%
8	9,32	9,36	1,49	0,94	62%	63%
9	16,98	3,18	0,73	0,32	30%	44%
10	18,10	3,59	0,61	0,36	25%	58%



Διάγραμμα 7.3 Ποσοστιαία συνολική προσρόφηση για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M



Διάγραμμα 7.4 Ποσοστιαία συνολική εκρόφηση για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M



Διάγραμμα 7.5 Προσοφητική ικανότητα για δέκα κύκλους με εκροφητικά μέσα HCl 0.1M και CA 0.1M

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 7.3 και 7.4 και τα διαγράμματα 7.3-7.5, παρατηρείται πως η προσρόφηση και η εκρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου είναι ικανοποιητική μέχρι και τον έβδομο κύκλο, από τον όγδοο κύκλο και έπειτα η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση και εκρόφηση μειώνεται, όπως επίσης μειώνεται και η προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού μέσου. Η μείωση όμως της απόδοσης της χαρτόμαζας ξεκινά από τον πέμπτο κύκλο με μικρό ρυθμό. Η μείωση του βαθμού αναγέννησης της χαρτόμαζας οφείλεται στο γεγονός ότι η χαρτόμαζα έχει επιβαρυνθεί αρκετά από τα ιόντα  $Zn^{2+}$  με αποτέλεσμα να αλλοιωθεί η δομή της και να μειωθεί η προσροφητική της ικανότητα.

Επίσης από τα αποτελέσματα φαίνεται πως με την χρήση του HCl 0.1M ως εκροφητικό μέσο, τα αποτελέσματα ως προς την ικανότητα αναγέννησης της χαρτόμαζας είναι ελαφρώς καλύτερα (κυρίως μέχρι τον 6-7 κύκλο) σε σχέση με τη χρήση του CA 0.1M ως εκροφητικό μέσο.

Συμπερασματικά, το HCl 0.1M θεωρείται το καλύτερο εκροφητικό μέσο για 7 κύκλους προσρόφησης / εκρόφησης με καλά αποτελέσματα απόδοσης της ποσοστιαίας συνολικής προσρόφησης και εκρόφησης, και η απόδοση της χαρτόμαζας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μέχρι και τον 7<sup>ο</sup> κύκλο.

## 8 ΠΟΛΥΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στα πολυστοιχειακά διαλύματα η σειρά προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στο προσροφητικό μέσο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Η μελέτη της απόδοσης της χαρτόμαζας ως μέσο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων σε πολυστοιχειακά διαλύματα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε περιβάλλον υγρών βιομηχανικών αποβλήτων συνυπάρχουν ανταγωνιστικά μέταλλα που επηρεάζουν τη συνολική διεργασία της προσρόφησης. Ο βαθμός επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του μετάλλου, του προσροφητή και της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Στα πειράματα της πολυστοιχειακής ανάλυσης που ακολουθούν, τα βαρέα μέταλλα που μελετώνται είναι ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο. Η σύγκριση των τριών αυτών μετάλλων γίνεται με διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων τους για κάθε πολυστοιχειακό διάλυμα.

### 8.1 Πολυστοιχειακά διαλύματα ίσων αρχικών συγκεντρώσεων

Παρασκευάστηκαν πολυστοιχειακά διαλύματα τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων για τα τρία μέταλλα (Pb, Zn, Ni). Σε τέσσερις φιάλες προστέθηκαν ίσες συγκεντρώσεις μολύβδου, ψευδαργύρου και νικελίου. Στην πρώτη φιάλη οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ήταν 20mg/l για το κάθε μέταλλο, στη δεύτερη 50mg/l, στην τρίτη 100mg/l και στην τέταρτη 200mg/l. Το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 1M. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δοχεία διαλείποντος έργου, όπου στο πρώτο προστέθηκαν 100ml πολυστοιχειακού διαλύματος συγκέντρωσης 20mg/l και 1gr φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζας, στο δεύτερο 100 ml από τη φιάλη με συγκέντρωση 50mg/l και 1gr χαρτόμαζας και αντίστοιχα στα άλλα δύο δοχεία προστέθηκαν τα πολυστοιχειακά διαλύματα με συγκεντρώσεις 100mg/l και 200mg/l και 1gr χαρτόμαζας στο κάθε ένα. Η ίδια διαδικασία με ακόμα τέσσερις φιάλες έγινε και για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία της μονοστοιχειακής ανάλυσης που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,2.

Τα πειραματικά αποτελέσματα και οι υπολογισμοί της προσροφητικής ικανότητας και της ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης για τα τρία μέταλλα (Pb, Zn, Ni) με φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα παρουσιάζονται στον πίνακα 8.1. Η προσροφητική ικανότητα και ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των μετάλλων συνάρτηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων παρουσιάζεται στα διαγράμματα 8.1 και 8.2.

Αντίστοιχα οι ίδιοι υπολογισμοί έγιναν και για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 1M στον πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος, και στα διαγράμματα 8.3 και 8.4 η προσροφητική ικανότητα και ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των μετάλλων συνάρτηση των αρχικών θεωρητικών συγκεντρώσεων των μετάλλων αντίστοιχα.

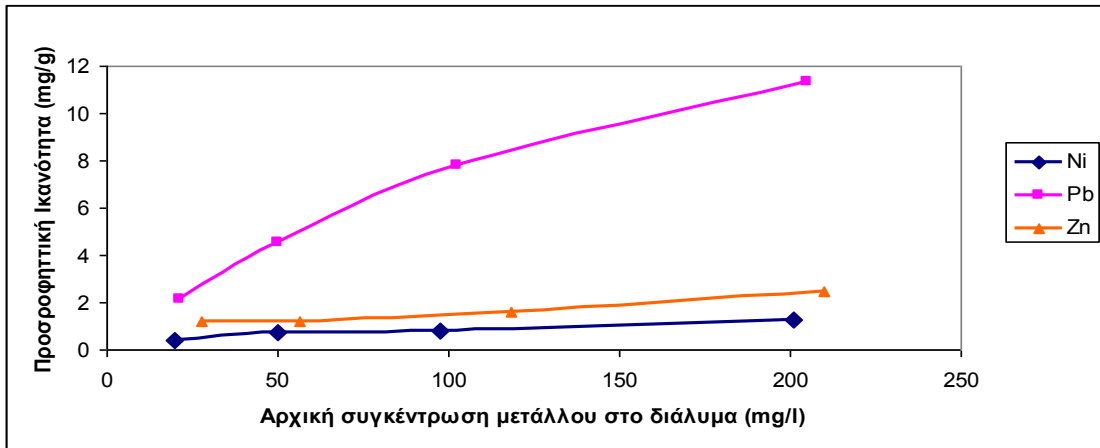


Πίνακας 8.1 Πειραματικά αποτελέσματα για τη πολυστοιχειακή ανάλυση με προσροφητικό μέσο φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα

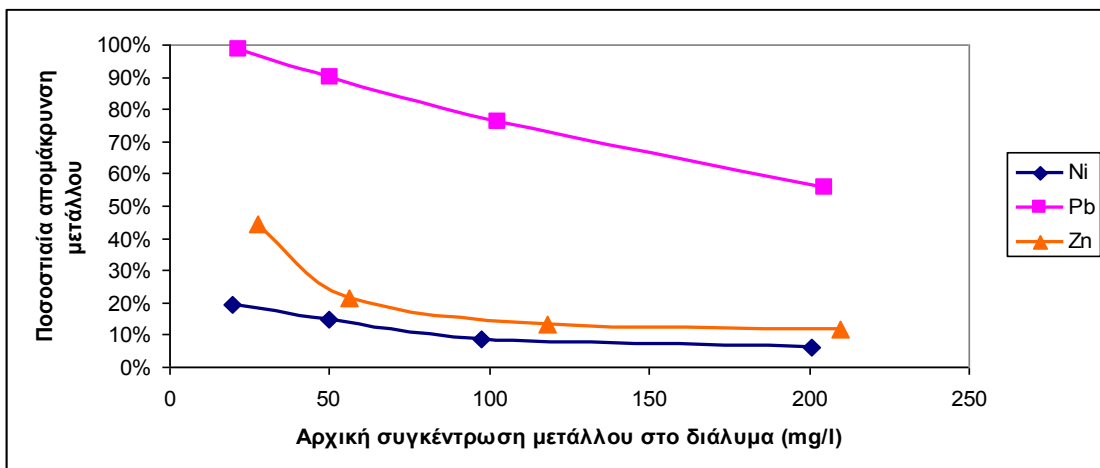
<i>Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα</i>									
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση μετάλλου (mg/l)	Συγκέντρωση ιόντων Ni <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Απομάκρυνση ιόντων Ni <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Pb <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Zn <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
20	15,79	0,38	19%	0,32	2,12	99%	15,37	1,22	44%
50	42,67	0,74	15%	5,10	4,51	90%	44,09	1,21	22%
100	89,30	0,82	8%	24,70	7,79	76%	102,40	1,59	13%
200	188,40	1,26	6%	91,40	11,36	55%	208,80	3,37	14%

Πίνακας 8.2 Πειραματικά αποτελέσματα για τη πολυστοιχειακή ανάλυση με προσροφητικό μέσο χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με C.A. 1M

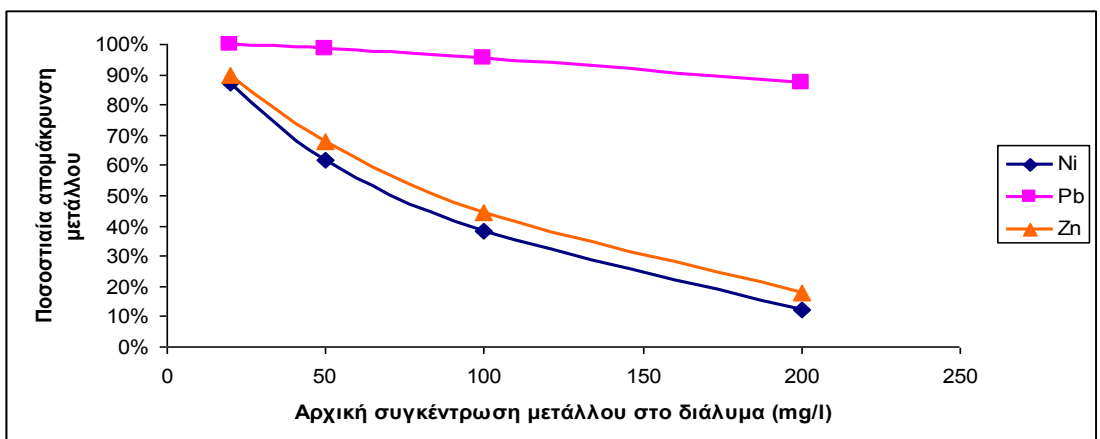
<i>Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M</i>									
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση μετάλλου (mg/l)	Συγκέντρωση ιόντων Ni <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Pb <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Zn <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
20	2,50	1,71	87%	0,04	2,15	100%	2,85	2,47	90%
50	19,05	3,10	62%	0,67	4,95	99%	18,07	3,81	68%
100	60,37	3,72	38%	4,82	9,78	95%	72,58	4,58	39%
200	176,35	2,47	12%	26,30	17,87	87%	197,00	4,55	19%



Διάγραμμα 8.1 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων (Ni, Pb, Zn) για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα



Διάγραμμα 8.2 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Pb, Zn) για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα



Διάγραμμα 8.3 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων (Ni, Pb, Zn)

Από τα διαγράμματα που απεικονίζουν την προσροφητική ικανότητα συνάρτηση των αρχικών συγκεντρώσεων 8.1 και 8.3 παρατηρείται πως τα ιόντα του μολύβδου καταλαμβάνουν περισσότερες ενεργές θέσεις στην χαρτόμαζα σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα, και ο ψευδάργυρος προσροφάτε ελαφρώς καλύτερα σε σχέση με το νικέλιο, κατά συνέπεια και η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση των μετάλλων ακολουθεί αυτή τη σειρά  $Pb > Zn > Ni$ . Η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας για τον μόλυβδο σε σχέση με τον ψευδάργυρο είναι από 42% έως 80% μεγαλύτερη, σε σχέση με το νικέλιο είναι από 82% έως 89%, και η προσροφητική ικανότητα για τον ψευδάργυρο έναντι του νικελίου είναι από 39% έως 69% μεγαλύτερη για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα πολυστοιχειακά διαλύματα. Η δυνατότητα προσρόφησης του μετάλλου στο προσροφητικό μέσο οφείλεται στις ιδιότητες του μετάλλου. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι η δυνατότητα πόλωσης (polarizability), το δυναμικό ιονισμού (ionization potential-πυκνότητα φορτίου), η ηλεκτραρνητικότητα (electronegativity), η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity), η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, η ενθαλπία ενυδάτωσης (enthalpy), η εντροπία ενυδάτωσης (entropy of hydration), οι σταθερές υδρόλυσης (hydrolysis constants), η ιοντική ακτίνα και η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Τα ενυδατωμένα ιόντα αναλόγως του μεγέθους προσροφώνται εύκολα ή δύσκολα στον προσροφητή. Όσο μεγαλώνει το μέγεθος του ιόντος ανάλογα με τα μόρια νερού που έχει γύρω του τόσο πιο αργά κινείται, άρα όσο μικρότερη είναι η ακτίνα ενυδάτωσης τόσο πιο εύκολα προσροφάτε το ιόν στο προσροφητικό μέσο. Παρόλα αυτά ο ψευδάργυρος αν και έχει μεγαλύτερη ακτίνα ενυδάτωσης προσροφάται καλύτερα σε σχέση με το νικέλιο, και ο μόλυβδος καλύτερα από τον ψευδάργυρο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μεγάλη ακτίνα του ψευδαργύρου προκαλεί ταχύτερο κορεσμό των θέσεων, και αυτή η θεωρία επιβεβαιώνεται και από τους McBride (1994) και Serrano et al. (2005). Οι ιδιότητες του μολύβδου του ψευδαργύρου και του νικελίου παρουσιάζονται στον πίνακα 8.3: [21,52,53,54]

Πίνακας 8.3: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων

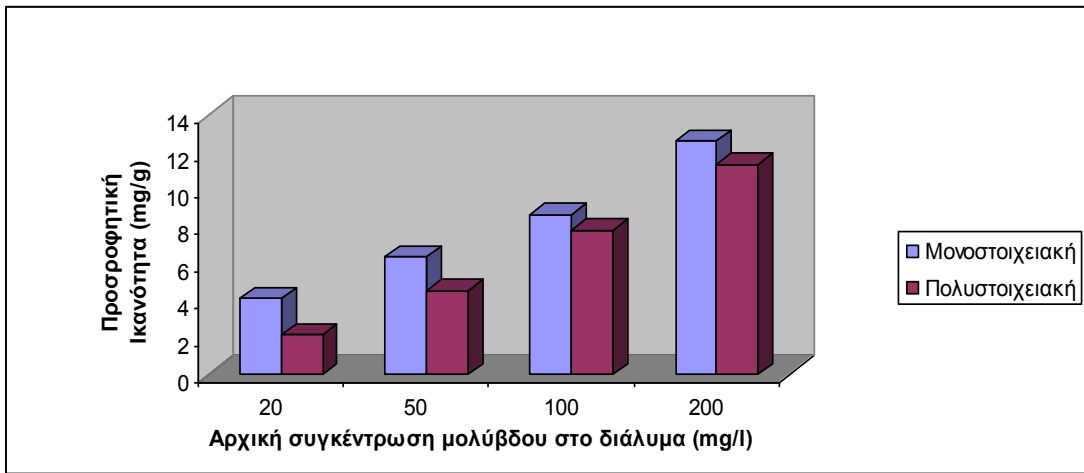
Ιόν	Ιοντική ακτίνα	Ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα	Δυναμικό ιονισμού	Ενθαλπία ενυδάτωσης (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης	Ηλεκτραρνητικότητα
<b>Pb</b> <sup>2+</sup>	1.32	4.01	1.65	-432	-354	2.33
<b>Zn</b> <sup>2+</sup>	0.74	4.30	2.70	-494.8	-484.6	1.65
<b>Ni</b> <sup>2+</sup>	0.69	4.04	3.17	-509.7	-494.2	1.91

Ο βαθμός ιονισμού αποτελεί μέτρο της ικανότητας των ιόντων να δεσμεύονται στον προσροφητή μέσω ηλεκτροστατικών δεσμών, πράγμα που επαληθεύεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα. Επίσης η ηλεκτραρνητικότητα δείχνει την τάση του ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια. Τα ιόντα με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα δεσμεύονται με ισχυρότερους δεσμούς στην επιφάνεια του προσροφητή. Η ηλεκτροαρνητικότητα και η ιοντική ακτίνα είναι μεγαλύτερα για τον μόλυβδο, μετά για τον ψευδάργυρο και τέλος για το νικέλιο, με αποτέλεσμα ο μόλυβδος να προσροφάτε καλύτερα στη χαρτόμαζα, ακολούθως ο ψευδάργυρος και μετά το νικέλιο. Το ιόν με τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης μπορεί να απελευθερωθεί πιο εύκολα και πιο γρήγορα από τα μόρια νερού που το περιβάλλουν. Είναι γεγονός, ότι οι διαστάσεις των ενυδατωμένων ιόντων και η ενέργεια ενυδάτωσής τους δίνουν ένδειξη της εκλεκτικότητας των προσροφητών για αυτά. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απόλυτο καθώς συνυπάρχουν παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εκλεκτικότητα του προσροφητή. Η γεωμετρία (προσανατολισμός ιόντων) για παράδειγμα των ιόντων και το πώς μεταβάλλουν τη διάταξή τους καθώς εισέρχονται στους πόρους του προσροφητή αποτελεί μία από τις παραμέτρους αυτές [21,52,53,54].

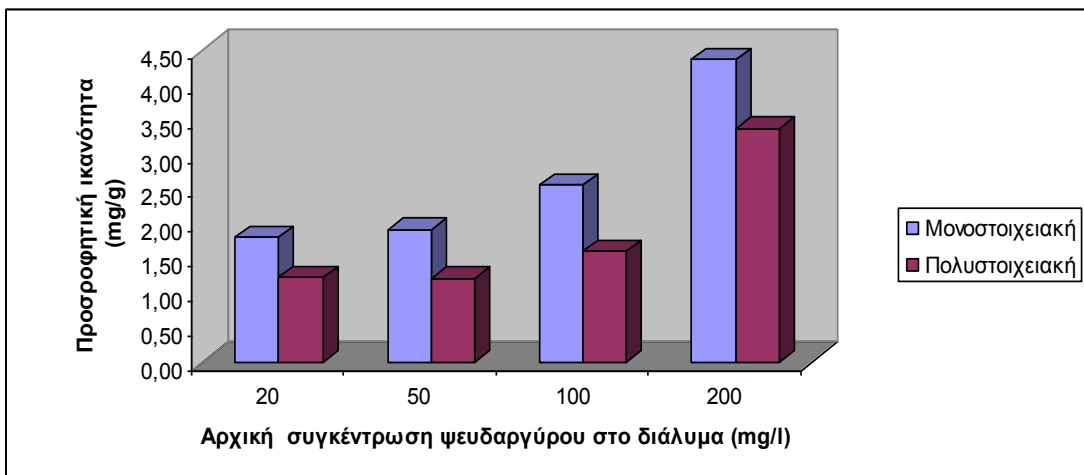
Στους πίνακες που ακολουθούν συναθροίζονται τα αποτελέσματα της προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας για τα μέταλλα (Pb, Zn, Ni) στα πολυστοιχειακά διαλύματα που είχαν συγκεντρώσεις 20mg/l , 50mg/l, 100mg/l, 200mg/l, όπως επίσης και η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας για μονοστοιχειακά διαλύματα των ιδίων μετάλλων και ίσων αρχικών συγκεντρώσεων. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για μονοστοιχειακή και πολυστοιχειακή προσρόφιση γίνεται στα διαγράμματα 8.5-8.7:

**Πίνακας 8.4 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για μονοστοιχειακή και πολυστοιχειακή ανάλυση**

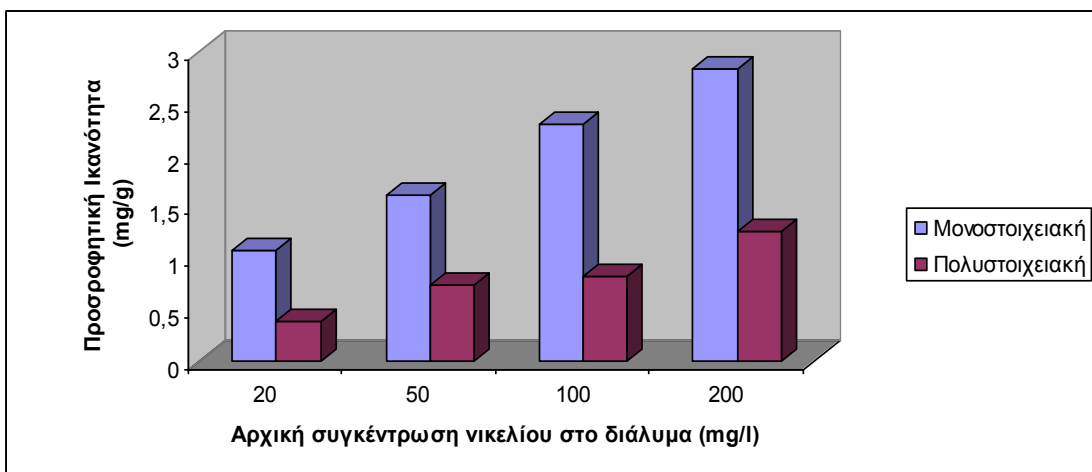
Θεωρητική συγκέντρωση (mg/l)	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)					
	Μονοστοιχειακή Ανάλυση			Πολυστοιχειακή Ανάλυση		
	Μόλυβδος	Ψευδάργυρος	Νικέλιο	Μόλυβδος	Ψευδάργυρος	Νικέλιο
<b>20</b>	4,13	1,80	1,07	2,12	1,22	0,38
<b>50</b>	6,35	1,91	1,61	4,51	1,21	0,74
<b>100</b>	8,64	2,55	2,29	7,79	1,59	0,82
<b>200</b>	12,62	4,36	2,83	11,36	3,37	1,26



Διάγραμμα 8.4 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για το μόλυβδο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα



Διάγραμμα 8.5 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για τον ψευδάργυρο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα

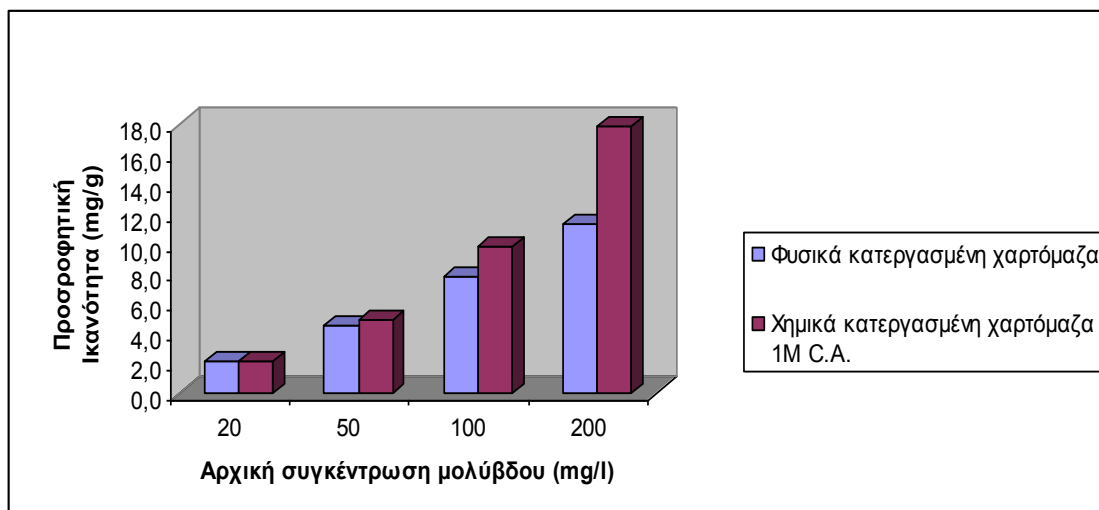


Διάγραμμα 8.6 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας για το νικέλιο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα

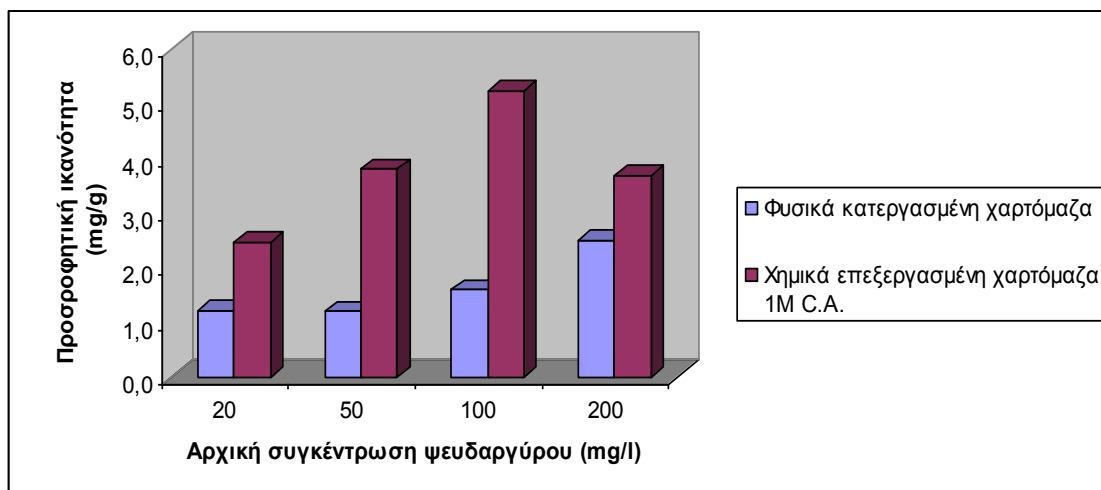
Από τα διαγράμματα 8.5-8.7 παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη για τα μονοστοιχειακά διαλύματα σε σχέση με τα πολυστοιχειακά και για τα τρία μέταλλα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα πολυστοιχειακά διαλύματα, τα διαφορετικά μεταλλοκατιόντα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα συνήθως μειώνει την απόδοση του προσροφητή για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου συγκριτικά με αυτή που θα προέκυπτε για τη δέσμευση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά σε μονοσυστατικά μεταλλικά διαλύματα. Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης του προσροφητή για συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν εξαρτάται από τη συγγένεια και την εκλεκτικότητα του προσροφητή για το ιόν σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά ιόντα, καθώς και από τις ιοντικές ιδιότητες και τη συγκέντρωση του κάθε ιόντος. Παρότι, η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων μπορεί να υφίσταται μείωση στα πολυσυστατικά διαλύματα σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα, ωστόσο η σειρά προσρόφησης παραμένει ίδια.

#### 8.1.1 Σύγκριση πολυστοιχειακής ανάλυσης για φυσικά και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζα με 1M κιτρικό οξύ

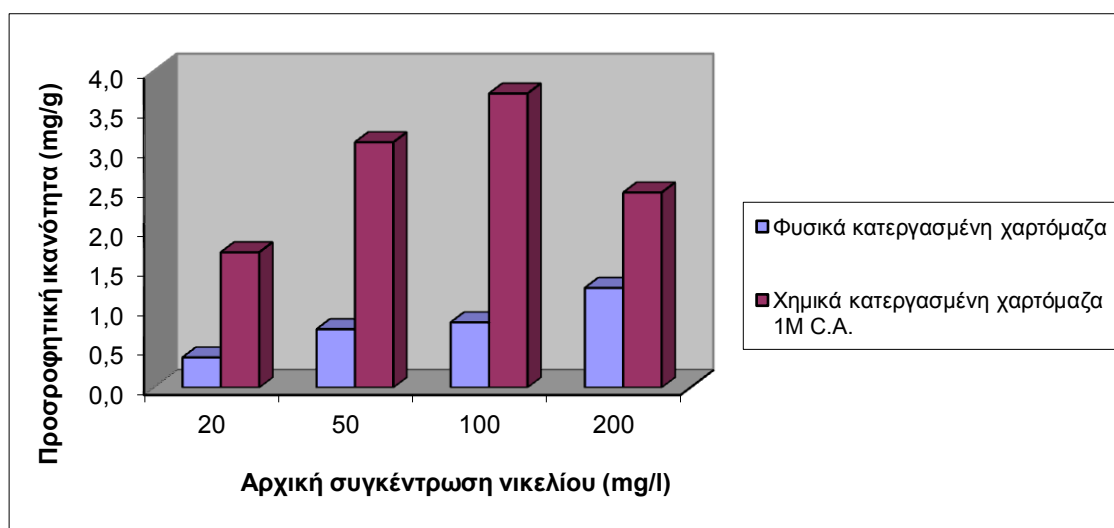
Στα διαγράμματα που ακολουθούν 8.8-8.10 γίνεται σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζα με 1M κιτρικό οξύ, ως προς τα μέταλλα των πολυστοιχειακών διαλυμάτων.



Διάγραμμα 8.7 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας και χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας με CA 0.1M για τον μολύβδο



**Διάγραμμα 8.8** Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.1M για τον ψευδάργυρο



**Διάγραμμα 8.9** Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας της φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.1M για το νικέλιο

Από τα πιο πάνω γραφήματα παρατηρείται πως η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με 1M κιτρικό οξύ θεωρείται καταλληλότερο προσροφητικό μέσο σε σχέση με την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και για τα πολυστοιχειακά διαλύματα. Στο ίδιο συμπέρασμα είχαμε καταλήξει και για την μονοστοιχειακή ανάλυση του ψευδαργύρου στο υποκεφάλαιο 6,3 λόγω της αύξησης των ενεργών θέσεων της χαρτόμαζας.

## 8.2 Πολυστοιχειακή ανάλυση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων

Ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με την πολυστοιχειακή ανάλυση για ίσες αρχικές συγκεντρώσεις. Τα προσροφητικά μέσα που μελετήθηκαν ήταν φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ 1M και

2Μ. Οι αρχικές θεωρητικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στις τέσσερις φιάλες ήταν οι εξής:

**Πίνακας 8.5 Αρχική θεωρητική συγκέντρωση των μετάλλων στις τέσσερις φιάλες**

Α/Α	Αρχική θεωρητική συγκέντρωση μετάλλων (mg/l)		
	Μόλυβδος	Ψευδάργυρος	Νικέλιο
1	5	2.5	2.5
2	10	5	5
3	20	10	20
4	50	20	50

Στους πίνακες που ακολουθούν 8.6-8.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης των τριών μετάλλων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για τα τρία μέσα προσρόφησης:



**Πίνακας 8.6 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα**

<i>Φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα</i>									
A/A	Συγκέντρωση ιόντων Ni <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Ni <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Pb <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Pb <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Zn <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Zn <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
1	0,84	0,18	68%	0,00	0,42	100%	0,68	0,21	75%
2	2,33	0,25	52%	0,00	0,84	100%	0,41	0,51	93%
3	4,85	0,55	53%	0,00	1,82	100%	4,25	0,75	64%
4	14,01	0,52	27%	4,22	3,91	90%	13,06	1,19	48%

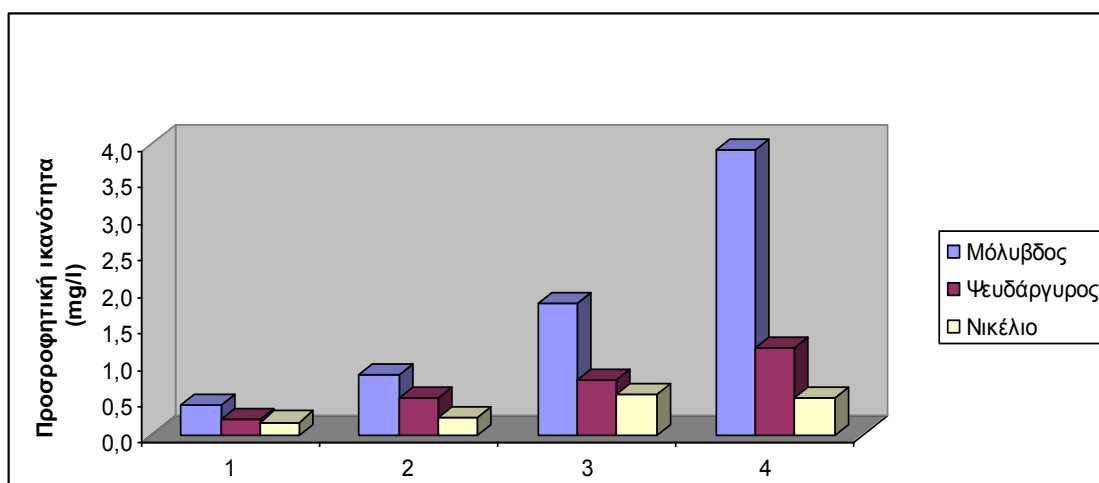
**Πίνακας 8.7 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M**

<i>Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 1M CA</i>									
A/A	Συγκέντρωση ιόντων Ni <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Ni <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Pb <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Pb <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Zn <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Zn <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
1	0,00	0,27	100%	0,00	0,42	100%	0,02	0,29	99%
2	0,00	0,50	100%	0,00	0,84	100%	0,07	0,55	99%
3	0,23	1,01	98%	0,00	1,84	100%	0,24	1,15	98%
4	2,83	1,63	85%	0,05	4,33	100%	1,49	2,34	94%

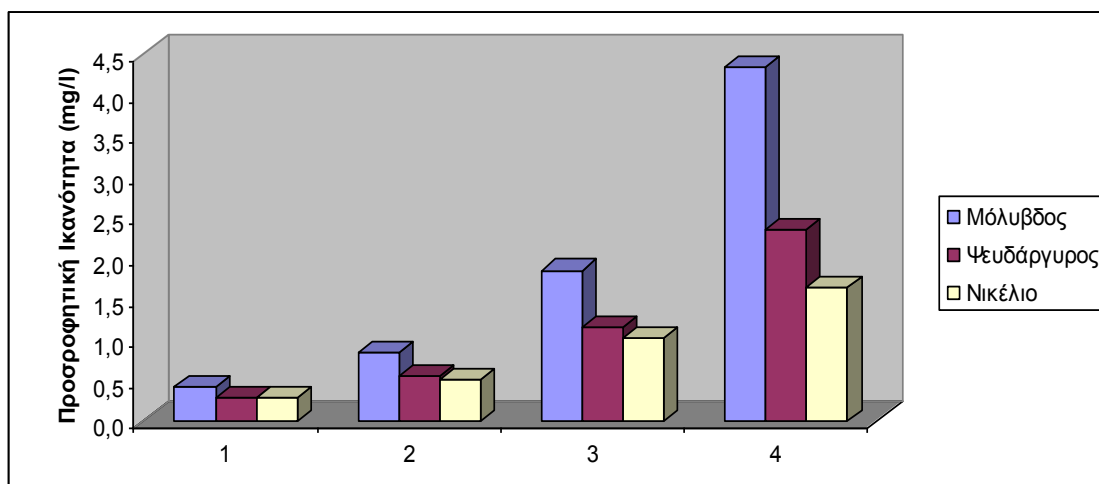
Πίνακας 8.8 Πειραματικά αποτελέσματα για την πολυστοιχειακή ανάλυση με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

<i>Χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα 2M CA</i>									
A/A	Συγκέντρωση ιόντων Ni <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Ni <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Ni <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Pb <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Pb <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Pb <sup>2+</sup>	Συγκέντρωση ιόντων Zn <sup>2+</sup> στην ισορροπία (mg/l)	Προσοφητική Ικανότητα για Zn <sup>2+</sup> (mg/g)	Ποσοστιαία απομάκρυνση ιόντων Zn <sup>2+</sup>
1	0,62	0,20	77%	0,16	0,377	96%	0,70	0,21	0,698
2	1,46	0,34	70%	0,45	0,776	95%	1,46	0,41	1,464
3	3,18	0,72	69%	1,04	1,716	94%	2,79	0,90	2,787
4	6,67	1,25	65%	3,30	4,000	92%	5,75	1,92	5,754

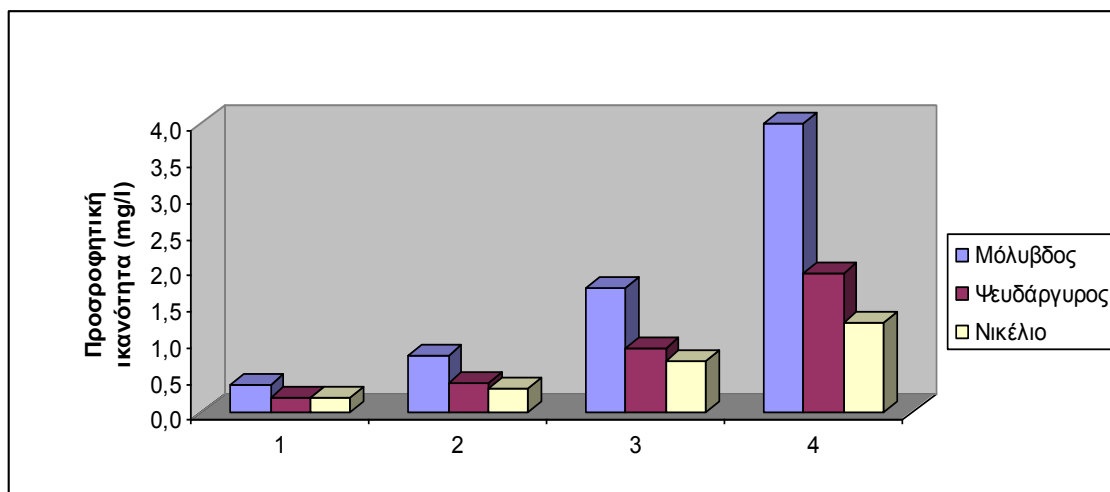
Για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα η προσροφητική ικανότητα για τον  $Pb^{2+}$  σε σχέση με τον  $Zn^{2+}$  είναι από 70% έως 39% μεγαλύτερη, και σε σχέση με το  $Ni^{2+}$  είναι μεγαλύτερη από 87% έως 56%. Η προσροφητική ικανότητα για τον  $Zn^{2+}$  σε σχέση με το  $Ni^{2+}$  είναι μεγαλύτερη από 56% έως 13%. Αντίστοιχα για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με 1M CA η προσροφητική ικανότητα για το  $Pb^{2+}$  σε σχέση με τον  $Zn^{2+}$  και το  $Ni^{2+}$  είναι μεγαλύτερη κατά 31%-46% και 34%-62% αντίστοιχα, ενώ για τον  $Zn^{2+}$  σε σχέση με το  $Ni^{2+}$  6%-30%. Η χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με 2M CA εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για τον  $Pb^{2+}$  σε σχέση με τον  $Zn^{2+}$  και για το  $Ni^{2+}$  κατά 45%-52% και 46%-69% αντίστοιχα. Επίσης η προσροφητική ικανότητα του  $Zn^{2+}$  σε σχέση με το  $Ni^{2+}$  είναι μεγαλύτερη κατά 1%-35%. Στα διαγράμματα 8.10-8.11 παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα για τα τρία είδη χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα του ψευδαργύρου, του μολύβδου και του νικελίου για κάθε φιάλη:



Διάγραμμα 8.10 Προσροφητική ικανότητα για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα



Διάγραμμα 8.11 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 1M



Διάγραμμα 8.12 Προσροφητική ικανότητα για χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 2M

Η αρχική συγκέντρωση των ανταγωνιστικών μετάλλων στο διάλυμα παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της σειράς με την οποία δεσμεύονται από την χαρτόμαζα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Η παρουσία ενός μετάλλου με μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα συνήθως συνοδεύεται και από την μεγαλύτερη προσρόφηση του ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου, γεγονός που του δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων μετάλλων που συνυπάρχουν στο διάλυμα

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μολύβδου μειώνει περαιτέρω την προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας ως προς τον ψευδάργυρο και το νικέλιο λόγω της μεγάλης ιοντικής ακτίνας του μολύβδου. Η ενεργή θέση στην οποία προσροφάται το ιόν του μολύβδου, παρεμποδίζει τα ιόντα του ψευδαργύρου και του νικελίου να προσροφηθούν λόγω του ότι έχουν μικρότερη ιοντική ακτίνα. Συνεπώς όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του μολύβδου, οι θέσεις που καλύπτονται λόγω του μεγέθους του ιόντος είναι περισσότερες, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσροφητική ικανότητα του ψευδαργύρου και του νικελίου.

## **9 ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ $Zn^{2+}$ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

Τα αστικά λύματα προέρχονται από τις δραστηριότητες των πόλεων. Το νερό το οποίο λόγω της χρήσης του έχει τροποποιηθεί στις φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες και η χρήση του πλέον προκαλεί προβλήματα είναι απαραίτητο να δεχτεί επεξεργασία ούτως ώστε να γίνει ακίνδυνο προς του ανθρώπους και το περιβάλλον. Τα λύματα αποτελούνται κυρίως από νερό και ξένες προσμίξεις, που το καθιστούν ακατάλληλο για διάφορες χρήσεις και επηρεάζουν δυσμενώς τους τελικούς αποδέκτες. Στις ξένες προσμίξεις συμπεριλαμβάνονται και τα βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν ή να περιοριστεί η ποσότητα τους κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα.

Η μέθοδος της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων σε κατάλληλο προσροφητικό μέσο είναι μια μέθοδος που δεν εφαρμόζεται συχνά, αλλά τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος λόγω του ότι τα προσροφητικά μέσα είναι αρκετά οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον. Η προσρόφηση χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην τριτοβάθμια επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Η χρήση της επεξεργασμένης χαρτόμαζας ως προσροφητικό μέσο έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές έως ότου μειωθεί η προσροφητική της ικανότητα. Η δευτερογενής απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου ( $Zn^{2+}$ ) από τα αστικά υγρά απόβλητα.

Τα πειράματα που διεξάχθηκαν για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στις οποίες τα ιόντα του ψευδαργύρου προσροφώνται στην χαρτόμαζα από αστικά υγρά απόβλητα, είναι ίδια με αυτά που έγιναν και για τα υδατικά διαλύματα.

### **9.1 Ταυτοποίηση αστικών υγρών αποβλήτων**

Απαραίτητη είναι η ταυτοποίηση των αστικών λυμάτων για την βελτιστοποίηση της απόδοσης της επεξεργασίας. Το αστικό λύμα προέρχεται από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και ταυτοποιήθηκε με σειρά ποσοτικών αναλύσεων. Τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης παρουσιάζονται στους πίνακες 9.1 και 9.2:

Πίνακας 9.1 Ταυτοποίηση αστικού λύματος

Αρχική Σύσταση Λύματος		
pH	7,83	μS/cm
conductivity	1452	mg/l
TDS	789	mg/l
MLSS	91,32	mg/l
MLVSS	57	mg/l
COD	174	mg/l
TC	189	mg/l
IC-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	93,22	mg/l
TOC	103,52	mg/l
DTC	185,1	mg/l
DIC	107,1	mg/l
DOC	79,6	mg/l
Phenols	0,98	mg/l
NH <sub>4</sub> -N	27,3	mg/l
NO <sub>2</sub> -N	0,45	mg/l
NO <sub>3</sub> -N	1,1	mg/l
TN	85,11	mg/l
DTN	76,85	mg/l
N <sub>organic</sub>	46,12	mg/l
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27,32	mg/l
P	31,01	mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85	mg/l
Cl	92	mg/l

Πίνακας 9.2 Αρχική σύσταση λύματος σε κατιόντα

	Ca mg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l
Διαλυμένα μέταλλα	134,20	148,37	62,12	71,15
Ολικά μέταλλα	145,80	151,51	65,44	79,28

## 9.2 Μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφιση των ιόντων ψευδαργύρου από αστικά υγρά απόβλητα

Εμπλουτισμένο αστικό λύμα με ψευδάργυρο μαζί με φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα, ρυθμίστηκε σε διάφορες τιμές pH έτσι ώστε να βρεθεί η βέλτιστη τιμή pH για την οποία υπάρχει μέγιστη προσροφητική ικανότητα για την χαρτόμαζα και γίνεται η μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιόντων του ψευδαργύρου. Στη συνέχεια έγινε σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας για υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα.

Χρησιμοποιήθηκε διηθημένο και αδιάθετο λύμα, όπου στο διηθημένο λύμα απομακρύνθηκαν τα αιωρούμενα στερεά μέσω διήθησης. Οι δύο φιάλες με το λύμα εμπλουτίστηκαν με ψευδάργυρο, και η τελική συγκέντρωσή τους ήταν 300mg/l. Στη συνέχεια σε όγκους 120ml από το κάθε διάλυμα, ρυθμίστηκε το pH στις τιμές 3-9. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με αυτή του πειράματος που

έγινε για την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH για υδατικά διαλύματα στο υποκεφάλαιο 6,3.

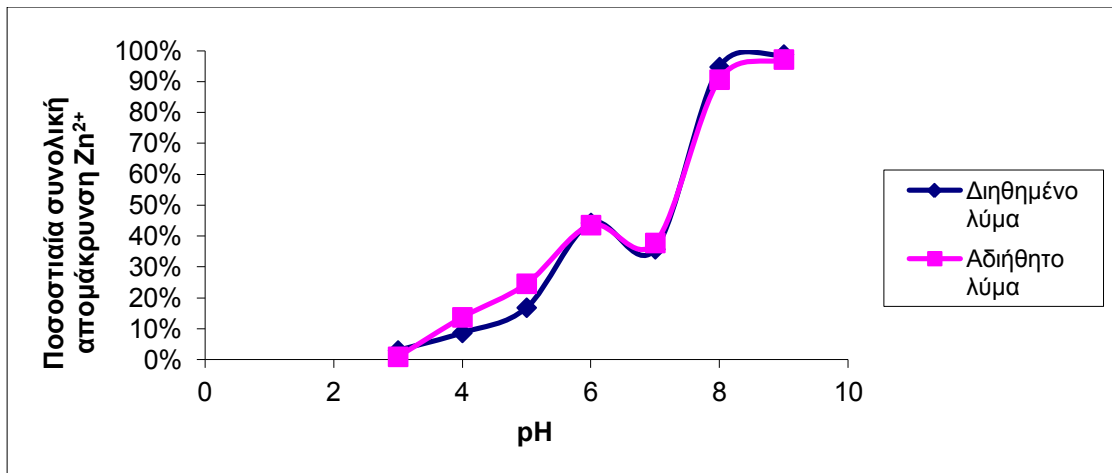
Στους ακόλουθους πίνακες 9.3 και 9.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διηθημένου και του αδιήθητου λύματος για την προσροφητική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  με χαρτόμαζα και χωρίς. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στα διαγράμματα 9.1-9.3.

**Πίνακας 9.3 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε διηθημένο αστικό λύμα**

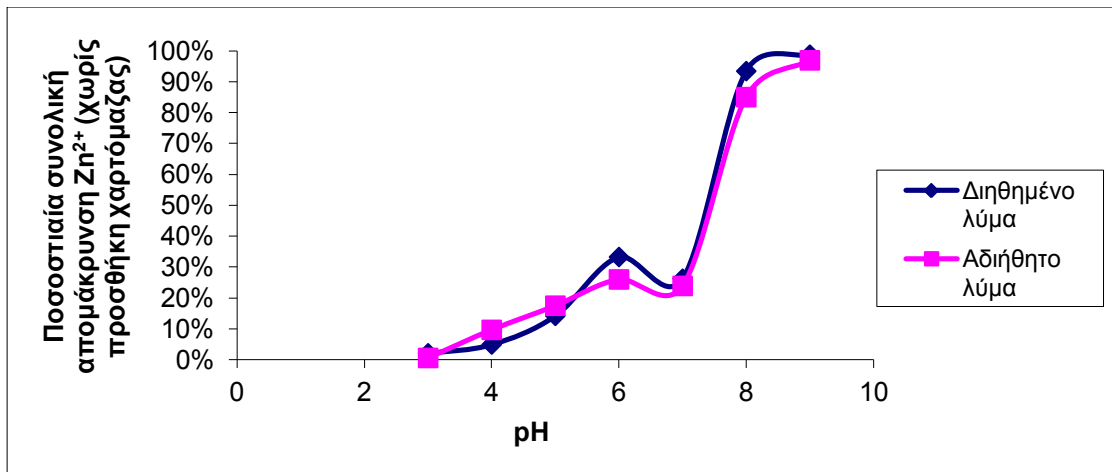
<i>ΔΙΗΘΗΜΕΝΟ ΛΥΜΑ</i>							
pH	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ λόγω προσρόφησης	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ με προσθήκη χαρτόμαζας	Ποσοστιαία συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας	
3	293,93	291,22	1%	0,27	3%	2%	
4	285,42	274,15	4%	1,13	9%	5%	
5	257,69	249,68	3%	0,79	17%	14%	
6	200,47	167,33	11%	3,31	44%	33%	
7	221,48	192,92	10%	2,86	36%	26%	
8	19,85	15,88	1%	0,39	95%	93%	
9	3,87	3,76	0%	0,01	99%	99%	

**Πίνακας 9.4 Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας σε αδιήθητο αστικό λύμα**

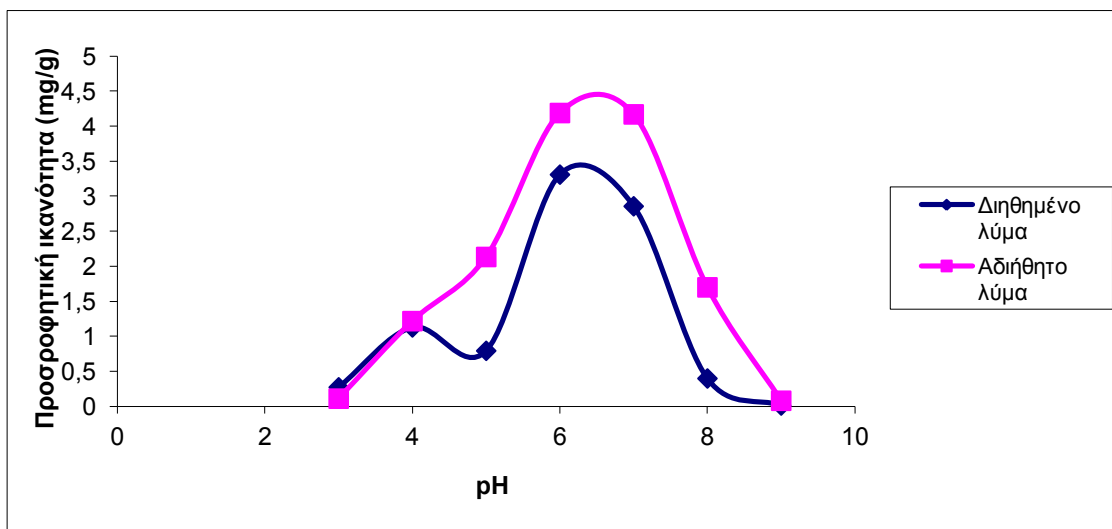
<i>ΑΔΙΗΘΗΤΟ ΛΥΜΑ</i>							
pH	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συνολική Απομάκρυνση λόγω προσρόφησης $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ με προσθήκη χαρτόμαζας	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$ χωρίς προσθήκη χαρτόμαζας	
3	298,45	297,36	0%	0,11	1%	1%	
4	271,20	259,04	4%	1,22	14%	10%	
5	247,72	226,42	7%	2,13	25%	17%	
6	222,26	180,33	14%	4,19	46%	26%	
7	228,49	186,85	14%	4,17	38%	24%	
8	45,13	28,15	6%	1,70	91%	85%	
9	9,36	8,58	0%	0,08	97%	97%	



Διάγραμμα 9.1 Συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  συναρτήσει του pH για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα



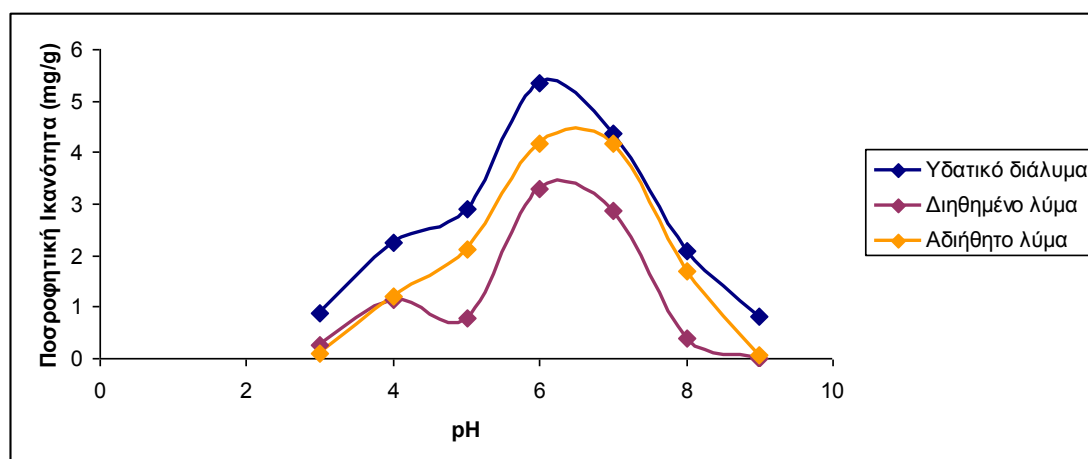
Διάγραμμα 9.2 Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδαργύρου συναρτήσει του pH λόγω καθίζησης για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα



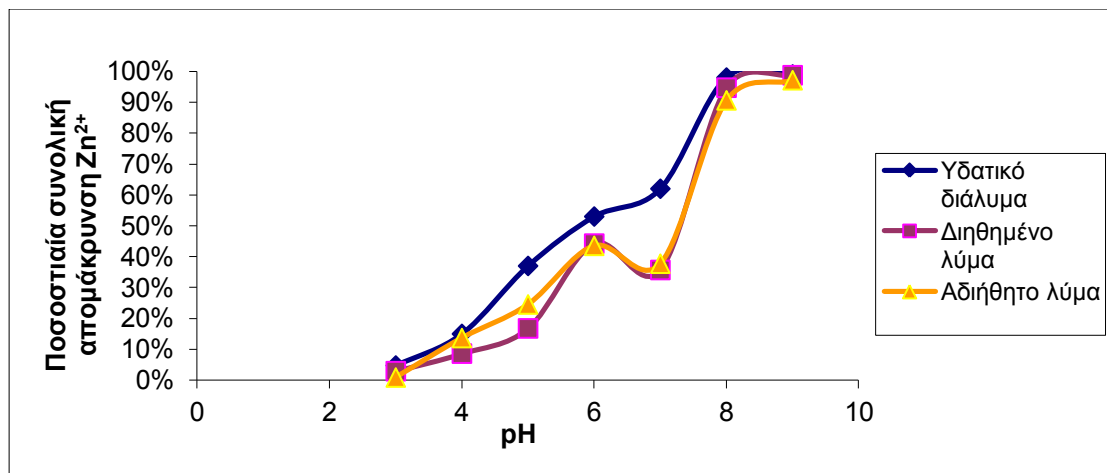
Διάγραμμα 9.3 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει του pH για διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα



Στα διαγράμματα 9.1 και 9.2 παριστάνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου με χαρτόμαζα και χωρίς αντίστοιχα. Παρατηρείται πως με την προσθήκη της χαρτόμαζας η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου είναι μεγαλύτερη για pH 3-7. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με την προσθήκη της χαρτόμαζας η απομάκρυνση του μετάλλου οφείλεται στην καθίζηση και την προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στην χαρτόμαζα, ενώ όταν η χαρτόμαζα απουσιάζει η απομάκρυνση του μετάλλου οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην καθίζηση, αφού με την διήθηση τα ιόντα που καθίζαναν παρέμειναν στην μεμβράνη. Η απομάκρυνση του μετάλλου με την προσθήκη της χαρτόμαζας για τιμές pH 3-7 φτάνει μέχρι και το 46% για αδιήθητο λύμα και το 44% για το διηθημένο, ενώ με την απουσία της χαρτόμαζας, η μέγιστη απομάκρυνση του μετάλλου για το αδιήθητο λύμα φτάνει το 26% και για το διηθημένο το 33%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως σε χαμηλά pH η ανταγωνιστικότητα των ιόντων του ψευδαργύρου και των υδρογονοκατιόντων ευνοεί τα  $H^+$  και κατά συνέπεια δεν υπάρχει μεγάλη προσρόφηση των  $Zn^{2+}$ . Η προσρόφηση του μετάλλου στην χαρτόμαζα σταδιακά μειώνεται, καθώς το pH της υγρής φάσης αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει διότι η διαθεσιμότητα των ιόντων του Zn περιορίζεται σημαντικά σε αλκαλικό περιβάλλον. Επίσης από το διάγραμμα 9.3 που παριστάνει την προσροφητική ικανότητα συναρτήσεως του pH παρατηρείται πως για το διηθημένο λύμα και για το αδιήθητο η μέγιστη προσροφητική ικανότητα παρατηρείται σε τιμή pH ίση με 6. Από τα διαγράμματα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ψευδαργύρου παρατηρείται πως για τιμές pH 8-9 η απομάκρυνση του μετάλλου φτάνει σε μεγάλα ποσοστά, και οι τιμές βρίσκονται μεταξύ 91% έως 97%. Αυτό οφείλεται στα κolloειδή σωματίδια που περιέχονται στα υγρά αστικά απόβλητα όπου σε αλκαλικό περιβάλλον ( $pH > 8$ ) καθιζάνουν συμπαρασύροντας και τα ιόντα  $Zn^{2+}$ . Πιο κάτω συγκρίνονται τα αποτελέσματα του υποκεφαλαίου 6,3 για υδατικά διαλύματα με το διηθημένο λύμα και το αδιήθητο για pH 3-9, τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στα διαγράμματα 9.4 και 9.5:



Διάγραμμα 9.4 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας συναρτήσεως του pH για υδατικό διάλυμα, διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα



Διάγραμμα 9.5 Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης  $Zn^{2+}$  συναρτήσει του pH για υδατικό διάλυμα, διηθημένο και αδιήθητο αστικό λύμα

Από τα διαγράμματα 9.4 και 9.5 παρατηρείται πως τα υδατικά διαλύματα και τα λύματα παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά και τάση. Η προσροφητική ικανότητα όμως για τα υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα λύματα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους: (α) Τα υγρά αστικά απόβλητα περιέχουν διάφορες οργανικές ουσίες και μεταλλικά κατιόντα που ανταγωνίζονται με τον ψευδάργυρο για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Η επίδραση των ουσιών αυτών εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στα υγρά απόβλητα καθώς και από την εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το προσροφητικό μέσο για αυτές. (β) Η διαθέσιμη συγκέντρωση του Zn για προσρόφηση στην χαρτόμαζα είναι μικρότερη στα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Τα υγρά αστικά απόβλητα περιέχουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις που σχηματίζουν ιζήματα / σύμπλοκα με τα μέταλλα, ενώ σημαντικό μέρος του Zn προσροφάτε στα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων.

Τέλος, παρατηρείται πως δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στην συμπεριφορά του διηθημένου με το αδιήθητο λύμα, συνεπώς η διήθηση του μπορεί να αποφευχθεί για λόγους οικονομίας.

### 9.3 Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας στην προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου από αστικά υγρά απόβλητα

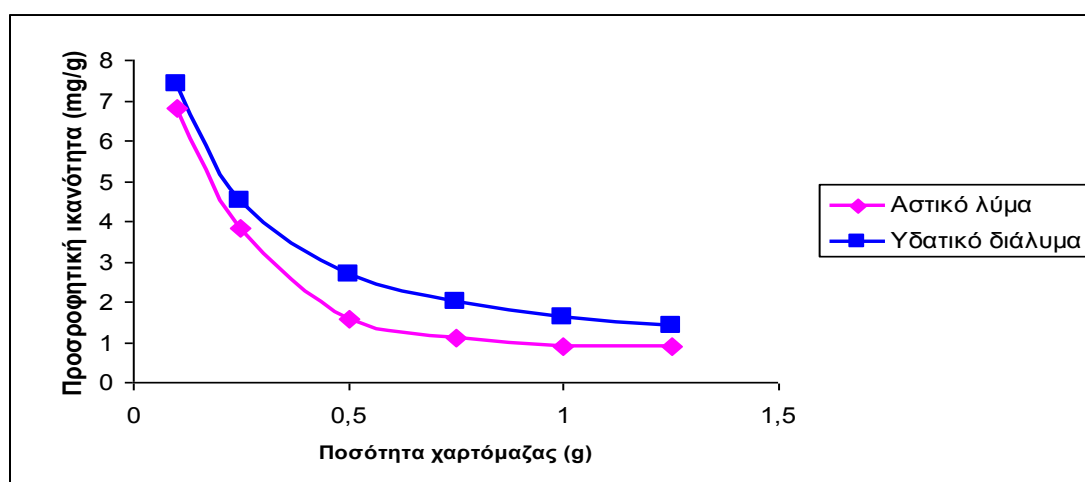
Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της κατεργασμένης χαρτόμαζας στην προσρόφηση του ψευδαργύρου, εμπλουτίστηκε αστικό λύμα με ψευδάργυρο, και η τελική συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 100mg/l. Στην συνέχεια η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με το πείραμα όπου μελετήθηκε η επίδραση της χαρτόμαζας στην προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$  από υδατικά διαλύματα στο υποκεφάλαιο 6.4.

Στον πίνακα 9.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος. Στα διαγράμματα 9.6 και 9.7 παριστάνεται η προσροφητική ικανότητα και ποσοστιαία απομάκρυνση

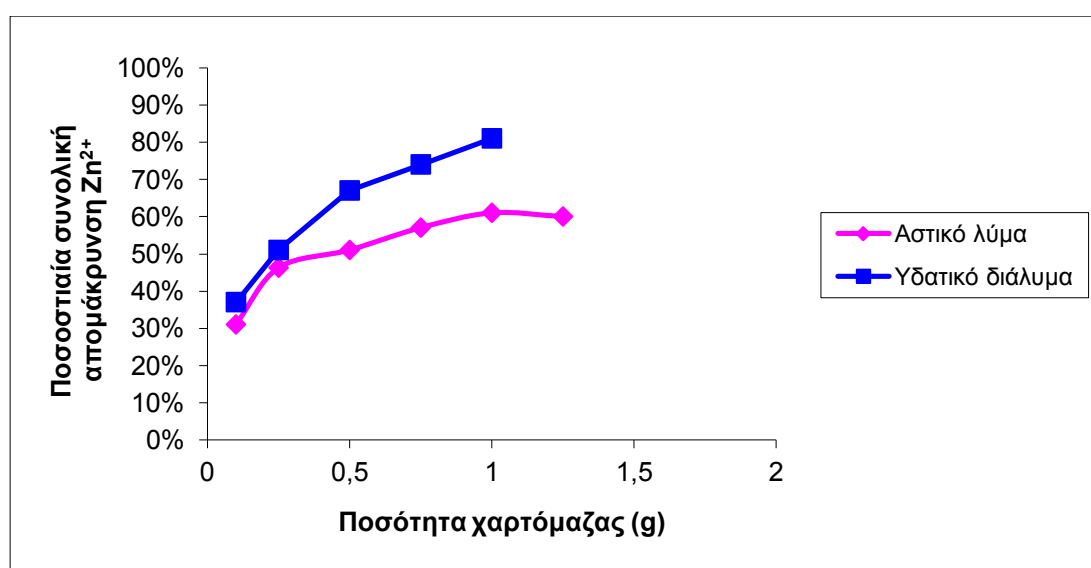
του μετάλλου συναρτήσει της μάζας της χαρτόμαζας, και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της υποενότητας 6.4 που αφορά το υδατικό διάλυμα.

**Πίνακας 9.5** Πειραματικά αποτελέσματα για την προσροφητική ικανότητα και την ποσοστιαία απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα από αστικό λύμα

Ποσότητα Χαρτόμαζας (g)	Συγκέντρωση Ισοροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)
0,1	84,42	31%	6,82
0,25	95,94	46%	3,83
0,5	92,70	51%	1,59
0,75	89,09	57%	1,12
1	80,86	61%	0,91
1,25	86,58	60%	0,90



**Διάγραμμα 9.6** Σύγκριση προσροφητικής ικανότητα για διαφορετικές ποσότητες χαρτόμαζας από υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα



**Διάγραμμα 9.7** Σύγκριση ποσοστιαίας συνολικής απομάκρυνσης  $Zn^{2+}$  για διαφορετικές ποσότητες χαρτόμαζας από υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα

Από το διάγραμμα 9.6 παρατηρούμε πως με την αύξηση της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας η προσροφητική ικανότητα μειώνεται ενώ η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση του ψευδαργύρου αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της ποσότητας της χαρτόμαζας αυξάνονται και οι ενεργές θέσεις προσρόφησης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου. Με την αύξηση όμως της συγκέντρωσης της χαρτόμαζας μειώνεται η αναλογία των ιόντων του ψευδαργύρου με αποτέλεσμα να μην πληρωθούν οι ενεργές θέσεις, και κατά συνέπεια με αύξηση της ποσότητας της χαρτόμαζας η προσροφητική ικανότητα μειώνεται.

Επίσης από τα διαγράμματα 9.6 και 9.7 γίνεται η παρατήρηση πως τα υδατικά διαλύματα με τα αστικά λύματα έχουν παρόμοιες τάσεις. Τα υδατικά διαλύματα όμως έχουν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου όπως επίσης και μεγαλύτερες τιμές προσροφητικής ικανότητας. Όταν η χαρτόμαζα έχει συγκέντρωση 1g/l το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδαργύρου για το αστικό λύμα είναι 61%, ενώ για το υδατικό διάλυμα είναι 81%. Το γεγονός αυτό οφείλεται και πάλι στην παρουσία διάφορων άλλων κατιόντων και οργανικών συστατικών που περιέχονται στο λύμα και ανταγωνίζονται τα ιόντα του ψευδαργύρου στην προσρόφηση τους στην χαρτόμαζα.

#### **9.4 Μελέτη Ισόθερμων Προσρόφησης σε Αστικά Υγρά Απόβλητα**

Για την μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης στα αστικά λύματα έγινε προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στα μοντέλα Langmuir και Freundlich.

Στα αρχικά διαλύματα των λυμάτων έγινε εμπλουτισμός με ψευδάργυρο έτσι ώστε να έχουν αρχικές συγκεντρώσεις 100, 300, 500, 700, 900, 1100 mg/l. Το ίδιο πείραμα διεξάχθηκε και για υδατικά διαλύματα ίσων αρχικών συγκεντρώσεων (100, 300, 500, 700, 900, 1100 mg/l). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6,6 όπου μελετώνται οι ισόθερμες προσρόφησης για υδατικά διαλύματα. Σκοπός είναι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των  $Zn^{2+}$  μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και αστικών λυμάτων. Ακολούθως τα αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης για τα αστικά λύματα και τα υδατικά διαλύματα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα Langmuir και Freundlich.

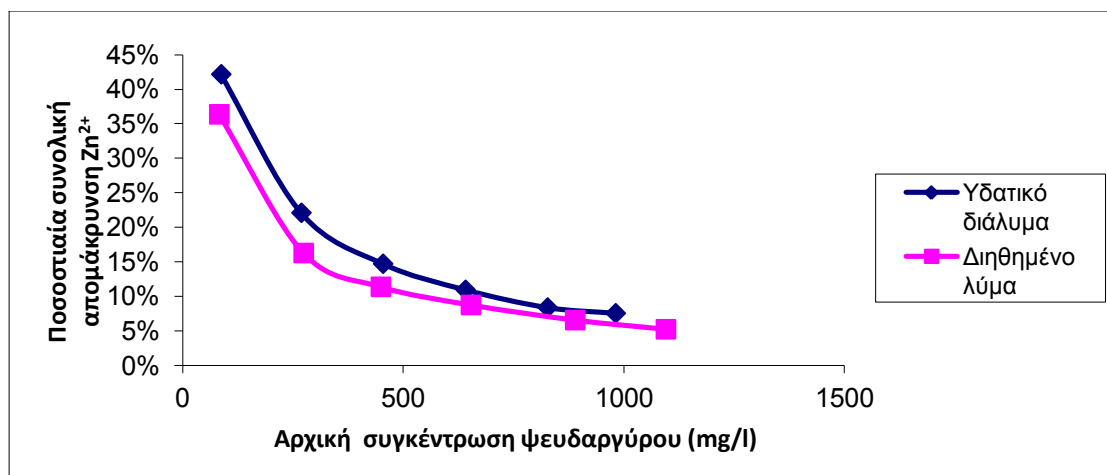
Τα αποτελέσματα για τα αστικά λύματα παρουσιάζονται στον πίνακα 9.6 και για τα υδατικά διαλύματα στον πίνακα 9.7. Επίσης στα διαγράμματα 9.8 και 9.9 συγκρίνεται η προσροφητική ικανότητα συναρτήσεως των αρχικών συγκεντρώσεων και η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση για υδατικά διαλύματα και αστικά λύματα.

**Πίνακας 9.6 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης του  $Zn^{2+}$  από αστικά απόβλητα σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα**

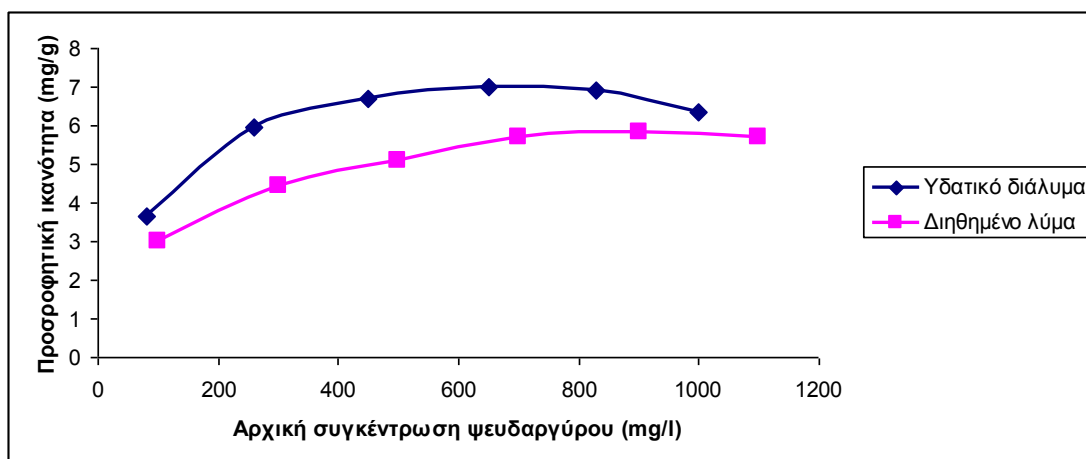
<i>Αστικά λύματα</i>							
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	C/Q <sub>e</sub>	log q <sub>e</sub>	log C <sub>eq</sub>
100	82,45	52,47	36%	2,10	17,50	0,48	1,72
300	273,84	229,32	16%	4,45	51,51	0,65	2,36
500	449,00	398,00	11%	5,10	78,04	0,71	2,60
700	653,14	596,14	9%	5,70	104,59	0,76	2,78
900	889,64	831,45	7%	5,82	142,89	0,77	2,92
1100	1095,32	1038,21	5%	5,71	181,79	0,76	3,02

**Πίνακας 9.7 Πειραματικά αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης του  $Zn^{2+}$  από υδατικά διαλύματα σε φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα**

<i>Υδατικά Διαλύματα</i>							
Θεωρητική αρχική συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Αρχική Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Συγκέντρωση Ισορροπίας $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία Συνολική Απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική Ικανότητα (mg/g)	C/Q <sub>e</sub>	log q <sub>e</sub>	log C <sub>eq</sub>
80	86,98	50,30	42%	3,67	13,71	0,56	1,70
260	268,80	209,42	22%	5,94	35,27	0,77	2,32
450	453,95	387,20	15%	6,68	58,00	0,82	2,589
650	641,00	570,92	11%	7,01	81,47	0,85	2,76
830	827,10	757,97	8%	6,91	109,64	0,84	2,88
1000	981,50	907,57	8%	7,39	122,76	0,87	2,99



**Διάγραμμα 9.8 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  για διαφορετικές συγκεντρώσεις για υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα**

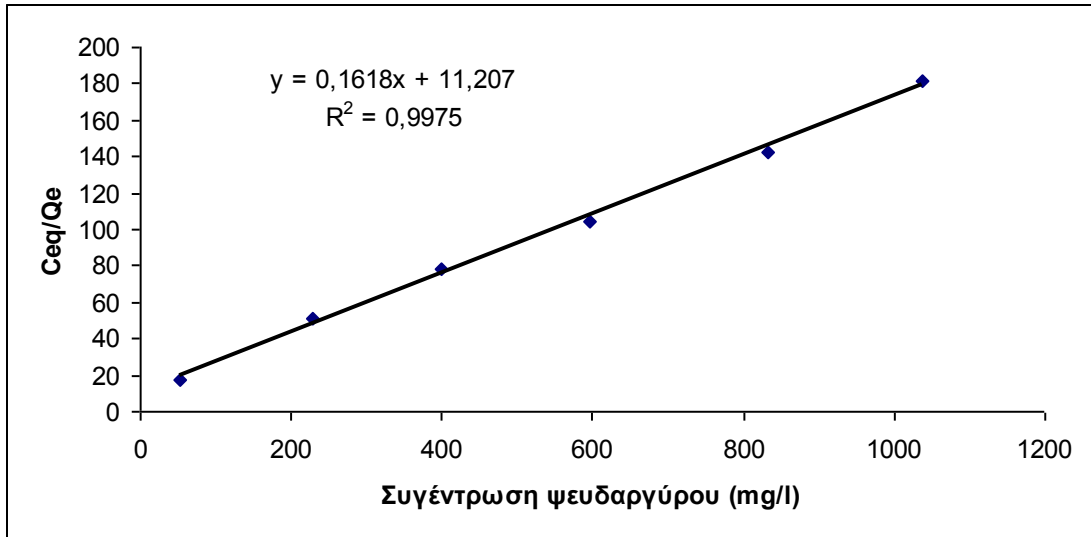


**Διάγραμμα 9.9 Προσοφητική ικανότητα για διαφορετικές συγκεντρώσεις για υδατικό διάλυμα και αστικό λύμα**

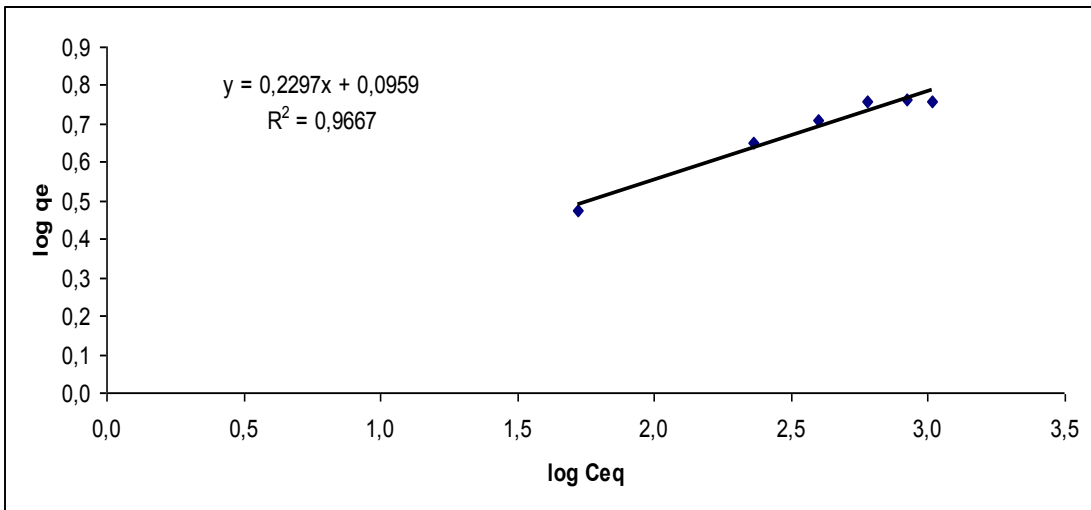
Από τα διαγράμματα 9,8 και 9,9 φαίνεται πως ποσοστιαία απομάκρυνση και η προσοφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη για τα υδατικά διαλύματα. Επίσης παρατηρείται πως τα γραφήματα για τα υδατικά διαλύματα και τα λύματα έχουν ίδια τάση. Το γεγονός ότι τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν καλύτερη αποτελεσματικότητα για την χαρτόμαζα παρά τα λύματα πιθανόν να οφείλτε στο γεγονός ότι τα λύματα, περιέχουν διάφορα κατιόντα και οργανικά συστατικά που ανταγωνίζονται τα ιόντα του ψευδαργύρου στην προσρόφηση τους στην χαρτόμαζα.

Επίσης από τα διαγράμματα γίνεται η παρατήρηση ότι για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Zn η προσοφητική ικανότητα αυξάνεται μέχρι ενός σημείου και αφού επέλθει κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης της χαρτόμαζας, τότε ξεκινά και η σταδιακή μείωση της. Η μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης  $Zn^{2+}$  με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων οφείλεται στο γεγονός ότι μεγαλώνει ο ανταγωνισμός των ιόντων που προσροφώνται στις ενεργές θέσεις του προσοφητικού μέσου και τείνουν να κορεστούν όταν οι πλύστες από αυτές καταληφθούν.

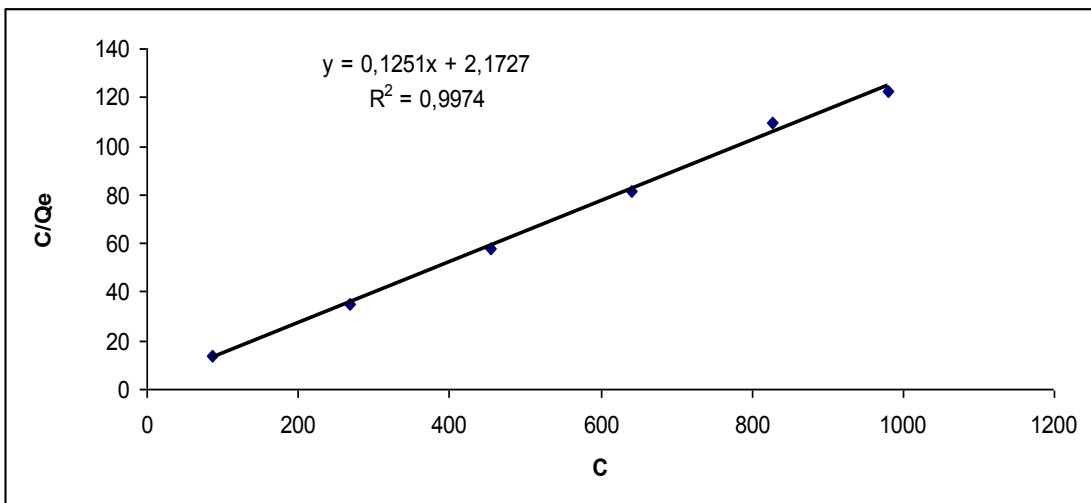
Τα αποτελέσματα για τα αστικά λύματα και τα υδατικά διαλύματα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα Langmuir και Freundlich και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 9.10-9.13 και στον πίνακα 9.8:



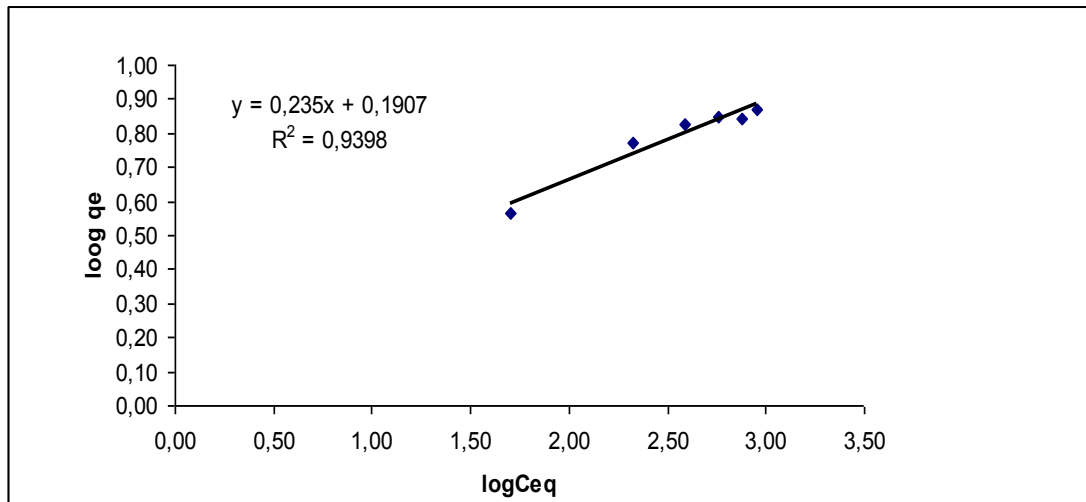
Διάγραμμα 9.10 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα αστικά λύματα στο μοντέλο Langmuir



Διάγραμμα 9.11 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα αστικά λύματα στο μοντέλο Freundlich



Διάγραμμα 9.12 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα υδατικά διαλύματα στο μοντέλο Langmuir



Διάγραμμα 9.13 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τα υδατικά διαλύματα στο μοντέλο Freundlich

Πίνακας 9.8 Σύνοψη παραμέτρων για τα αστικά λύματα και τα υδατικά διαλύματα προσαρμοσμένα στα μοντέλα Langmuir και Freundlich

Ισόθερμη εξίσωση	Παράμετρος	Αστικό λύμα	Υδατικό διάλυμα
Langmuir	$q_m$	6,183	7,992
	$K_L$	0,1440	0,0576
	$R_L$	0,0595-0,4565	0,0173-0,1664
	$R^2$	0,9975	0,9974
Freundlich	$n_F$	4,3535	4,2553
	$K_F$	1,2471	1,5513
	$R^2$	0,9667	0,9398

Από τα αποτελέσματα των δύο μοντέλων φαίνεται πως τα αποτελέσματα προσαρμόζονται καλύτερα στο μοντέλο Langmuir αφού η παράμετρος  $R^2$  πλησιάζει περισσότερο την μονάδα ( $=0,9975$ ) σε σχέση με την παράμετρο  $R^2$  για το μοντέλο Freundlich ( $=0,9667$ ). Συνεπώς η προσρόφιση θεωρείται μονοστρωματική και αντιστρέψιμη και τα ιόντα του ψευδαργύρου δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν μετακινούνται οριζόντια. Επίσης όλες οι θέσεις προσρόφισης έχουν την ίδια ενέργεια.

Επίσης η σταθερά  $K_L$  η οποία εκφράζει την συγγένεια μεταξύ του προσροφητή και των μεταλλικών ιόντων, είναι σταθερά του μοντέλου Langmuir. Από την σταθερά  $K_L$  παρατηρείται πως η τιμή της είναι μεγαλύτερη για τα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Από τον πίνακα 9,8 παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη για τα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα και αυτό συμβαίνει γιατί στο περιβάλλον των υγρών αποβλήτων περιέχονται διάφορα μεταλλοκατιόντα τα οποία ανταγωνίζονται με τα ιόντα  $Zn^{2+}$  για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφισης στην χαρτόμαζα. Οι υψηλές τιμές του  $K_L$  και του  $q_m$  δείχνουν ότι ο προσροφητής χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση. Τέλος ο



παράγοντας διαχωρισμού  $R_L$  για τα υγρά απόβλητα έχει τιμές κάτω της μονάδας, επιβεβαιώνοντας έτσι την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του  $n_F$  χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Όπως φαίνεται η τιμή του  $n_F$  είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους [21].

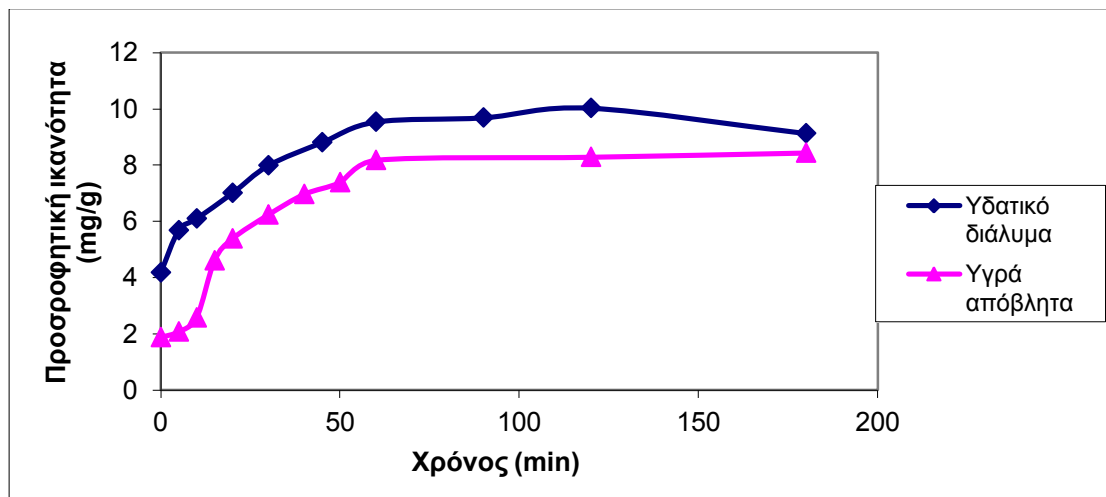
### 9.5 Μελέτη κινητικής προσρόφησης των ιόντων $Zn^{2+}$ από αστικά υγρά απόβλητα

Σε αυτή την ενότητα μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα της φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα του  $Zn^{2+}$  που περιέχονται στο αστικό λύμα εμπλουτισμένο με ψευδάργυρο. Μετά τον εμπλουτισμό, το υγρό απόβλητο είχε συγκέντρωση 50mg/l σε ψευδάργυρο και ρυθμίστηκε σε pH 4, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν ιζήματα και σύμπλοκα. Χρησιμοποιήθηκαν 1000ml από το διάλυμα του απόβλητου και τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) μαζί με 1g φυσικά κατεργασμένης χαρτόμαζας. Στη συνέχεια το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 6 και ο αντιδραστήρας τέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Με την χρήση πιπέτας λήφθηκαν δείγματα όγκου 4ml σε καθορισμένους χρόνους. Τα δείγματα αυτά όπως επίσης και δείγμα από το αρχικό διάλυμα, διηθήθηκαν υπό κενό (με μεμβράνη Whatman 0,45μm), και συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Μετά από κατάλληλες αραιώσεις τα διηθήματα και το αρχικό δείγμα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

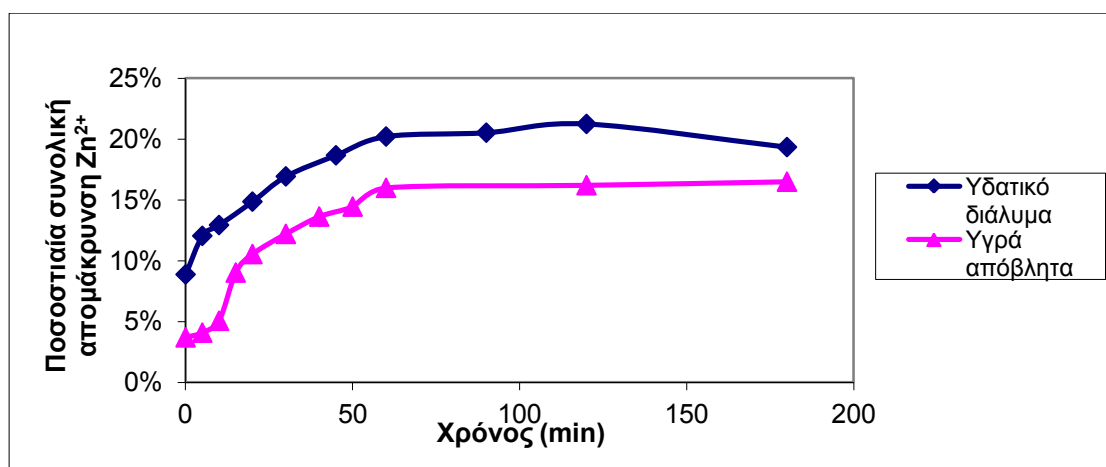
Στον πίνακα 9,9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας, η ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου και οι παράμετροι για τον προσδιορισμό της τάξεως της αντίδρασης. Στα διαγράμματα 9,14 και 9,15 παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα και η ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  συναρτήσει του χρόνου επαφής, και γίνεται σύγκριση με την κινητική προσρόφησης για υδατικό διάλυμα ίσης αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου.

Πίνακας 9.9 Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής προσρόφησης για υγρά απόβλητα

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση $Zn^{2+}$ (mg/l)	Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση $Zn^{2+}$	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)	t/qt	ln(qe/qt)
0	49,32	4%	1,88	0	2,67
5	49,12	4%	2,08	2,40	2,49
10	48,62	5%	2,58	3,88	2,36
15	46,59	9%	4,61	3,25	2,42
20	45,81	11%	5,39	3,71	2,38
30	44,96	12%	6,24	4,81	2,27
40	44,23	14%	6,97	5,741	2,17
50	43,81	14%	7,39	6,77	2,04
60	43,02	16%	8,18	7,33	1,97
120	42,91	16%	8,29	14,48	-
180	42,76	16%	8,44	21,33	-



Διάγραμμα 9.14 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει του χρόνου επαφής για υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα



Διάγραμμα 9.15 Ποσοστιαία συνολική απομάκρυνση  $Zn^{2+}$  συναρτήσει του χρόνου επαφής για υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα

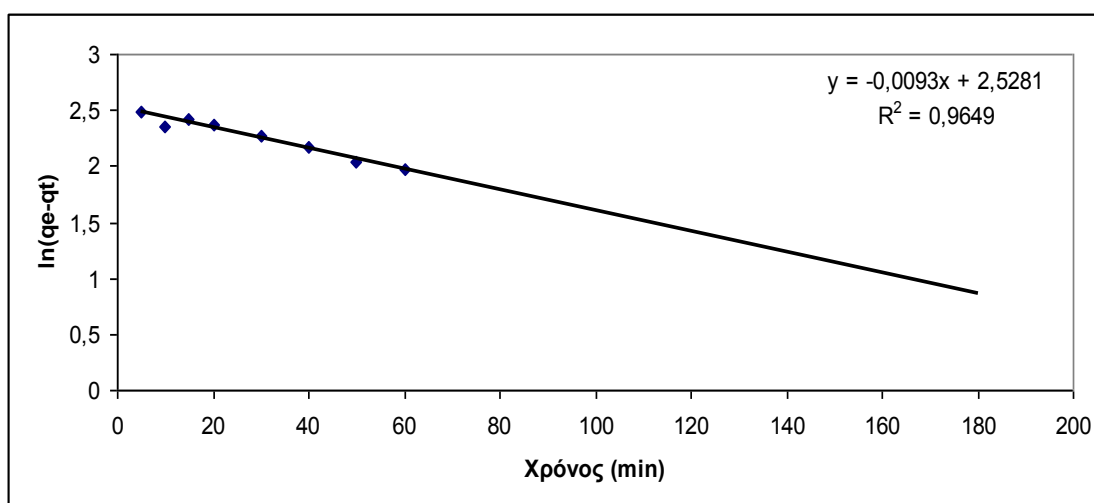
Από το διάγραμμα 9,15 γίνεται η παρατήρηση πως η απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι πιο έντονη τα πρώτα λεπτά της επαφής του διαλύματος με την χαρτόμαζα (η κλίση της καμπύλης είναι μεγαλύτερη), στη συνέχεια ο ρυθμός αύξησης της προσρόφησης του μετάλλου μειώνεται έως ότου παρατηρηθεί πλατό στην γραφική παράσταση, δηλαδή το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Η ισορροπία παρατηρείται στα 60 λεπτά, αλλά λαμβάνονται τα 120 λεπτά ως χρόνος ισορροπίας για μεγαλύτερη ασφάλεια αποτελεσμάτων.

Ακόμη από τα διαγράμματα 9,14 και 9,15 γίνεται η παρατήρηση πως τα υγρά απόβλητα και τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν την ίδια τάση στα γραφήματά τους. Για τα υδατικά διαλύματα όμως η προσροφητική ικανότητα και ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι μεγαλύτερη. Η ποσοστιαία απομάκρυνση

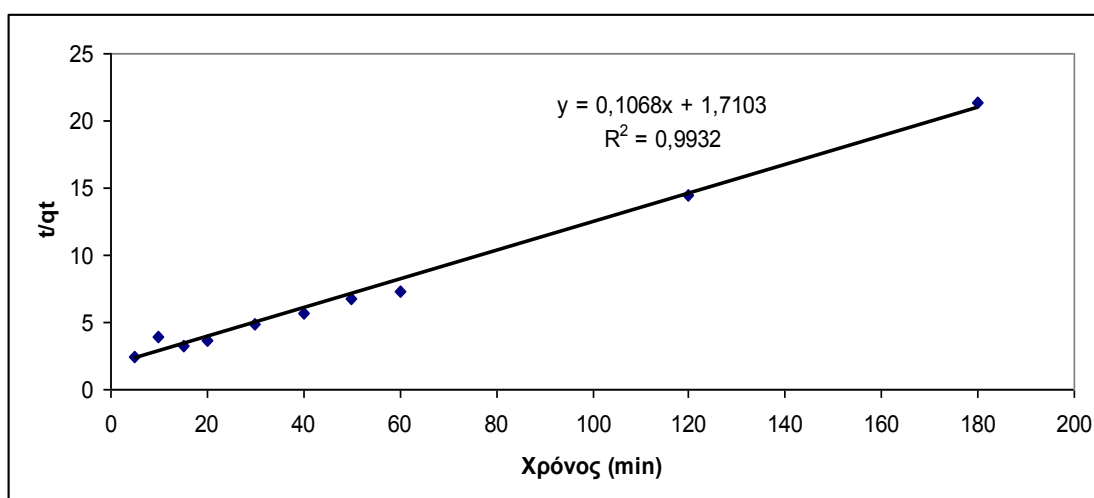
ψευδαργύρου στον χρόνο ισορροπίας για το υδατικό διάλυμα φτάνει μέχρι το 21%, ενώ για τα υγρά απόβλητα φτάνει στο 16%. Ο λόγος για τον οποία παρατηρείται αυτή η διαφορά είναι γιατί στα υγρά απόβλητα περιέχονται οργανικά συστατικά και διάφορα άλλα μεταλλικά ιόντα που ανταγωνίζονται μαζί με τα ιόντα ψευδαργύρου ως προς τις ενεργές θέσεις προσρόφησης στην χαρτόμαζα [21].

### 9.5.1 Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης

Τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τις εξισώσεις 4.6 και 4.7 προσαρμόστηκαν στις εξισώσεις της κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι παράμετροι, και οι ρυθμοί προσρόφησης για να ελεγχθεί σε ποια από τις δύο εξισώσεις προσαρμόζονται καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα έτσι ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τον τρόπο προσρόφησης των ιόντων του ψευδαργύρου στο προσροφητικό μέσο.



Διάγραμμα 9.16 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής υγρών αποβλήτων στο μοντέλο πρώτης τάξης



Διάγραμμα 9.17 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής υγρών αποβλήτων στο μοντέλο δεύτερης τάξης

Στον παρακάτω πίνακα 9.10 παρουσιάζονται οι σταθερές των μοντέλων πρώτης και δεύτερης τάξης για τα υγρά απόβλητα, όπως επίσης και για τα υδατικά διαλύματα και γίνεται σύγκριση μεταξύ τους.

**Πίνακας 9.10 Παράμετροι πρώτης και δεύτερης τάξης για υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα**

Παράμετρος	Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Πειραματικό $q_e$ (mg/g)
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$h_o$ (mg/g min)	
Υγρά απόβλητα	0,0093	6,5297	0,9649	0,0097	9,3633	0,9932	0,8539	8,29
Υδατικά διαλύματα	0,027	8,796	0,9375	0,008	13,605	0,993	1,512	13,240

Από τον πίνακα 9,10 παρατηρείται πως τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται καλύτερα στην κινητική εξίσωση δεύτερης τάξης, λόγω του ότι ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) είναι μεγαλύτερος από αυτό της εξίσωσης πρώτης τάξης. Η σταθερά για τον ρυθμό προσρόφησης ( $k_2$ ) δείχνει πως για τα υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό συμβαίνει για το λόγο ότι στα υγρά απόβλητα ο χρόνος ισορροπίας επιτυγχάνεται γρηγορότερα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Η αιτιολόγηση αυτής της συμπεριφοράς οφείλεται στο γεγονός ότι στα υγρά απόβλητα η διαθεσιμότητα των ιόντων του ψευδαργύρου είναι μικρότερη λόγω της ύπαρξης των ανταγωνιστικών ιόντων. Επίσης ο συντελεστής  $k_2$  εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου, όσο μειώνεται η αρχική συγκέντρωση τόσο αυξάνεται και ο συντελεστής. Η τιμή της προσροφητικής ικανότητας ( $q_e$ ) σε σύγκριση με την πειραματική τιμή της προσροφητικής ικανότητας πλησιάζει κατά πολύ περισσότερο την υπολογίσιμη τιμή για την κινητική δεύτερης τάξης. Επίσης παρατηρείται πως η πειραματική τιμή είναι μικρότερη σε σχέση με την θεωρητική. Η προσροφητική ικανότητα των υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα υγρά απόβλητα μειώνεται η διαθέσιμη συγκέντρωση του ψευδαργύρου με αποτέλεσμα να μειώνεται και η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία. Τέλος ο συντελεστής  $h_o$  που αντιπροσωπεύει τον ρυθμό της προσρόφησης κατά τα αρχικά στάδια είναι μεγαλύτερος για τα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. Το  $h_o$  υπολογίζεται από την προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας ( $q_e$ ) και την σταθερά  $k_2$  [21].

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση για το κατά πόσο η δευτερογενής μηχανική χαρτόμαζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Επίσης μελετάται η ανταγωνιστικότητα μεταξύ του μολύβδου και του νικελίου ως προς την προσρόφηση του ψευδαργύρου στην χαρτόμαζα. Επιλέχθηκε η χαρτόμαζα ως προσροφητικό μέσο για το λόγο ότι είναι φτηνό υλικό, έχει τη δυνατότητα να αναγεννάται, και βρίσκεται σε μεγάλη διαθεσιμότητα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των ισόθερων προσρόφησης για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με κιτρικό οξύ συγκεντρώσεων 0,5M, 1M και 2M χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου από τα διαλύματα. Η απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα έφτασε μέχρι την τιμή 68%, για την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M και 2M έφτασε τις τιμές 97%, 99% και 99% αντίστοιχα. Οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας που υπολογίστηκαν πειραματικά για την φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα και την χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα με CA 0.5M, 1M και 2M έφτασαν τις τιμές 4,13 mg/g, 8,50 mg/g, 10,42 mg/g και 33,98 mg/g αντίστοιχα. Η κατεργασία της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ αυξάνει την προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας. Η χαρτόμαζα που κατεργάστηκε με CA 2M παρουσίασε την μέγιστη προσροφητική ικανότητα και τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$ . Η αύξηση της απόδοσης της χημικά κατεργασμένης χαρτόμαζας οφείλεται στο γεγονός ότι με την προσθήκη του κιτρικού οξέος βελτιώνεται η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, λόγω της προσθήκης καρβοξυλικών ομάδων στην κυτταρίνη με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης. Επιπλέον το κιτρικό οξύ βοήθησε στην αύξηση της σταθερότητας του μορίου λόγω των σταυροειδών δεσμών. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα παρατηρήθηκαν μικρότερες τιμές της προσροφητικής ικανότητας και της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ιόντων  $Zn^{2+}$ . Συγκεκριμένα η μέγιστη ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn μειώθηκε κατά 6%, και η προσροφητική ικανότητα ελαττώθηκε κατά 1,574 mg/g. Η μειωμένη απόδοση της προσροφητικής ικανότητας της χαρτόμαζας στα υγρά απόβλητα οφείλεται στο γεγονός ότι, τα υγρά απόβλητα περιέχουν διάφορες οργανικές ουσίες και μεταλλικά κατιόντα που ανταγωνίζονται με τα ιόντα  $Zn^{2+}$  για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην χαρτόμαζα.

Η προσαρμογή των αποτελεσμάτων για τα υδατικά διαλύματα και τα υγρά απόβλητα στα μοντέλα Langmuir και Freundlich έδειξαν πως οι συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) πλησιάζουν περισσότερο την μονάδα στην περίπτωση των μοντέλων Langmuir. Η συμπεριφορά του προσροφητή που προσαρμόζεται στο μοντέλο Langmuir χαρακτηρίζεται ως μονοστρωματική, έχει σταθερές ανεξάρτητες θέσεις, ενεργειακά ισοδύναμες και ομοιογενείς. Επίσης από τους συντελεστές των μοντέλων Langmuir και Freundlich,  $1/n$  και  $R_L$  εξάγεται το συμπέρασμα πως η προσρόφηση είναι ευνοϊκή ( $1/n < 1$  και  $0 < R_L < 1$ ). Η επιφάνεια της χαρτόμαζας όμως, παρουσιάζει και κάποια ετερογενή σημεία, αυτό φαίνεται από τις τιμές τις σταθεράς  $K_L$  η οποία εκφράζει το μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Παρατηρείται πως με αύξηση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος για την επεξεργασία της χαρτόμαζας, αυξάνεται και ο συντελεστής  $K_L$ .

Η διαφορετική αρχική συγκέντρωση του μετάλλου επηρεάζει την απόδοση του προσροφητικού μέσου. Για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων του  $Zn^{2+}$  από 10 mg/l έως 500 mg/l, η απομάκρυνση που επιτεύχθηκε για φυσικά κατεργασμένη χαρτόμαζα ήταν 68% έως 9% αντίστοιχα. Παρατηρείται πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωση του μετάλλου, η ποσοστιαία απομάκρυνση μειώθηκε. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ενεργές θέσεις του προσροφητικού μέσου τείνουν να κορεστούν από τα ιόντα  $Zn^{2+}$  με αποτέλεσμα η χαρτόμαζα να μην μπορεί να προσροφήσει περισσότερα ιόντα. Τα πειραματικά αποτελέσματα για την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH, για την οποία παρατηρείται η μέγιστη προσροφητική ικανότητα και απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  λόγω της προσρόφησης από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα, βρέθηκε πως ήταν η τιμή 6. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 8, η απομάκρυνση του  $Zn^{2+}$  φτάνει μέχρι και την τιμή 99% λόγω καθίζησης. Η χαρτόμαζα παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά στα υδατικά διαλύματα και τα υγρά απόβλητα ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου, συνεπώς η διήθηση του αποβλήτου μπορεί να παρακαμφθεί για λόγους οικονομίας.

Τα αποτελέσματα της εύρεσης του χρόνου ισορροπίας της προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{2+}$ , έδειξαν πως το μεγαλύτερο ποσοστό της προσρόφησης των ιόντων στην χαρτόμαζα γίνεται στα πρώτα λεπτά, και η ισορροπία δημιουργείται σε 120 min. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης. Ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) ήταν μεγαλύτερος στην περίπτωση του μοντέλου της δεύτερης τάξης, με αποτέλεσμα να περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο της προσρόφησης.

Ένας από τα βασικά πλεονεκτήματα που έχει η κατεργασμένη χαρτόμαζα, έτσι ώστε να επιλεγεί ως προσροφητικό μέσο, είναι η ιδιότητα της να αναγεννιέται. Το φαινόμενο της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων μπορεί να διαδεχθεί το φαινόμενο της εκρόφησης τόσες φορές ώστε να μην αλλοιωθεί η δομή της χαρτόμαζας. Ανάμεσα από πέντε διαφορετικά εκροφητικά μέσα επιλέχθηκε το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το κιτρικό οξύ (CA) συγκέντρωσης 0,1M, για δέκα διαδοχικούς κύκλους ρόφησης-εκρόφησης. Οι τιμές της ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  με HCl 0,1M, για τους δέκα κύκλους ήταν από 98% έως 32% και με C.A 0,1M, από 81% έως 25%. Τα εκροφητικά μέσα είχαν όγκο 100ml, λόγω του ότι το πείραμα της εύρεσης του βέλτιστου όγκου του εκροφητικού μέσου για όγκο 100ml έδωσε την μέγιστη συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων  $Zn^{2+}$  (97%).

Στην επόμενη ενότητα πειραμάτων μελετήθηκε η συμπεριφορά μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των ιόντων  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  και  $Ni^{2+}$  και πως επηρεάζουν την προσρόφηση των ιόντων  $Zn^{2+}$  στην φυσικά και χημικά κατεργασμένη χαρτόμαζα. Από πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα με ίσες αρχικές συγκεντρώσεις από κάθε ένα από τα τρία μέταλλα και με την προσθήκη χαρτόμαζας, παρατηρήθηκε πως τα ιόντα  $Pb^{2+}$  καταλαμβάνουν περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης στην χαρτόμαζα, μετά ακολουθούν τα ιόντα  $Zn^{2+}$  και τέλος τα ιόντα  $Ni^{2+}$ . Η σειρά με την οποία φθίνει η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας ως προς τα ιόντα ( $Pb > Ni > Zn$ ) οφείλεται στην ιοντική ακτίνα τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ακτίνα των μεταλλικών ιόντων τόσο πιο γρήγορα προκαλείται κορεσμός στις ενεργές θέσεις. Αύξηση των ιόντων του μολύβδου μείωσε περαιτέρω την προσρόφηση των άλλο δύο ιόντων, λόγω της μεγάλης ιοντικής ακτίνα του  $Pb^{2+}$ . Τέλος τα πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα

συγκρίθηκαν με τα μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα του ψευδαργύρου. Παρατηρήθηκε πως σε σχέση με τα μονοστοιχειακά διαλύματα, στα πολυστοιχειακά η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας για τα ιόντα  $Zn^{2+}$  είναι μειωμένη. Συγκεκριμένα η προσροφητική ικανότητα της χαρτόμαζας με αρχική συγκέντρωση  $Zn^{2+}$  20mg/l έως 200 mg/l για μονοστοιχειακή ανάλυση κυμαίνεται από 1,80 mg/g - 4,36 mg/g, ενώ για πολυστοιχειακή ανάλυση από 1,22 mg/g - 3,37 mg/g. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας οφείλεται στην παρουσία των ανταγωνιστών ιόντων στο πολυστοιχειακό διάλυμα, όπου τα μεταλλικά ιόντα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Συμπερασματικά η δευτερογενής μηχανική χαρτόμαζα λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητάς της, της ιδιότητάς της να αναγεννιέται και επιπρόσθετα λόγω του χαμηλού της κόστους και της αφθονίας του υλικού, καθίσταται αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Περαιτέρω χημική κατεργασία της χαρτόμαζας με κιτρικό οξύ, βελτιώνει τις προσροφητικές της ιδιότητες για καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, (2008), "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents ", *Bioresource Technology*, Pages 3935–3948
- [2] I Rezic, (2013), "Cellulosic fibers — Biosorptive materials and indicators of heavy metals pollution", *Microchemical Journal*, Pages 63–69
- [3] E. Pehlivan, S. Cetin, B.H. Yanik, " Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Pages 193–199
- [4] Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, (2008), " Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel ", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Pages 512–521
- [5] S.R. Shukla, Roshan S. Pai, (2005), "Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust", *Separation and Purification Technology*, Pages 1–8
- [6] Gang Sun, Weixing Shi (1998) "Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pages 1324–1328
- [7] R. Leyva-Ramos, L.E. Landin-Rodriguez, S. Leyva-Ramos, N.A. Medellin-Castillo, (2012), "Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution", *Chemical Engineering Journal*, Pages 113–120
- [8] Zacaria Reddada, Claire Gérente, Yves Andrès, Marie-Christine Ralet, Jean-François Thibault, Pierre Le Cloirec, (2002), "Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp", *Carbohydrate Polymers*, Pages 23–31
- [9] S. Chakravarty, S. Bhattacharjee, K.K. Gupta, M. Singh, Hema T. Chaturvedi, S. Maity, (2007), " Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp", *Bioresource Technology*, Pages 3136–3141
- [10] Ελληνική Δημοκρατία, Εφημερίς της δημοκρατίας, Τεύχος 2ο, 2002, [http://www.elinyae.gr/el/item\\_details.jsp?cat\\_id=928&item\\_id=5627](http://www.elinyae.gr/el/item_details.jsp?cat_id=928&item_id=5627)
- [11] Phipps, D. A., (1981). in: *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*, ed. Lepp, N.W. Applied Science Publishers , London
- [12] Σίσκου Π., Σκούλλου Μ., (1992) *Περιβαλλοντική Χημεία I*, Εθνικός και Καποδιστριακός Πανεπιστήμιον Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.
- [13] Stephen R. Smith (2008), «A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge»
- [14] Schnoor J. L, (2003) *Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος*, Εκδόσεις Τζιόλα
- [15] Patnaik P., (2003) *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw Hill
- [16] Χατζηιωάννου Θ.Π., (1972) *Ποιοτική Ανάλυση και χημική ισορροπία*, Αθήνα
- [17] Κόλια Σοφία (2011) «Διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με εφαρμογή κατακρύμνησης, προσρόφησης και διήθησης
- [18] Γεωργίου Ε. Μανουσάκης (2006) *Γενική και Ανόργανη Χημεία 2η έκδοση* (616-622)
- [19] Kabata – Pendias, A., Pendias, H., (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*, Third edition CRC Press LLC, Florida



- [20] Μάρκος Σκληβανιώτης (2004), Ποιότητα πόσιμο νερού, Πάτρα: Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης-Αποχέτευσης Πάτρας, Πάτρα (75)
- [21] Ευαγγελία Κάτσου, (2011) Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση μεμβρανών, Αθήνα
- [22] Bergman, M.A., Johansson, P. (2000), ``Strategic Investments in the Pulp and Paper Industry.
- [23] J.C. Roberts, (1996) "The Chemistry of Paper", The Royal Society of Chemistry-RSC Paperbacks, p.1-2, London, U.K.
- [24] IPPC (2001): "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry". European Commission
- [25] Φιλίππακοπούλου Θεοδώρα, Δρ. Μηχανικός ΕΜΠ, (2009) e-book: Ο κύκλος του χαρτιού, Αθήνα
- [26] Θ. Φιλίππακοπούλου (2007): Μελέτη Λεύκανσης Απομελανωμένου Παλιόχαρτου Εφημερίδων και Περιοδικών. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [27] Τσουφάκης Ευάγγελος, (2012) Χρήση φυσικά και χημικά κατεργασμένου χαρτιού εφημερίδας ως μέσου απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου, Αθήνα
- [28] Δ. Γ. Οικονομίδης (1989): Ι. Τεχνολογία Βιομηχανικής Αξιοποίησης των Κυτταρινούχων Φυτικών Υλών. Διδακτικές σημειώσεις μαθήματος «Οργανικών Χημικών Βιομηχανιών» Ε.Μ.Π.
- [29] Bjorkman, A., Paun, D. A., Jacobs-Young, C. (1997) ``Financial Performance, Capital Expenditures, and International Activities of the North American Pulp and Paper Industry at Mid Decade, ``Tappi Journal
- [30] French, A. D., Roughead, W. A., Miller, D. P. (1987), "X-ray Diffraction Studies of Ramie Cellulose I", In: Atalla, Rajai H. (ed.), The Structures of Cellulose, American Chemical Society, ACS Symposium Series, 340, 15-37.
- [31] Δ. Οικονομίδης (2005): «Ανακύκλωση Παλιόχαρτου» Παραδόσεις ύλης του μαθήματος «Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Καθαρών Βιομηχανιών», Ε.Μ.Π.
- [32] P. Whitmore, J. Bogaard, Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper, Restaurator
- [33] Σπυρίδων Ζερβός Χημικός συντηρητής αρχαιακού υλικού, Μεταπτυχιακή εργασία «Διερεύνηση κριτηρίων και μεθόδων αποτίμησης καταλληλότητας υλικών και επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού/αρχείων σε σχέση με τον σχεδιασμό των συνθηκών του περιβάλλοντος χώρου», 2000
- [34] Μαρία Λοϊζίδου, (2006) «Στερεά απόβλητα» Αθήνα (46-47)
- [35] Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. New York, John Wiley & Sons
- [36] Inglezakis V., J., Loizidou M.D., Grigoropoulou (2012) H.P., Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on natural clinoptilolite, Water Res.
- [37] . Metacalf & Eddy, "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse" 4th edition
- [38] Dabrowski A., (2001) Adsorption –from theory to practise, Advance in Colloid and Interface Science, 93, 135-224
- [39] Αναστασιάδου Κωνσταντία, Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτόμαζα. Αθήνα 2011
- [40] Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). "Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides."
- [41] Μαρίνος Στυλιανού, (2011) Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Αθήνα

- [42] Παού Νταάσα, (2012) Χρήση δευτερογενούς μηχανικής χαρτόμαζα ως μέσο απομάκρυνσης ιόντων νικελίου από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα, Αθήνα
- [43]Inglezakis V. J., Pouloupoulos S.G., (2006) Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications Elsevier
- [44]Σ.Α. Πολυμένης, Δ. Δημοτίκαλη, (2012) Φυτικοχημεία ΙΙΙ, Βασικές αρχές χημικής κινητικής, Αθήνα
- [45]Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, (1997) «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα
- [46]Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. and Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bioresour. Technol.*
- [47] Esposito, A., Panganelli, F., Lodi, A., Solisio, C. and Vegliò, F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy*
- [48]Gadd, G. M., White, C. and De Rome, L. (1988). Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. in: P. R. Norri and D. P. Kelly (Eds.), *Biohydrometallurgy*, A. Rowe, Chippenham, Wilts, UK.
- [49] Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*
- [50] Muhammad Asif Hanif, Raziya Nadeema, Muhammad Nadeem Zafara, Kalsoom Akhtar , Haq Nawaz Bhatti Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass 2007
- [51] H. Duygu Ozsoy, Halil Kumbur, “ Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll” 2006
- [52]Gomes PC, Fontes MPF, da Silva AG, Mendonca ES, Netto RA (2001) Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci Soc Am J* 1115–1121
- [53] McBride M, Sauve S, Hendershot W (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur J Soil Sci* 337–346
- [54] Serrano S, Carrido F, Campbell CG, Garcia-Gonzalez MT (2005) Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma* 91–104
- [55] Στάμου Α. Βογιατζής Ζ. (1994) “Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων”. Αθήνα : Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας,.