

**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

***ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΦΥΛΛΩΝ
ΑΛΟΗΣ ΒΕΡΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ***



ΤΣΙΟΓΚΑ ΦΩΤΕΙΝΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

1. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
2. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων
3. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

«Επιτυχία είναι η ικανότητα να πηγαίνεις από αποτυχία
σε αποτυχία με αμείωτο ενθουσιασμό»

Ουίנסτον Λέοναρντ Σπένσερ-Τσάρτλ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία ειδίκευσης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών (CCL) του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Με την περάτωση της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή **Δρ. Καρακασίδη Μιχαήλ**, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τον ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την ανάθεση της εργασίας αυτής. Επιπλέον, θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, **Αναπληρωτή καθηγητή Δρ. Κωνσταντίνο Η. Σαλμά** και **Καθηγητή Δρ. Δημήτριο Γουρνή**.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την **Δρ. Μαρία Μπαϊκούση**, η οποία στάθηκε στο πλευρό μου από την πρώτη στιγμή καθοδηγώντας με και δίνοντας μου πολύτιμες συμβουλές για την διεκπεραίωση αυτής της έρευνας. Με αγκάλιασε και με ενέταξε με πολλή καλοσύνη στο εργαστήριο του CCL, με βοήθησε να κατανοήσω κάθε τι πρωτόγνωρο και άγνωστο. Επιπρόσθετα, συνέβαλε πολύ στη διεξαγωγή των μετρήσεων Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης και Θερμιδοβαρυμετρίας (DTA-TG) καθώς και στη Φασματοσκοπία Μέσου Υπερύθρου (FT-IR).

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον **Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου** για τη συμβολή του στις Μετρήσεις της Ποροσιμετρίας Αζώτου, στην **Δρ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου** για τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ, στην Υποψήφια Διδάκτορα Σέβη Γκιουζέλ και τον **Δρ. Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο** που με βοήθησαν για τη διεξαγωγή κάποιων πειραμάτων μου επιδεικνύοντας μου τη λειτουργία του Εργαστηριακού Φούρνου μικροκυμάτων.

Φυσικά δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην ομάδα του CCL, καθώς ο καθένας ξεχωριστά συνέβαλε στην ύπαρξη ενός υπέροχου κλίματος συνεργασίας. Ευχαριστώ λοιπόν, την κυρία Σουζάνα Παππά, την **Δρ. Χριστίνα Γιώτη**, τον **Δρ. Γεώργιο Ασημακόπουλο**, την **Δρ. Γιούλη Ζυγούρη**, και τους υποψήφιους διδάκτορες Αναστασία Σπύρου, Θεοδόση Γιούση, Αγγελική Καλούδη και Βικτώρια Σακαβίτση.

Σημαντικό ρόλο στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής και κατ' επέκταση του μεταπτυχιακού είχε ο Κιάπε Σταύρος με τον οποίο συνεργαζόμαστε από το πρώτος έτος του προπτυχιακού, ο Δημήτρης Χρήστου και ο Γεώργιος Κοσμάς με τους οποίους η συνεργασία ξεκίνησε από την αρχή του Δ.Π.Μ.Σ.

Το τελευταίο και πιο μεγάλο ευχαριστώ το φύλαξα για τους δικούς μου ανθρώπους, την οικογένειά μου και τη σχέση μου, που σε κάθε βήμα είναι δίπλα μου και με στηρίζουν για να μπορέσω να εξελιχθώ και να καταφέρω κάθε τι που θεωρώ ακατόρθωτο όντας αρωγοί σε κάθε μου προσπάθεια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Πρόλογος	iv
Περίληψη	vii
Abstract	viii
Κατάλογος Εικόνων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xii
Πίνακας Συντομογραφιών	xiii
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2 ^ο : Θεωρητικό Υπόβαθρο- Βιβλιογραφική Επισκόπηση	3
2.1 Αλόη	3
2.1.1 Απόβλητα βιομηχανιών αλόης	8
2.2 Βιομάζα	8
2.2.1 Κατηγορίες βιομάζας	9
2.2.2 Τύποι βιομάζας	11
2.2.3 Ξηρή και υγρή βιομάζα	12
2.2.4 Συστατικά βιομάζας	12
2.2.5 Θερμοχημική επεξεργασία βιομάζας	17
2.2.5.1 Άμεση Καύση	18
2.2.5.2 Πυρόλυση	18
2.2.5.3 Παράγοντες εξάρτησης πυρόλυσης	19
2.2.5.4 Θερμοχημική επεξεργασία βιομάζας με μικροκύματα	21
2.2.5.5 Πυρόλυση μικροκυμάτων	22
2.2.6 Εφαρμογές Χρήσης βιομάζας	23
2.2.7 Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα χρήσης βιομάζας	24
2.3 Πορώδη Υλικά	24
2.3.1 Άνθρακας	27
2.3.2 Πορώδεις δομές άνθρακα	29
2.3.3 Σύνθεση πορωδών δομών άνθρακα	30
2.3.4 Πορώδη υλικά άνθρακα με μη οργανωμένη δομή	31
2.3.5 Ενεργός άνθρακας	32
2.3.5.1 Παραγωγή ενεργού άνθρακα και μέθοδοι ενεργοποίησης	32
2.3.5.2 Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα	33
2.3.5.3 Εφαρμογές χρήσης ενεργού άνθρακα	34
Κεφάλαιο 3 ^ο : Πειραματικό μέρος	38
3.1 Πρώτες Ύλες	38
3.2 Οργανολογία	38
3.3 Πειραματική διαδικασία	42
3.3.1 Πυρόλυση βιομάζας	42
3.3.2 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή KOH	43
3.3.3 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή ZnCl	43
3.3.4 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή ZnCl σε μικροκύματα	44
3.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού	45
3.4.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	45
3.4.2 Ποροσιμετρία Αζώτου	46
3.4.3 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA/TG)	46
3.4.4 Φασματοσκοπία IR	47

3.4.5 Φασματοσκοπία Raman	48
Κεφάλαιο 4 ^ο : Πειραματικά Αποτελέσματα	49
4.1 Εισαγωγή στην απόδοση στέρεου προϊόντος	49
4.1.1 Απόδοση στέρεου προϊόντος στο συμβατικό φούρνο	49
4.1.2 Απόδοση στέρεου προϊόντος στο φούρνο μικροκυμάτων	49
4.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων	50
4.2.1 Ποροσιμετρία Αζώτου	51
4.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-X	59
4.2.3 Φασματοσκοπία IR	62
4.2.4 Φασματοσκοπία Raman	66
4.2.5 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA/TG)	69
4.3 Γενική Συζήτηση	74
Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα	75
Βιβλιογραφία/ Ιστογραφία	77
Παράρτημα Α	83
Παράρτημα Β	96
Παράρτημα Γ	97

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την αξιοποίηση των αποβλήτων του φυτού αλόη του εργοστασίου Aloe Vera- Hellas Ltd, που εδρεύει στο Ηράκλειο της Κρήτης από το 2012, για σύνθεση πορώδους ενεργού άνθρακα (activated carbon). Για τη σύνθεση του πορώδους άνθρακα χρησιμοποιείται το φύλλο που περισσεύει όταν αφαιρεθεί το εσωτερικό μέρος (γέλη ή τζέλ-gel) της αλόης καθώς επίσης και κάποια κομμάτια φύλλου τα οποία έχουν αλόη αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στη συνέχεια, αυτή η πρώτη ύλη, σκέτο φύλλο ή φύλλο με τζελ, μετατρέπεται σε ενεργό άνθρακα με δύο διαφορετικές διαδικασίες σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η πρώτη διαδικασία είναι η πυρόλυση σε σωληνωτό ηλεκτρικό φούρνο (συμβατική πυρόλυση) , ενώ η δεύτερη είναι η πυρόλυση σε φούρνο μικροκυμάτων.

Η πειραματική μελέτη , ξεκίνησε κάνοντας α) πυρόλυση χωρίς κάποιον ενεργοποιητή και στην συνέχεια, β) με εμποτισμό της πρώτης ύλης με δυο διαφορετικούς ενεργοποιητές (καυστικό κάλιο και χλωριούχο ψευδάργυρο) με σκοπό τη σύγκριση των ιδιοτήτων των τελικών ανθρακούχων προϊόντων.

Οι παραγόμενοι άνθρακες ως προϊόντα της συμβατικής πυρόλυσης και της πυρόλυσης με μικροκύματα (με ή χωρίς τη χρήση ενεργοποιητή), μελετήθηκαν ως προς τη δομή τους, τη σύστασή τους, το πορώδες και τη θερμική τους συμπεριφορά χρησιμοποιώντας διάφορες φασματοσκοπικές και αναλυτικές τεχνικές. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ποροσιμετρία αζώτου, η διαφορική θερμική ανάλυση -θερμοσταθμική (DTA- TG), η φασματοσκοπία Raman, η φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (FT- IR) και η περίθλαση ακτίνων -X (XRD).

Λέξεις κλειδιά: βιομάζα, πορώδης, ενεργός άνθρακας, πυρόλυση, πυρόλυση μικροκυμάτων

ABSTRACT

The aim of this postgraduate thesis is to utilize the waste of the Aloe Vera plant of Aloe Vera-Hellas Ltd factory, located in Heraklion, Crete since 2012, for the synthesis of porous activated carbon. The excess leaf that remains after the gel is removed from the aloe vera plant as well as some pieces of leaves that contain aloe vera but cannot be used are used for the composition of the activated carbon. Then, this raw material, whether plain leaves or leaves with gel, is transformed into activated carbon by two different processes in an inert atmosphere. The first process is conventional pyrolysis in a tube furnace, while the second is microwave pyrolysis.

The experimental study began with pyrolysis without any catalyst and then, the raw material was impregnated with two different catalysts (potassium hydroxide and zinc chloride) in order to compare the properties of the final products.

Finally, the products obtained from conventional pyrolysis and microwave pyrolysis with or without the use of catalyst were evaluated for their structure, composition, porosity, and behavior during heating using various characterization techniques. The characterization techniques used were Nitrogen Porosimetry, Differential Thermal / Thermogravimetric Analysis (DTA/TG), Raman Spectroscopy, Infra-red Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Diffraction (XRD).

Keywords: biomass, porous, activated carbon, pyrolysis, microwave pyrolysis

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 2.1: Φυτό της αλόης χημικές ενώσεις που συνυπάρχουν στα φύλλα και στην εσωτερική γέλη
Εικόνα 2.2: Φύλλο αλόης, διακρίνονται τα διάφορα στρώματα του φύλλου
Εικόνα 2.3: Κύκλος διοξειδίου του άνθρακα κατά την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας
Εικόνα 2.4: Δομή κυτταρίνης
Εικόνα 2.5: Δομικοί λίθοι ημικυτταρίνης
Εικόνα 2.6: Μορφές φαινυλοπροπανίου
Εικόνα 2.7: Δομή ξυλάνης
Εικόνα 2.8: Κατανομή θερμοκρασιών, ροή θερμότητας και ροή μάζας στη συμβατική θέρμανση και τη θέρμανση μικροκυμάτων
Εικόνα 2.9: Διατομή πορώδους στερεού σωματιδίου
Εικόνα 2.10: Κατανομή μεγέθους πόρων σε πορώδη υλικά
Εικόνα 2.11: Κατηγορίες πορώδων υλικών βάσει ισόθερμης προσρόφησης (TYPE I: Microporous, TYPE II: Nonporous, TYPE IV: Mesoporous, TYPE III, V: Weak substrate, TYPE VI: Layering)
Εικόνα 2.12: Αλλοτροπικές δομές άνθρακα
Εικόνα 2.13: Μέθοδος σκληρού εκμαγείου
Εικόνα 2.14: Μέθοδος μαλακού εκμαγείου
Εικόνα 2.15: Διαδικασίες παραγωγής ενεργού άνθρακα
Εικόνα 2.16: Χρήσεις ενεργού άνθρακα
Εικόνα 3.1: Σωληνωτός φούρνος
Εικόνα 3.2: Φούρνος μικροκυμάτων
Εικόνα 3.3: Πυριαντήριο
Εικόνα 3.4: Αντλία και κωνική φιάλη κατά τη διήθηση (αριστερά) και σύστημα κενού με βρύση (δεξιά)
Εικόνα 3.5: Υδραυλική πρέσα
Εικόνα 3.6: Μαγνητικός αναδευτήρας και λουτρό με σιλικόνη και λάδι κατά τη διάρκεια της μεθόδου reflux
Εικόνα 3.7: Μύλος άλεσης
Εικόνα 3.8: Φυγόκεντρος
Εικόνα 3.9: Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X
Εικόνα 3.10: Ποροσίμετρο Αζώτου
Εικόνα 3.11: Συσκευή θερμικής ανάλυσης DTA/TG
Εικόνα 3.12: Συσκευή φασματοσκοπίας υπερύθρου
Εικόνα 3.13: Φασματόμετρο Raman
Εικόνα 4.1: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος aloe_prgo
Εικόνα 4.2: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_1
Εικόνα 4.3: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_2
Εικόνα 4.4: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_3
Εικόνα 4.5: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και

κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_4
Εικόνα 4.6: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_1
Εικόνα 4.7: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου του δείγματος ac_ZnCl_mw_1
Εικόνα 4.8: Ισόθερμη προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_2
Εικόνα 4.9: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_3
Εικόνα 4.10: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_4
Εικόνα 4.11: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_5
Εικόνα 4.12: Περιθλασιγράμματα ακτίνων- X των δειγμάτων aloe_pyro, ac_KOH_1, ac_KOH_2, ac_KOH_3, ac_KOH_4 και ac_ZnCl_1
Εικόνα 4.13: Περιθλασιγράμματα ακτίνων- X των δειγμάτων ac_ZnCl_mw_1, ac_ZnCl_mw_2, ac_ZnCl_mw_3, ac_ZnCl_mw_4 και ac_ZnCl_mw_5
Εικόνα 4.14: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόσταση των διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων d_{002}
Εικόνα 4.15: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των δειγμάτων aloe, aloe_pyro, ac_KOH_1, ac_KOH_2, ac_KOH_3, ac_KOH_4 και ac_ZnCl_1
Εικόνα 4.16: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των δειγμάτων aloe, ac_ZnCl_mw_1, ac_ZnCl_mw_2, ac_ZnCl_mw_3, ac_ZnCl_mw_4 και ac_ZnCl_mw_5
Εικόνα 4.17: Φάσματα Raman των υλικών aloe_pyro, ac_KOH_2, ac_KOH_3 και ac_ZnCl_1
Εικόνα 4.18: Φάσματα Raman των υλικών ac_ZnCl_mw_1, ac_ZnCl_mw_2, ac_ZnCl_mw_3, ac_ZnCl_mw_4 και ac_ZnCl_mw_5
Εικόνα 4.19: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) της σκόνης βιομάζας αλόης
Εικόνα 4.20: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος aloe_pyro
Εικόνα 4.21: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_1
Εικόνα 4.22: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_1
Εικόνα 4.23: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_2
Εικόνα 4.24: Επίδραση θερμοκρασίας σε Α.Σ.Π (%) (πάνω αριστερά), σε ειδική επιφάνεια (πάνω δεξιά), σε γωνία ανάκλασης ακτίνων-X (κάτω αριστερά) και σε λόγο εντάσεων D και G-bands (κάτω δεξιά)
Εικόνα A.1: Περίθλαση Ακτίνων-X από ένα κρύσταλλο
Εικόνα A.2: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης
Εικόνα A.3: Γεωμετρική μορφή πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόγχου υστέρησης της ισοθέρμου προσρόφησης- εκρόφησης
Εικόνα A.4: (α) ένα παράδειγμα ισόθερμου BET, (β) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου NA ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

Εικόνα Α.5: Είδη δονήσεων
Εικόνα Α.6: Σύγκριση έντασης σκέδασης Rayleigh με σκεδάσεων Raman
Εικόνα Α.7: Προέλευση σκέδασης Rayleigh και σκεδάσεων Raman
Εικόνα Α.8:Διαγραμματική παρουσίαση της διαμόρφωσης των συσκευών στο φασματοφωτόμετρο Raman
Εικόνα Γ.1:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_2
Εικόνα Γ.2:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_3
Εικόνα Γ.3:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_4
Εικόνα Γ.4:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_1
Εικόνα Γ.5:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_3
Εικόνα Γ.6:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_4
Εικόνα Γ.7:Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_5

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες και τύποι βιομάζας
Πίνακας 2.2: Περιεκτικότητα (% κ.β.) της βιομάζας από τα βασικά της συστατικά
Πίνακας 2.3: Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κ.β.)
Πίνακας 2.4: Κατηγορίες πυρόλυσης
Πίνακας 2.5: Σύγκριση πυρόλυσης μικροκυμάτων με συμβατική ηλεκτρική θέρμανση
Πίνακας 2.6: Κατηγορίες πορωδών υλικών
Πίνακας 3.1: Πρώτες ύλες
Πίνακας 3.2: Δείγματα που παρασκευάστηκαν με συμβατική πυρόλυση και πυρόλυση μικροκυμάτων
Πίνακας 4.1: Απόδοση στερεού προϊόντος σε συμβατικό φούρνο
Πίνακας 4.2: Απόδοση στερεού προϊόντος σε φούρνο μικροκυμάτων
Πίνακας 4.3: Υλικά που προέκυψαν με συμβατική πυρόλυση και μελετήθηκαν
Πίνακας 4.4: Υλικά που προέκυψαν με πυρόλυση με μικροκύματα και μελετήθηκαν
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου των υλικών που πυρολύθηκαν στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου των υλικών που πυρολύθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων
Πίνακας 4.7: Αποστάσεις d002 σε διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης
Πίνακας 4.8: Οι συχνότητες των ταινιών απορρόφησης στο υπέρυθρο της βιομάζας της αλόης και η απόδοση τους σε δονήσεις δεσμών
Πίνακας 4.9: Οι θέσεις των ταινιών D και G-bands καθώς και ο λόγος των σχετικών τους εντάσεων I_D/I_G για όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν με το φούρνο μικροκυμάτων
Πίνακας 4.10: Ανάλυση διαγραμμάτων θερμικής ανάλυσης της σκόνης βιομάζας αλόης
Πίνακας 4.11: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος aloe_pyro
Πίνακας 4.12: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_1
Πίνακας 4.13: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_1
Πίνακας 4.14: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_2
Πίνακας Β.1: Επιπλέον δείγματα στα οποία δεν έγιναν οι αναλύσεις
Πίνακας Γ.1: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_2
Πίνακας Γ.2: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_3
Πίνακας Γ.3: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_4
Πίνακας Γ.4: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_1
Πίνακας Γ.5: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_3
Πίνακας Γ.6: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_4
Πίνακας Γ.7: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_5

Πίνακας Συντομογραφιών

π.Χ : πρό Χριστού

M.W.P : Microwave Pyrolysis

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

0 D: 0 διάσταση

2 D: 2 διαστάσεις

3D: 3 διαστάσεις

A.Σ.Π: Απόδοση στερεού προϊόντος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνολογική εποχή που διανύουμε έχει ως κύριο χαρακτηριστικό ότι οι ανάγκες τόσο της παραγωγής όσο και της κατανάλωσης ενέργειας αυξάνονται εκθετικά. Η αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων πηγάζει αφ' ενός από την ανάπτυξη των βιομηχανιών και αφετέρου από την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με την ραγδαία άνοδο του βιοτικού επιπέδου. Το πρόβλημα το οποίο έχει εντοπιστεί δεν αφορά μόνο τον πληθυσμό αλλά και την ποσότητα των πόρων που διατίθενται από τον πλανήτη προς εκμετάλλευση για την ικανοποίηση των ανθρωπίνων αναγκών.

Στην παραγωγή της ενέργειας τα ορυκτά καύσιμα είναι αυτά τα οποία έχουν την κυριαρχία, καθώς πρόκειται για πολύ καλή ενεργειακή ύλη, αφού με την καύση τους παράγεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Όμως, λόγω της καύσης τους εκπέμπονται και κάποια αέρια που μολύνουν την ατμόσφαιρα. Από την καύση τους υπερθερμαίνεται ο πλανήτης, καθώς εκπέμπεται μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Άλλες ουσίες οι οποίες είναι επιβλαβείς και εκπέμπονται λόγω της καύσης είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Το SO_2 και το NO_x αντιδρούν με νερό, οξυγόνο και άλλες χημικές ουσίες για να σχηματίσουν θειικά και νιτρικά οξέα. Στη συνέχεια αναμιγνύονται με νερό και άλλα υλικά πριν πέσουν στο έδαφος (φαινόμενο της όξινης βροχής).

Η καύση των ορυκτών καυσίμων παράγει κάθε χρόνο κατά μέσο όρο 21,3 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα. Η μισή ποσότητα απορροφάται από τη βιόσφαιρα της γης και η υπόλοιπη παραμένει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακόμη, οφείλουμε να τονίσουμε ότι η διαδικασία σχηματισμού των καυσίμων αυτών γίνεται με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς. Επί της ουσίας πρόκειται για πηγές οι οποίες είναι μη ανανεώσιμες ή δύσκολα ανανεώσιμες. Από τους επιστήμονες έχει υπολογιστεί ότι το πετρέλαιο μέσα στα επόμενα πενήντα χρόνια, αν συνεχιστεί να καταναλώνεται με αυτούς τους ρυθμούς, θα έχει εξαφανιστεί. Επιπλέον, είναι αδύνατον να στηριχτούμε στους γαιάνθρακες και στα γαιαέρια για την παραγωγή ενέργειας γιατί και αυτά θα εξαντληθούν στα επόμενα 150 έτη.

Έτσι, καθίσταται απαραίτητο να κάνουμε στροφή σε άλλες μορφές ενέργειας ώστε να επιλυθούν τα παραπάνω προβλήματα. Ορισμένες εναλλακτικές ή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, ωστόσο πρόκειται για μορφές ενέργειας με χαμηλές ενεργειακές αποδόσεις καθώς ο μέγιστος βαθμός απόδοσης δεν μπορεί να ξεπεράσει το 14% στην ηλιακή ενέργεια και το 59% στην αιολική σύμφωνα με το όριο του Betz. Επιπρόσθετα, αυτές οι δύο εναλλακτικές πηγές είναι μη αδιάλειπτου χαρακτήρα, δηλαδή δεν μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει σταθερή εισροή ηλιακής και αιολικής ενέργειας για κάθε χρονικό διάστημα μέσα στην ημέρα.

Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι η βιομάζα, η οποία είναι σε πληθώρα ειδικά στον ελλαδικό χώρο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στους ερευνητές, καθώς είναι ανανεώσιμη πηγή και παρέχει σταθερή τροφοδοσία. Η βιομάζα με ορθή αξιοποίηση μπορεί ακόμη και να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα. Η καύση της βιομάζας

αποτελεί τη πιο διαδεδομένη χρήση που έχει ως στόχο την παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον, η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα με διαδικασίες όπως η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η αναερόβια χώνευση. Στη συνέχεια, αυτά τα βιοκαύσιμα μπορούν να εισαχθούν σε ειδικούς καυστήρες και να παράγουν ηλεκτρική και θερμική ενέργεια.[1]

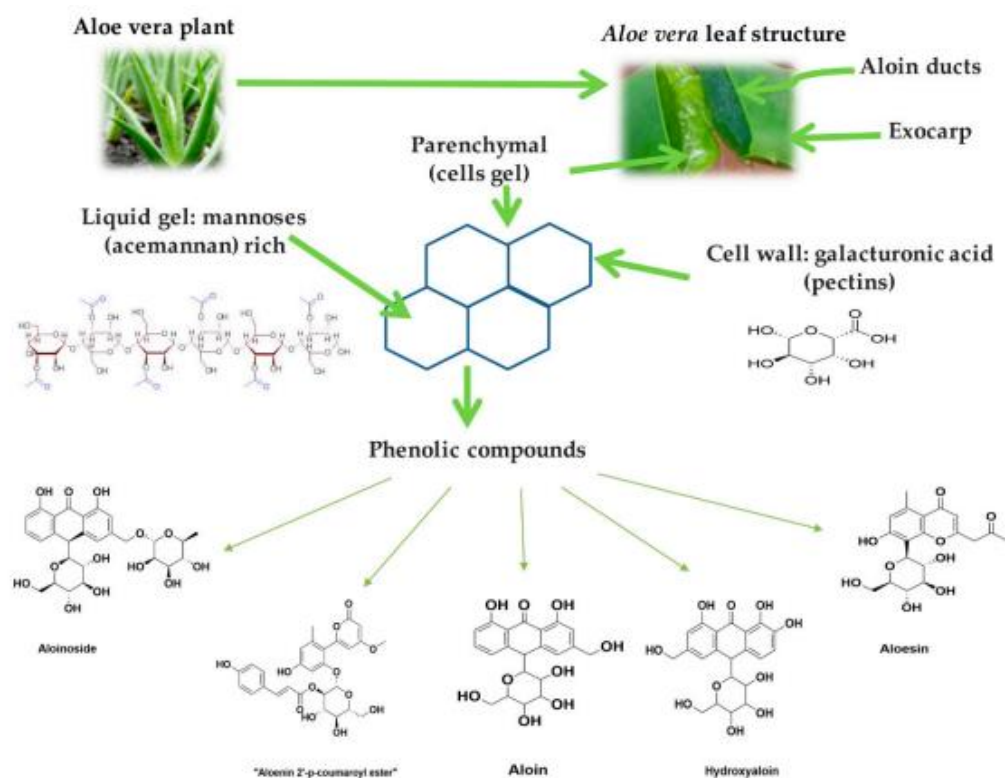
Η πυρόλυση της βιομάζας, που είναι και η τεχνική που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία, προκαλεί ανθρακοποίηση της βιομάζας και έτσι παράγεται άνθρακας με προηγμένες ιδιότητες που μπορεί να αξιοποιηθεί για πληθώρα εφαρμογών τόσο σε επιστημονικούς όσο και εμπορικούς τομείς, όπως ο καθαρισμός υγρών και αέριων ρύπων, ετερογενή κατάλυση, αποθήκευση φυσικών πόρων, βελτιωμένη εξόρυξη πετρελαίου κ.α. Τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές έχουν ασχοληθεί και με την πυρόλυση βιομάζας με μικροκύματα, καθώς προσφέρει γρήγορες και ομογενείς θερμικές αντιδράσεις, σε αντίθεση με τη συμβατική πυρόλυση. Η θέρμανση μικροκυμάτων βελτιώνει το ρυθμό της αντίδρασης και την απόδοση, οι αντιδράσεις γίνονται σε λιγότερο χρόνο και χαμηλότερη θερμοκρασία και τέλος, το υλικό που προκύπτει έχει βελτιωμένες δομικές ιδιότητες.

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της ανθρακοποίησης της βιομάζας του φυτού της αλόης τόσο με συμβατική πυρόλυση όσο και με πυρόλυση μικροκυμάτων με ή χωρίς τη χρήση ενεργοποιητών. Αναλυτικά, στο 2^ο κεφάλαιο που είναι το θεωρητικό υπόβαθρο θα γίνει μια αναφορά στην πρώτη ενότητα για την αλόη, τα συστατικά της, τα οφέλη της και τις χρήσεις της. Στην επόμενη ενότητα του ίδιου κεφαλαίου, γίνεται συζήτηση για τη βιομάζα, τις κατηγορίες της, τα συστατικά της, τους τρόπους αξιοποίησής της, τις θερμοχημικές επεξεργασίες που μπορούν να γίνουν και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που υπάρχουν από τη χρήση αυτής. Στην τρίτη ενότητα, γίνεται ανάλυση των πορωδών υλικών, του άνθρακα και τον δομών του, της σύνθεσης των πορωδών υλικών άνθρακα, του ενεργού άνθρακα και τις εφαρμογές χρήσης του. Στο 3^ο κεφάλαιο, που πρόκειται για το πειραματικό μέρος της εργασίας, παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες και οι εργαστηριακές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, οι πειραματικές διαδικασίες και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των υλικών. Οι θεωρητικές βασικές αρχές των τεχνικών χαρακτηρισμού παρουσιάζονται στα παραρτήματα. Στο 4^ο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από κάθε τεχνική χαρακτηρισμού ενώ, στο 5^ο και τελευταίο κεφάλαιο γίνεται εξαγωγή των συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 ΑΛΟΗ

Η πρώτη ύλη, η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι το φυτό της αλόης και πιο συγκεκριμένα, τα φύλλα χωρίς το τζέλ και σε κάποιες περιπτώσεις κάποια κομμάτια φύλλων τα οποία περιέχουν τζέλ. Έτσι, κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια μικρή αναφορά στο φυτό της αλόης.



Εικόνα 2.1: Φυτό της αλόης χημικές ενώσεις που συνυπάρχουν στα φύλλα και στην εσωτερική γέλη [4]

Τα οφέλη και οι θεραπευτικές ιδιότητες του φυτού της αλόης είναι γνωστά από την αρχαιότητα ακόμη. Το πρώτο γραπτό κείμενο, στο οποίο γίνεται αναφορά για την αλόη χρονολογείται περίπου το 2100 π.Χ. , την εποχή του πολιτισμού των Σουμερίων. Στην αρχαιότητα την αποκαλούσαν ως το «Βότανο της Αθανασίας». Ποικίλοι λαοί όπως, οι Πέρσες, οι Βαβυλώνιοι, οι Ρωμαίοι, οι Αιγύπτιοι και οι Έλληνες την ονόμαζαν “η αλόη η γνήσια” και τη χρησιμοποιούσαν για τη θεραπεία των πληγών. Αρχαίοι συγγραφείς έχουν κάνει αναφορά για την αλόη με τον όρο «μοναδική», επισημαίνοντας τελετουργίες καλλωπισμού οι οποίες γίνονταν με την αλόη ανάμεσα στις συζύγους των Φαραώ στην Αίγυπτο. Ακόμη, σε απεικονίσεις

ιερογλυφικών της Αιγύπτου έχει παρατηρηθεί η χρήση της για τη θεραπεία του καταρράκτη.

Τέλος, κατά τη Μεσαιωνική περίοδο, χρησιμοποιούσαν το υγρό του φύλλου της αλόης, το τζέλ, ως θεραπευτικό και σε αρκετές περιπτώσεις ως καθαρκτικό. Θεωρείται το υγρό αυτό ως ένα θαύμα της φύσης, καθώς, χάρη στα συστατικά του μπορεί να αξιοποιηθεί τόσο για θεραπεία όσο και για καλλυντικούς σκοπούς [2,3,4].

«Τέσσερα φυτά είναι απαραίτητα για την υγεία του ανθρώπου: το σιτάρι, η άμπελος, η ελιά και η αλόη βέρα. Το πρώτο τον τρέφει, το δεύτερο αναζωογονεί το πνεύμα του, το τρίτο του χαρίζει αρμονία, το τέταρτο τον θεραπεύει». , όπως έχει αναφερθεί από το Χριστόφορο Κολόμβο [2,3,4].

Η αλόη η γνήσια, Aloe Vera, είναι ένα φυτό το οποίο ανήκει στην οικογένεια των πόων και πιο συγκεκριμένα στα κρίνα. Το ύψος της μπορεί να φτάσει από 60 έως και 100 εκατοστά. Τα φύλλα της είναι παχιά και σαρκώδη, χωρίς μίσχο, το χρώμα τους θολό πράσινο- γκρι, και ενώνονται στο κύριο στέλεχος του φυτού σε μοτίβο ροζέτας και είναι οδοντωτά [5,6].

Τα φύλλα της αποτελούνται από τέσσερα στρώματα:

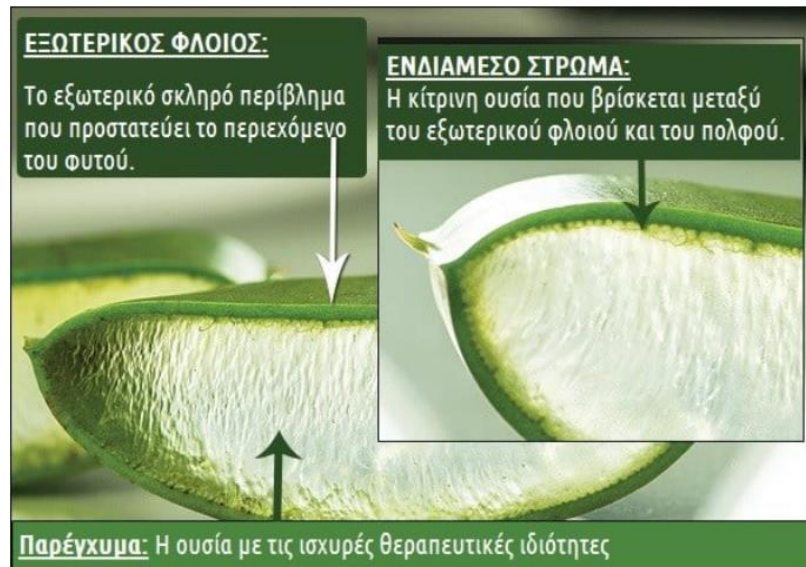
-  Το φλοιό
-  Τον υποφλοιώδη χιτώνα (sap)
-  Το στρώμα της κόλλας (latex)
-  Το παρέγχυμα (πολφός)

Ο φλοιός είναι λεπτός με πράσινο χρώμα και καλύπτει όλη την επιφάνεια του φύλλου. Καλύπτεται από μια σειρά επιδερμοειδών κυττάρων, τα οποία είναι πλατιά, ενώ κάτω από την επιδερμίδα βρίσκονται περίπου δέκα σειρές κυβοειδών κυττάρων. Στο φλοιό περιέχονται όλα τα φωτοσυνθετικά στοιχεία καθώς επίσης εκεί γίνεται και η σύνθεση όλων των φυσικών θρεπτικών συστατικών που βρίσκονται στην αλόη.

Ο υποφλοιώδης χιτώνας αποτελείται από περιοδικές ινώδεις δεσμιδωτές προεκβολές που διατρέχουν όλο το μήκος του φύλλου καθώς επίσης και από γιγαντιαία επιμηκυμένα κύτταρα. Λόγω του χρώματός του καλείται και «κίτρινο αίμα». Προστατεύει το φυτό από τα έντομα και τα ζώα και η γεύση του είναι αρκετά πικρή. Αυτό το υγρό βλέπουμε όταν κόβεται το φύλλο της αλόης.

Το στρώμα της κόλλας (latex) είναι πλούσιο σε μεγαλομοριακά σάκχαρα, τους πολυσακχαρίτες. Σε αυτούς κατατάσσεται και το περίφημο acemannan.

Τέλος, το παρέγχυμα αποτελείται από τα κύτταρα του παρεγχύματος. Αυτά περιέχουν ένα διαφανές, βλεννώδες υγρό, το τζελ αλόης.



Εικόνα 2.2: Φύλλο αλόης, διακρίνονται τα διάφορα στρώματα του φύλλου[6]

Η αλόη δεν πήρε τυχαία τον όνομα “μοναδική”, καθώς πρόκειται για ένα φυτό με πάρα πολλά συστατικά. Επειδή χάρη σε αυτά παρουσιάζει πολλά οφέλη αξίζει να τα δούμε και πιο αναλυτικά [2,3].

Αρχικά, η αλόη είναι πλούσια σε βιταμίνες όπως Α, Β, C, Ε, οι οποίες ενεργοποιούν τις διαδικασίες καθαρισμού του οργανισμού και συμβάλλουν στην ανάπτυξη υγιούς δέρματος, μαλλιών, δοντιών και ούλων. Πιο συγκεκριμένα η βιταμίνη Ε βοηθάει στην ενίσχυση της άμυνας του οργανισμού απέναντι στους ιούς, στην πρόληψη της καρκινογένεσης και τη βελτίωση της ενεργητικότητας και γονιμότητας. Οι βιταμίνες που ανήκουν στην ομάδα Β, Β1, Β2, Β3, Β6, Β12 και φυλλικό οξύ, βοηθούν στην καλή λειτουργία της καρδιάς, την όραση, την καλή λειτουργία του νευρικού και μυϊκού συστήματος, βελτιώνουν τη μνήμη, τη συγκέντρωση και την ισορροπία. Το φυλλικό οξύ είναι απαραίτητο για τη σύνθεση τόσο του RNA όσο και του DNA του οργανισμού.

Επιπλέον, η αλόη περιέχει και αρκετά μέταλλα, όπως ασβέστιο, κάλιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, φώσφορο, ψευδάργυρο, χαλκό, νάτριο, χρώμιο, σίδηρο και σελήνιο, το οποίο είναι αντιοξειδωτικό. Όσο αφορά τα οξέα, έχει μηλικό οξύ, σαλικυλικό οξύ, το οποίο έχει παυσίπονες ιδιότητες και μαλικό οξύ που βοηθάει στη ρύθμιση του σακχάρου του αίματος σε ανθρώπους που πάσχουν από σακχαρώδη διαβήτη.

Ακόμη, αποτελείται από αρκετούς τύπους ενζύμων, όπως η βραδυκινάση, η οποία έχει εξαιρετικές θεραπευτικές ιδιότητες τόσο για το δέρμα όσο και για τους ιστούς. Άλλα ένζυμα που παρατηρούνται είναι η οξειδάση, η αμυλάση, η καταλάση, η κελλουλάση, η λιπάση, η αλανινάση, η φωσφατάση, η υδρογονάση και η κρεατινική φωσφοκινάση.

Επιπρόσθετα, έχει και πληθώρα αμινοξέων, όπως λυσίνη, θρεονίνη, βαλίνη, μεθιονίνη, ισολευκίνη, φαινυλαλανίνη, θρυπτοφάνη, αργινίνη, ασπαραγινικό οξύ, γλουταμινικό οξύ, σερίνη, γλυκίνη, αλανίνη, ιστιδίνη, τυροσίνη, προλίνη, κυστίνη, υδροξυπρολίνη και λευκίνη.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην ενότητα που αναλύουμε τη δομή της αλόης, περιέχει και κάποιους πολυσακχαρίτες καθώς επίσης και μονοσακχαρίτες. Αυτοί είναι η αραβινόζη, η γαλακτόζη, η γλυκόζη, η μαγνόζη, η κυτταρίνη, η ξυλόζη, η ραμνόζη, το γαλακτουρονικό οξύ και το γλουκορονικό οξύ. Άλλα συστατικά της είναι η σαπογενίνη, η χολίνη, η Β-καροτίνη και στερόλες όπως, καμπεστερόλη, Β-σιτοστερόλη και λουπεόλη.

Τέλος, αξίζει να αναφερθούμε και στα αιθέρια έλαια. Τα αιθέρια έλαια έχουν βακτηριοκτόνες και αντισηπτικές ιδιότητες και η δράση τους είναι κατά των ιών. Τα αιθέρια έλαια δεν έχουν παρενέργειες. Άξιες αναφοράς είναι και η λιγνίνη και η σαπονίνη. Η πρώτη παίζει σημαντικό ρόλο στην καλή λειτουργία του μεταβολισμού και στην παχυσαρκία και βελτιώνει την καλή απορροφητικότητα των καλλυντικών στο δέρμα. Η δεύτερη χαρακτηρίζεται από αντισηπτικές και καθαριστικές ιδιότητες. Πρόκειται για μία ουσία η οποία είναι φυσική.

Μελετώντας προσεκτικά τα συστατικά της αλόης μπορούμε να καταλάβουμε την πληθώρα οφελών που έχει για τον οργανισμό. Σε αυτή την υποενότητα θα απариθμήσουμε ποια είναι αυτά[3,4].

- ✚ Τονώνει το ανοσοποιητικό σύστημα.
- ✚ Παρέχει ενέργεια.
- ✚ Βοηθάει στην καλή λειτουργία του πεπτικού συστήματος.
- ✚ Ενεργοποιεί τον μεταβολισμό και ρυθμίζει το βάρος.
- ✚ Σταθεροποιεί τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα στους διαβητικούς.
- ✚ Έχει αντισηπτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες.
- ✚ Έχει επουλωτική δράση και αναπλάθει τον ιστό.
- ✚ Έχει αντιφλεγμονώδη, αντιμυκητιακή και αντιβιοτική δράση.
- ✚ Μειώνει την ουλίτιδα και την πλάκα.
- ✚ Βοηθάει στη μείωση της αρτηριακής πίεσης.
- ✚ Βοηθάει στην παραγωγή κολλαγόνου.
- ✚ Μειώνει τον κίνδυνο καρδιαγγειακών παθήσεων.
- ✚ Βοηθάει στην καλή καρδιακή, νευρομυϊκή λειτουργία και την υγεία των οστών.
- ✚ Βοηθάει στην διαστολή των αγγείων, το οποίο έχει ως συνέπεια τη μεταφορά θρεπτικών στοιχείων στην επιδερμίδα.
- ✚ Ανακουφίζει από τους πόνους των αρθρώσεων.
- ✚ Ηρεμεί το νευρικό σύστημα.
- ✚ Αποτρέπει την εμφάνιση κυτταρίτιδας.
- ✚ Βοηθάει τον περιορισμό των μυϊκών, σκελετικών πόνων, των κολικών καθώς και τις κρίσεις άσθματος.
- ✚ Χάρη στο Β-sitosterol δρα ενάντια στη χοληστερίνη και τη διατηρεί σε χαμηλά επίπεδα.
- ✚ Τέλος, έχει αντισηπτική δράση, αυξάνοντας τη διάχυση του αίματος στην τραυματισμένη περιοχή, ενώ παράλληλα διεγείρει τους ιστούς και τα κύτταρα του δέρματος, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη θεραπεία της πληγής.

Δεν είναι γνωστή η ύπαρξη τοπικών παρενεργειών στο δέρμα έπειτα από τη χρήση αλόης [2]. Ωστόσο, μία διετής μελέτη τοξικότητας η οποία είχε γίνει σε

αρσενικά και θηλυκά ποντίκια είχε δείξει καρκινογόνα δραστηριότητα σε όγκους του παχέος εντέρου μετά από κατανάλωση ολόκληρου του φύλλου της αλόης. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει κάποια αντίστοιχη ένδειξη στους ανθρώπους.

Στο ανθρώπινο επίπεδο έχουν αναφερθεί συμπτώματα διάρροιας και κοιλιακές κράμπες έπειτα από κατανάλωση αλόης από στόματος χρήση. Αυτό, απαιτεί προσοχή καθώς υπάρχει πιθανότητα μείωσης απορροφητικότητας των χαπιών λόγω διάρροιας καθώς η αλόη έχει και καθαρκτική δράση. Ακόμη, έχουν παρατηρηθεί και κάποιες περιπτώσεις οξείας ηπατίτιδας, όμως δεν μπορούμε να επιρρίψουμε ευθύνες στην αλόη, καθώς δεν υπάρχουν αρκετές αποδείξεις, έτσι ώστε να γίνει απόλυτος συσχετισμός. Προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν κίνδυνοι, θα κρινόταν απαραίτητο να αναγράφονται περισσότερες πληροφορίες σε κάθε προϊόν της αλόης, τόσο για τη χρήση του όσο και για τις αναλογίες και τις δόσεις οι οποίες είναι αρκετές και δεν προκαλούν παρενέργειες.

Αφού παραθέσαμε ποια είναι τα οφέλη της αλόης και οι παρενέργειες αυτής στον ανθρώπινο οργανισμό θα δούμε τις σημαντικότερες ποικιλίες της αλόης και κάποια στοιχεία που αφορούν τόσο την καλλιέργειά της όσο και τη φροντίδα της [1,2,4].

Υπάρχουν περισσότερα από 250 είδη αλόης. Ωστόσο, οι πιο γνωστές και πολυσύχναστες ποικιλίες είναι:

- ✚ Aloe Barbadensis Miller, ή αλλιώς Aloe Vera
- ✚ Aloe Saponaria
- ✚ Aloe Chine sis
- ✚ Aloe Variegata
- ✚ Aloe Forex
- ✚ Aloe Lalifolia
- ✚ Curacao Aloe
- ✚ Aloe Parvula
- ✚ Aloe Dichotoma
- ✚ Aloe Peglerae

Τα βασικά χαρακτηριστικά τα οποία θα έπρεπε να γνωρίζουμε για την καλλιέργεια της αλόης είναι τα εξής:

- ✚ Φυτρώνει και αναπτύσσεται σε πολλούς τύπους εδαφών, όμως το πιο ιδανικό είναι το ελαφρύ αμμώδες έδαφος.
- ✚ Το καλύτερο έδαφος για την καλλιέργειά της είναι το ελαφρώς αλκαλικό, με pH μεταξύ 7 και 7,6.
- ✚ Η ιδανική θερμοκρασία για την ανάπτυξή της είναι 20-25 °C.
- ✚ Όπως όλα τα παχύφυτα, έτσι και η αλόη έχει μεγάλη αντοχή στη ξηρασία, ωστόσο, η υπερβολική ξηρασία έχει αρνητικές επιδράσεις στην ανάπτυξή της.
- ✚ Όσον αφορά το πότισμα, το ιδανικότερο είναι συχνές και μικρές ποσότητες νερού, περίπου μισό λίτρο/ φυτό.
- ✚ Πρόκειται για φυτό με σύστημα ριζών, το οποίο δεν προχωράει σε μεγάλο βάθος στο έδαφος.
- ✚ Δεν χρειάζεται ψεκασμούς και φυτοφάρμακα, καθώς δεν προσβάλλεται από ασθένειες.

- ✚ Η κατάλληλη περίοδος για φύτευση είναι από το Μάρτιο μέχρι και τον Οκτώβριο.

Τα στάδια που αφορούν τη φροντίδα της είναι τέσσερα:

- ✚ Καθαρισμός ζιζανίων με τα χέρια.
- ✚ Κορφολόγημα, για την εξάλειψη της ανθοφορίας.
- ✚ Φύτεμα σε έδαφος με καλή αποστράγγιση και σε περιοχές με θερμοκρασίες άνω των 0 °C.
- ✚ Λίπανση με βιολογικά λιπάσματα με μικρή περιεκτικότητα σε άζωτο όπως ξηρή κοπριά ζώων ή κομπόστ.

Τέλος, καλό θα ήταν να αναφερθούμε και στους εχθρούς που έχει η αλόη. Η λίστα τους είναι πολύ μικρή και αποτελείται από τον παγετό, το πολύ νερό, το σαλιγκάρι και τις μυκητιάσεις, βακτηριώσεις.

2.1.1 Απόβλητα βιομηχανιών αλόης

Έπειτα από μια περιεκτική μελέτη, η οποία έγινε πάνω στο φυτό της αλόης, γίνεται αντιληπτό ότι τα οφέλη αυτού του φυτού υπερτερούν έναντι των παρενεργειών των οποίων θα μπορούσε να έχει. Εφόσον πρόκειται για ένα τόσο πολύτιμο φυτό είναι απολύτως κατανοητό να έχει μεγάλη απήχηση στο καταναλωτικό κοινό. Έτσι, η ευρεία κατανάλωση του τόσο σε προϊόντα καλλυντικής φύσης όσο και σε συμπληρώματα διατροφής έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη παραγωγή του συγκεκριμένου φυτού.

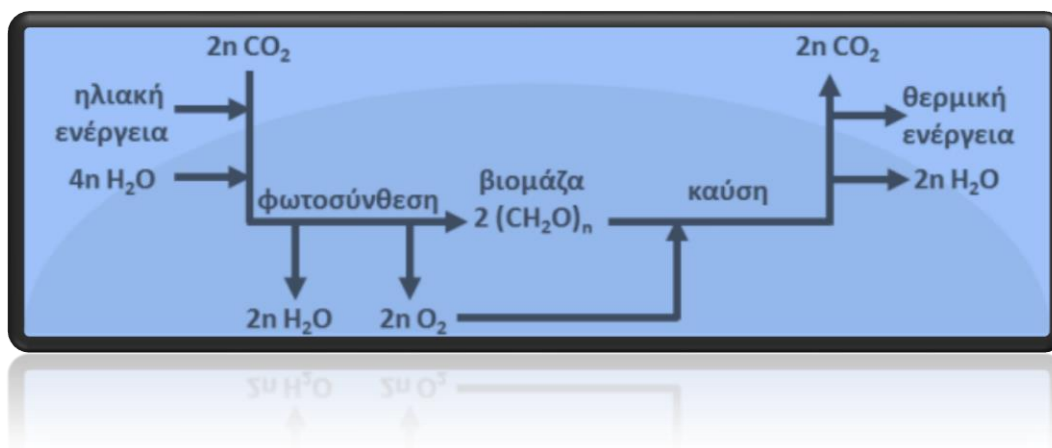
Με την αύξηση της παραγωγής του φυτού της αλόης είναι φυσικό και επόμενο να υπάρχει και αύξηση στα απόβλητα καθώς τμήματα του φυτού δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με κάποιο τρόπο και έτσι απορρίπτονται. Με τη σωστή αξιοποίηση αυτών των αποβλήτων αλόης μπορεί να επωφεληθεί πολύ η αγορά, καθώς τα τελευταία χρόνια η βιομάζα είναι μια πολύ δυνατή εναλλακτική πηγή ενέργειας. Έτσι, στην παρούσα διπλωματική εργασία θα δούμε τρόπους αξιοποίησης της βιομάζας της αλόης μετά την απόρριψή της από τις βιομηχανίες.

2.2 BIOMAZA

Ο πιο αξιόπιστος ορισμός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη βιομάζα είναι αυτός ο οποίος απονεμήθηκε από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28. Πρόκειται για το «βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα» προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς επίσης και το «βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα» των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Εν γένει, ως βιομάζα αποκαλείται οποιοδήποτε υλικό μπορεί να παραχθεί τόσο από φυτικούς όσο και από ζωικούς οργανισμούς ή απόβλητα και δύναται να αξιοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας [7].

Η βιομάζα έχει τη δυνατότητα να παραχθεί είτε πρωτογενώς μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης των φυτικών οργανισμών, βιολογική διαδικασία μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατάνθρακες που αποτελούν τα δομικά συστατικά των φυτών, παρά τις διαφοροποιήσεις που μπορεί να έχουν γίνει κατά τη μεταφορά από οργανισμό σε οργανισμό χάρη στις τροφικές αλυσίδες που υπάρχουν στο οικοσύστημα. Ή ακόμη και δευτερογενώς, όπου η οργανική ύλη μετασχηματίζεται σε δομικά συστατικά ως τροφή για άλλους οργανισμούς και καταλήγει ως απόβλητο του μεταβολισμού τους. Έτσι, τελικά, η βιομάζα χαρακτηρίζεται ως το σύνολο της βιολογικής ύλης της βιόσφαιρας, τόσο ως φυτικός, ζωικός, μικροβιακός ιστός όσο και ως απόβλητο ή υπόλειμμα ενός οργανισμού [8,9,10].

Επιπρόσθετα, η βιομάζα μπορεί να βρεθεί δεσμευμένη και αποθηκευμένη με τη μορφή ηλιακής ενέργειας, η οποία έχει προκύψει έπειτα από τη φωτοσύνθεση των φυτικών οργανισμών. Τα φυτά παρουσία ηλιακής ενέργειας φωτοσυνθέτουν και μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα και το νερό που υπάρχει στο έδαφος, σε οξυγόνο και σάκχαρα. Τα σάκχαρα, είναι ενώσεις οργανικές και αποτελούν τη βιομάζα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. Η εξίσωση που περιγράφει την φωτοσύνθεση είναι: $6H_2O + 6CO_2 + \text{ηλιακή ενέργεια} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ [8,10].



Εικόνα 2.3: Κύκλος διοξειδίου του άνθρακα κατά την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας[11]

2.2.1 Κατηγορίες βιομάζας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η βιομάζα είναι οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τους φυτικούς οργανισμούς. Οι κύριες κατηγορίες βιομάζας είναι η υπολειμματική και αυτή που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες.

Η υπολειμματική βιομάζα αποτελείται από τέσσερις υποκατηγορίες, τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα αστικά απόβλητα και τα βιομηχανικά απόβλητα [12].

Αγροτικά υπολείμματα

Πρόκειται για υπολείμματα, τα οποία προέρχονται από καλλιέργειες, όπως επίσης και ζωικά υπολείμματα. Τα πρώτα αφορούν τα μη βρώσιμα μέρη των φυτών που ξεμένουν στους αγρούς έπειτα της συγκομιδής. Τα δεύτερα ή αλλιώς κοπριά προέρχονται από τα εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά. Αποτελούν τη σημαντικότερη ποσότητα αποβλήτων στη χώρα μας λόγω της ανάπτυξης που έχει η κτηνοτροφία στον ελληνικό χώρο.

Δασικά υπολείμματα

Αφορά τα μη χρησιμοποιούμενα υπολείμματα υλοτομίας, τα δέντρα που δεν διατίθενται στην αγορά, τα νεκρά ξύλα, τα υπολείμματα από την επεξεργασία του ξύλου, όπως το πριονίδι, το ροκανίδι και τα θρύμματα ξύλου και τέλος, όσα δέντρα κόβονται για την προστασία των δασών.

Αστικά απόβλητα

Όπως καταλαβαίνουμε είναι τα απόβλητα που προέρχονται από τα νοικοκυριά, από διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής, από εμπορικές δραστηριότητες και από τον καθαρισμό κοινόχρηστων χώρων και δρόμων.

Βιομηχανικά απόβλητα [13]

Είναι απόβλητα γεωργικών βιομηχανιών και βιομηχανιών παραγωγής τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα:

- ✓ Πυρήνες από βιομηχανίες μεταποίησης φρούτων
- ✓ Ελαιοπυρήνες από ελαιουργεία
- ✓ Πυρηνόξυλο από πυρηνελαιουργεία
- ✓ Φύλλα και άχρηστες ίνες από εκκοκκιστήρια βαμβακιού
- ✓ Κελύφη αμυγδάλων από σπαστήρια αμυγδάλων
- ✓ Φλοιούς ρυζιών από ορυζόμυλους.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι αυτοφυή ή καλλιεργούμενα, παραδοσιακά ή νέα είδη που χρησιμοποιούνται για ενεργειακούς σκοπούς. Στις παραδοσιακές καλλιέργειες συγκαταλέγονται το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, ο ηλιάνθος και τα ζαχαρότευτλα. Οι νέες χωρίζονται σε δασικές και γεωργικές (ετήσιες, πολυετείς) και είναι υψηλής παραγωγικότητας σε βιομάζα [14].

Οι δασικές ενεργειακές καλλιέργειες που μπορούμε να συναντήσουμε στην Ελλάδα είναι:

- ✓ Είδη ευκαλύπτων (*Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus camaldulensis*)
- ✓ Ψευδοκακία (*Robinia pseudocacia*)

Οι πολυετείς γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες στην Ελλάδα είναι:

- ✓ Αγριαγκινάρα (*Cynara Brauncarcunculus* L.)
- ✓ Καλάμι (*Arundo donax* L.)
- ✓ Μίσχανθος (*Mischanthus x giganteus* GREEF et DEU)
- ✓ Switchgrass (*Panicum virgatum* L.), είδος κεχριού

Οι ετήσιες γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες στην Ελλάδα είναι:

- ✓ Αραβόσιτος (*Zea mays* L.)

- ✓ Γλυκό και ινώδες σόργο (*Sorghum bicolor* L.)
- ✓ Ελαιοκράμβη (*Brassica bapus* L, *Brassica carinata* L. Braun)
- ✓ Ζαχαρότευτλα (*Beta vulgaris* L.)
- ✓ Ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.)
- ✓ Ιβίσκος (*Hibiscus cannabinus* L.)
- ✓ Κριθάρι (*Hordeum sativum/ Vulgare* L.)
- ✓ Μαλακό Σιτάρι (*Triticum aestivum* L.)

Τέλος, κάποια ακόμη είδη που καλλιεργούνται στην υπόλοιπη Ευρώπη και ανήκουν στα ενεργειακά φυτά είναι ιτιά, σικάλη, τριτικάλε, λεύκα, ήμερη κάνναβη, σκλήθρος, κολοκάσι και ψευδολινάρι.

2.2.2 Τύποι βιομάζας

Ένας άλλος τρόπος διαχωρισμού της βιομάζας που δεν αφορά την πηγή από την οποία προήλθε θα αναλυθεί σε αυτή την ενότητα και στη συνέχεια θα συνδέσουμε αυτές τις κατηγορίες με τις πηγές προέλευσης που προαναφέρθηκαν. Οι κατηγορίες που θα δούμε είναι πέντε [15]:

- ✚ Ξυλώδης Βιομάζα
- ✚ Αγρωστώδης (ποώδης) βιομάζα
- ✚ Ζωικά Απόβλητα
- ✚ Ενεργός ιλύ
- ✚ Υδρόβια φυτά

Η αγρωστώδης βιομάζα, μπορεί να χωριστεί σε υψηλής και χαμηλής υγρασίας, ενώ η ξυλώδης και τα ζωικά απόβλητα έχουν χαμηλά ποσοστά υγρασίας, αντίθετα από τα υδρόβια φυτά και την ενεργό ιλύ που έχουν υψηλά ποσοστά υγρασίας. Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 θα δούμε τις κατηγορίες και τους τύπους της βιομάζας.

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες και τύποι βιομάζας [15]

Α.ΑΓΡΟΤΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ:	
1. από ενεργειακές καλλιέργειες	
ξυλώδης	Δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. ακακία, λεύκα, ιτιά, ευκάλυπτος, κ.α.)
αγρωστώδης	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. καλάμι, μίσχανθος, αγριαγκινάρα κ.α.) για βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία.
υγρή αγρωστώδης	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. αραβόσιτος) για βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία.
σακχάρων/ αμύλου	Ενεργειακές καλλιέργειες βιομάζας πλούσια σε σάκχαρα/ άμυλο.
ελαίων	Ενεργειακές καλλιέργειες σπόρων πλούσια σε έλαια.
2. από αγροτικά υπολείμματα	
ξυλώδης	Υπολείμματα από δενδρώδης πολυετής καλλιέργειες.
αγρωστώδης	Υπολείμματα από ετήσιες καλλιέργειες.
3. από ζωικά απόβλητα	

ξηρή	Απόβλητα πτηνοτροφίας και αμνοεριφίων με χαμηλά ποσοστά υγρασίας.
υγρή	Απόβλητα βοοειδών και χοίρων με υψηλά ποσοστά υγρασίας.
B. ΔΑΣΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ:	
1. από την άμεση δασική παραγωγή	
υφιστάμενη	Κορμοί προορισμένοι για παραγωγή επίπλων, χαρτιού, οικοδομικής ξυλείας και λοιπών ξύλινων αντικειμένων.
συμπληρωματική	Δυνητική παραγωγή κορμών μη ενεργειακών χρήσεων που προορίζεται για ενεργειακούς σκοπούς.
2. από υπολείμματα υλοτομίας και βιομηχανίας ξύλου	
πρωτογενή	Υπολείμματα υλοτομίας δασικών περιοχών, όπως βάσεις δέντρων, ρίζες, κλαδιά και φύλλα.
δευτερογενή	Υπολείμματα ξύλου από βιομηχανία και επεξεργασία
τριτογενή	Αστικά απορρίμματα ξύλου και ξύλο από κατεδαφίσεις
Γ. ΑΠΟΒΛΗΤΑ	
Γ.1 πρωτογενή	Ξυλώδης/χορτώδης βιομάζα από κήπους, πάρκα, νησίδες, εθνικές οδούς.
Γ.2 δευτερογενή	Απόβλητα διαφόρων φύσεων από βιομηχανίες τροφίμων.
Γ.3 τριτογενή	Ιλύς αστικών αποβλήτων (υψηλής και χαμηλής υγρασίας), οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων, χρησιμοποιημένα έλαια.

2.2.3 Ξηρή και υγρή βιομάζα

Ένας ακόμη τρόπος να γίνει ο διαχωρισμός της βιομάζας είναι βάσει της υγρασίας την οποία διαθέτει. Ως ξηρή ορίζεται η βιομάζα η οποία έχει μικρότερο από 30% κ.β. υγρασία και αφορά συνήθως τα ξυλώδη προϊόντα, ποώδη φυτά και γεωργικά απόβλητα. Από την άλλη η υγρή βιομάζα έχει μεγαλύτερο από 30% κ.β υγρασία και αφορά φύκια, απόβλητα ζώων και σφαγείων και λύματα βιομηχανιών [16].

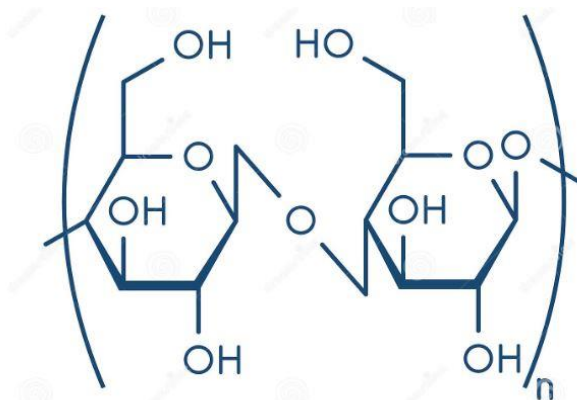
2.2.4 Συστατικά βιομάζας

Αν διαχωρίσουμε τη βιομάζα με βάση την ανάλυση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται θα δούμε δύο ακόμη κατηγορίες τη κυτταρινική και τη μη λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Η κυτταρινική αποτελείται κυρίως από ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη και προέρχεται από γεωργικές καλλιέργειες, δάση και αστικά απόβλητα. Η μη λιγνοκυτταρινική αποτελείται από λιπώδη οξέα, πρωτεΐνες, ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη σε πιο μικρές ποσότητες και προέρχεται από απόβλητα σφαγείων και ζώων [17].

Όπως προαναφέρθηκε τα βασικά συστατικά από τα οποία αποτελείται τόσο η κυτταρινική όσο και η μη λιγνοκυτταρινική βιομάζα είναι η κυτταρίνη με χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_x$, η ημικυτταρίνη με χημικό τύπο $(C_5H_8O_4)_m$ και η λιγνίνη με χημικό τύπο $(C_9H_{10}O_3(COH_3)_{0,9-1,7})_n$, με x, m, n τους βαθμούς πολυμερισμού. Όλα

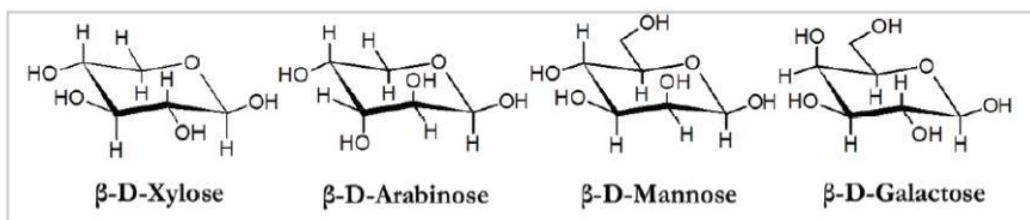
τα παραπάνω είναι σύνθετα βιο-πολυμερή που μπορούν να δεχθούν πολλούς μετασχηματισμούς ανάλογα τη θερμοκρασία. Γενικά, ένα φυτό αποτελείται από 40-80% κ.β. κυτταρίνη, 15-30% κ.β. ημικυτταρίνη και 10-25% κ.β. λιγνίνη, τα οποία είναι δομικά συστατικά του ξηρού μέρους της βιομάζας [9].

Η κυτταρίνη (cellulose) είναι ένας πολυσακχαρίτης, επομένως πρόκειται για ένα φυσικό πολυμερές, με ομογενή, μη διακλαδισμένη και κρυσταλλική δομή. Είναι η κύρια ουσία στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών και τα κάνει άκαμπτα και στητά. Αποτελείται από επαναλαμβανόμενα μόρια γλυκόζης που σχηματίζουν μεταξύ τους β-γλυκοζιτικό δεσμό. Οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται μεταξύ του πρώτου ατόμου άνθρακα ενός δακτυλίου και ενός ατόμου οξυγόνου, το οποίο έχει δεσμευτεί στο τέταρτο άτομο άνθρακα του επόμενου δακτυλίου. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, χάνεται ένα μόριο νερού για κάθε νέο μόριο γλυκόζης που προστίθεται, αυτή η διαδικασία συμβαίνει όσο μεγαλώνει το φυτό και δημιουργεί νέα κύτταρα. Η κυτταρίνη έχει μεγάλο βαθμό πολυμερισμού, μερικές χιλιάδες ή και δεκάδες χιλιάδες [9,18,19].



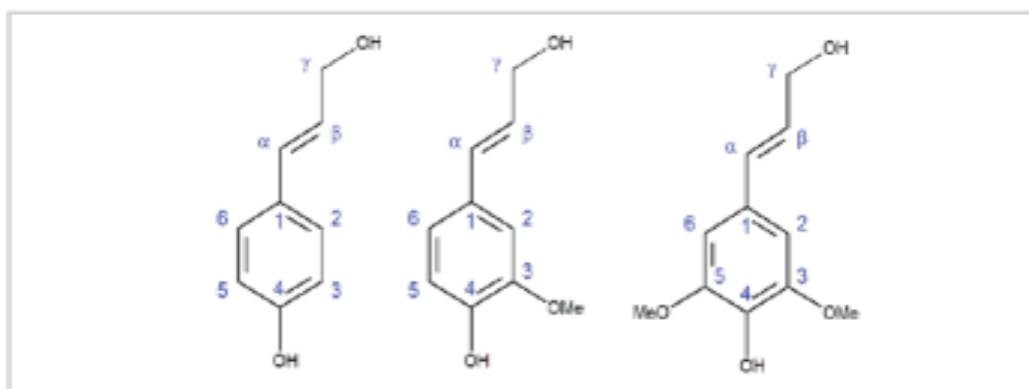
Εικόνα 2.4: Δομή κυτταρίνης [26]

Η ημικυτταρίνη (hemicellulose) είναι μίγμα συμπολυμερών μορίων, των οποίων τα μονομερή είναι η ξυλόζη, η μαννόζη, η γαλακτόζη και η αραβινόζη, τα οποία είναι μονοσακχαρίτες. Η ημικυτταρίνη συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με μικροϊνίδια κυτταρίνης. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη είναι άμορφη, με πολλές πλευρικές αλυσίδες, καθώς πρόκειται για ένα διακλαδισμένο πολυμερές, είναι έντονα υδρόφιλη και ιδιαίτερα δραστική χημικά. Μπορεί να αποσυντεθεί πολύ εύκολα στα μονομερή από τα οποία αποτελείται. Ο βαθμός πολυμερισμού της είναι πολύ μικρός, μερικές εκατοντάδες. Βασικός ρόλος της είναι η διατήρηση του κυτταρικού τοιχώματος του φυτού σκληρό έπειτα από αλληλεπίδραση τόσο με την κυτταρίνη όσο και με τη λιγνίνη [9,18,20].



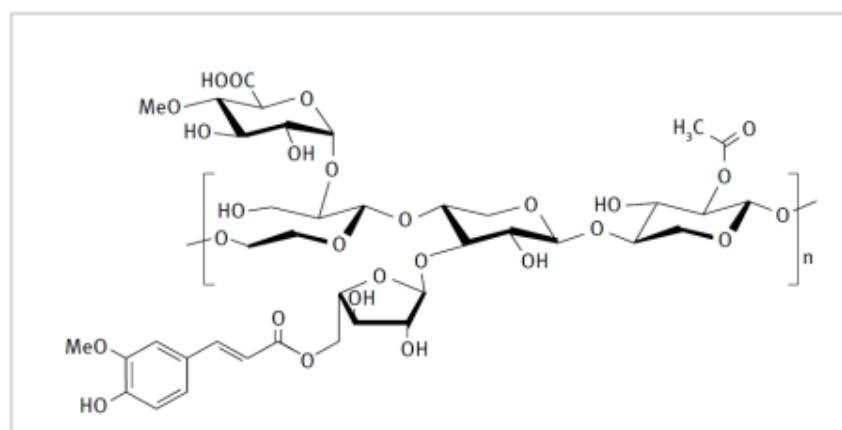
Εικόνα 2.5: Δομικοί λίθοι ημικυτταρίνης [26]

Η λιγνίνη είναι μια φαινολική ένωση και πιο συγκεκριμένα ένα πολυμερές το οποίο έχει ως μονομερές το φαινυλοπροπάνιο. Το φαινυλοπροπάνιο εμφανίζεται με τρεις διαφορετικές μορφές. Πρόκειται για ένα βιο-πολυμερές το οποίο είναι αρωματικό. Η δομή της δεν μπορεί να καθοριστεί, αποτελείται από ένα πολύπλοκο δίκτυο αρωματικών μονομερών το οποίο είναι δυσδιάσπαστο, για αυτό και είναι θερμικά σταθερή. Δρα ως μία συγκολλητική ένωση και εντοπίζεται στις κυτταρικές μεμβράνες των ξυλώδων φυτών και τα μετασχηματίζει σε ξύλα. Έχει μεγάλη αντοχή σε θλίψη και ακαμψία, γι' αυτό άλλωστε και θεωρείται ότι βοήθησε στην εξέλιξη των χερσαίων φυτών βελτιώνοντας την αντοχή τους στις συμπιεστικές δυνάμεις που ασκούνται σε αυτά από τη βαρύτητα. Ακόμη, μετατρέπει το κυτταρικό τοίχωμα σε αδιάβροχο, βοηθώντας την ανοδική πορεία του νερού στους ιστούς του ξύλου. Τέλος, βρίσκεται πάντα συνδεδεμένη με την ημικυτταρίνη [21,22,23].



Εικόνα 2.6: Μορφές φαινυλοπροπανίου [26]

Αφού αναλύσαμε τα βασικά συστατικά της βιομάζας θα ασχοληθούμε και με κάποια ακόμη. Αξίζει να αναφερθούμε στη ξυλάνη, η οποία είναι ο βασικότερος πολυσακχαρίτης που συμμετέχει στο σχηματισμό της ημικυτταρίνης. Είναι ο δεύτερος πιο πολυσύχναστος πολυσακχαρίτης στη φύση μετά την κυτταρίνη. Αποτελεί το συνδετικό ιστό μεταξύ κυτταρίνης και λιγνίνης [18].



Εικόνα 2.7: Δομή ξυλάνης [26]

Τέλος, θα γίνει μια σύντομη αναφορά και στην τέφρα. Με τον όρο τέφρα παρουσιάζονται τα αλκάλια, τα μέταλλα (βαρέα και μη) καθώς και άλλα ανόργανα όπως το πυρίτιο και ο φώσφορος. Το ποσοστό της τέφρας που μπορεί να υπάρχει στη βιομάζα βρίσκεται έπειτα από την καύση αυτής στους 500-600°C. Τα πιο υψηλά ποσοστά τέφρας βρίσκονται στην ενεργό ιλύ και τα ζωικά απόβλητα, ενώ ελαττώνονται στους μονοετείς και πολυετείς αγρωστώδεις βλαστούς, στα γρασίδια, τα άχυρα και τις ξυλώδεις βιομάζες [8].

Παρακάτω παρατίθενται δύο πίνακες με την % κ.β. ποσότητα των βασικών συστατικών της βιομάζας για τους διαφορετικούς τύπους της και κάποια παραδείγματα (Πίνακας 2) και την 0 % κ.β. αναλογία των στοιχείων (στοιχειακή ανάλυση- Πίνακας 3).

Πίνακας 2.2: Περιεκτικότητα (% κ.β.) της βιομάζας από τα βασικά της συστατικά [24]

	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη
Ξυλώδης Βιομάζα	39,5 (12,4 - 65,5)	34,5 (6,7 – 65,6)	26 (10,2 – 44,5)
κορμός	51,2	23,4	25,4
φυλλοβόλα	46,3	32,1	21,6
οξιά	45,2	32,7	22,1
δρυς	58,4	31,4	10,2
ευκάλυπτος	52,7	15,4	31,9
αειθαλή/κωνοφόρα	44,2	27,9	27,9
πεύκο	48,1	23,5	28,4
έλατο	47	25,3	27,7
φλοιός	22	47	31
κλαδιά	15,4	62,3	33,3
φύλλα	26,5	47,2	26,3
Αγρωστώδης Βιομάζα	46,1 (23,7 – 87,5)	30,2 (12,3 – 54,5)	23,7 (0 – 54,3)
γρασίδι	42,7	37,9	19,4
καλάμι	49,2	39,1	11,7

switchgrass	48,7	38,4	12,9
σόργο	50,6	24,7	24,7
άχυρο	45,4	31,5	23,1
σιταριού	44,5	33,2	22,3
κριθαριού	48,6	29,7	21,7
ρυζιού	52,3	32,8	14,9
στελέχη	58,8	23,8	17,4
αραβοσίτου	49	37,9	19,4
βαμβακιού	66,2	18,4	15,4
ηλίανθου	71,6	12,3	16,1
καπνού	44,6	30,2	25,2
αγροτικά απορρίμματα	40	27,4	32,6
κελύφη καρυδιού	28,1	26,6	45,3
κελύφη αμυγδάλου	50,7	28,9	20,4
κελύφη φουντουκιού	26,6	30	43,4
κελύφη φιστικιού	42,2	22,1	35,7
κελύφη ηλιόσπορου	56,5	28	15,5
πυρήνες ελιάς	25	24,6	50,4
πυρήνες ροδάκινου	23,7	22	54,3
κότσαλα αραβοσίτου	47,4	30,3	22,3
Απόβλητα			
απόβλητα βοοειδών	32,7	24,5	42,8
χαρτί	92,5	0	7,5
RDF	68,1 (45,6 – 92,5)	17,1 (0 – 31,3)	14,8 (7,5 – 23,1)

Πίνακας 2.3: Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κ.β.) [25]

	C	O	H	N	S
Ξύλο	52,1	41,2	6,2	0,4	0,08
οξιά	51,4	41,8	6	0,7	0,11
φτελιά	50,9	42,5	5,8	0,7	0,11
ευκάλυπτος	48,7	45,3	5,7	0,3	0,05
δρυς	50,6	42,9	6,1	0,3	0,1
ελιά	49	44,9	5,4	0,7	0,03
πεύκο	53,8	39,9	5,9	0,3	0,07
λεύκα	53,6	39,3	6,7	0,3	0,1
έλατο	53,6	40	6,2	0,1	0,1
ιτιά	49,8	43,4	6,1	0,6	0,06
Αγρωστώδης	49,9	42,6	6,2	1,2	0,15
μίσχανθος	49,2	44,2	6	0,4	0,15
καλάμι	49,4	42,7	6,3	1,5	0,15
σόργο	49,7	43,7	6,1	0,4	0,09

αγριαγκινάρα	56	36,3	6,5	1	0,22
άχυρο κριθαριού	49,4	43,6	6,2	0,7	0,13
στελέχη αραβόσιτου	48,7	44,1	6,4	0,7	0,08
στελέχη ελαιοκράμβης	48,5	44,5	6,4	0,5	0,1
άχυρο ρυζιού	50,1	43	5,7	1	0,16
άχυρο σιταριού	49,4	43,6	6,1	0,7	0,17
Αγροτικά απορρίμματα	50,2	41,9	6,3	1,4	0,16
κελύφη αμυγδάλου	50,3	42,5	6,2	1	0,05
κελύφη βαμβακιού	50,4	39,8	8,4	1,4	0,01
κελύφη φουντουκιού	51,5	41,6	5,5	1,4	0,04
πυρήνες ελιάς	52,8	39,4	6,6	1,1	0,07
φλοιοί ρυζιού	49,3	43,7	6,1	0,8	0,08
κελύφη ηλιόσπορου	50,4	43	5,5	1,1	0,03
κελύφη καρυδιού	49,9	42,4	6,2	1,4	0,09
Οικοδομική Ξυλεία	51,7	40,7	6,4	1,1	0,09
Έπιπλα	51,8	41,8	6,1	0,3	0,04
RDF	53,8	36,8	7,8	1,1	0,47
Ενεργός Ιλύς	50,9	33,4	7,3	6,1	2,33
άνθρακας	78,2	13,6	5,2	1,3	1,7
λιγνίτης	64	23,7	5,5	1	5,8

2.2.5 Θερμοχημική επεξεργασία βιομάζας

Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας είχε ξεκινήσει πολύ πριν την ανακάλυψη της φωτιάς, ωστόσο, μετά τη βιομηχανική επανάσταση, λόγω του χαμηλού κόστους που είχαν τα ορυκτά καύσιμα, παρατηρήθηκε μείωση ενδιαφέροντος για τη βιομάζα. Στη συνέχεια, μετά την πετρελαϊκή κρίση που έγινε το 1970, ξεκίνησαν πιο εντατικές έρευνες για την ανάπτυξη τεχνολογιών για την παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα, καθώς η βιομάζα είναι φιλική προς το περιβάλλον και ανανεώσιμη.

Η ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους, τη βιοχημική μετατροπή, μέσω της ζύμωσης και τη θερμοχημική μετατροπή, μέσω της καύσης, της πυρόλυσης ή της αεριοποίησης [27].

2.2.5.1 Άμεση Καύση

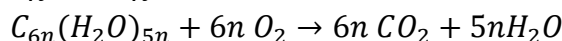
Με τον όρο άμεση καύση εννοείται η μετατροπή της χημικής ενέργειας της βιομάζας σε θερμότητα. Η βιομάζα αντιδρά με το οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία (1000-1500°C), η ανάφλεξη απαιτεί τουλάχιστον 550°C, και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φλόγας και καπνού. Πρόκειται για μία εξώθερμη αντίδραση και η θερμότητα που παράγεται από αυτήν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας. Είναι η πιο εύκολη και πιο παλιά μέθοδος μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια και αποτελεί το 90% της ενέργειας που παράγεται από βιομάζα. Όμως δεν είναι τόσο αποδοτική λόγω της υγρασίας και της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας του καυσίμου. Για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της αντίδρασης καύσης είναι απαραίτητο να γίνει μια μικρή επεξεργασία της βιομάζας ώστε η υγρασία να μην υπερβαίνει το 20% [29].

Η συνδυασμένη καύση βιομάζας και ορυκτών ανθράκων αποτελεί εναλλακτική με υψηλές αποδόσεις και περιορισμούς των εκλυόμενων ρύπων. Η καύση βιομάζας αποσκοπεί είτε στην παραγωγή θερμότητας (οικιακή ή βιομηχανική) σε λέβητες, είτε στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θερμικής ισχύος με τη χρήση ατμοστροβίλων (κύκλος Rankine).

Για να σχεδιαστεί ένα σύστημα καύσης βιομάζας πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι η φωτιά για να αρχίσει και να συνεχιστεί απαιτεί την ύπαρξη καυσίμου, οξυγόνου και θερμότητας. Επομένως, η φωτιά μπορεί να ελεγχθεί από αυτούς τους τρεις παράγοντες.

Η θερμότητα που παράγεται κατά την καύση της βιομάζας μπορεί να διαδοθεί με τρεις τρόπους, με αγωγιμότητα, με ακτινοβολία και με μεταφορά. Οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον μπορούν να μειωθούν σημαντικά με ειδικά τοιχώματα τα οποία θα περικλείουν την εστία καύσης, τα οποία θα έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν την ακτινοβολούμενη θερμότητα και να επανακτινοβολούν μέρος αυτής.

Η χημική αντίδραση της καύσης είναι:



Όμως η άμεση καύση καταλήγει να είναι επιβλαβής για το περιβάλλον, καθώς παράγεται CO_2 , NO_x , CO , σκόνη και αιθάλη, μερικά από τα οποία είναι τοξικά [29].

2.2.5.2 Πυρόλυση

Ως πυρόλυση ορίζεται η θερμική διάσπαση της βιομάζας απουσία οξυγόνου, παρουσία αδρανούς αερίου ή υπό κενό, σε θερμοκρασιακά εύρη από 250 έως 1300°C. Είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία συμβαίνει σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, πρωτογενή πυρόλυση, γίνεται αποσύνθεση των συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους, όπως το νερό, οι διαλύτες και υποπροϊόντα αντιδράσεων. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το στάδιο είναι η αφυδάτωση, η αφυδρογόνωση και η αποκαρβοξυλίωση. Κατά το δεύτερο στάδιο, δευτερογενή πυρόλυση, γίνεται τόσο θερμικό όσο και καταλυτικό

σπάσιμο των βαρέων ενώσεων της βιομάζας και απελευθέρωση πτητικών αερίων. Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται έκλυση αερίων όπως μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρογόνο [30].

Τα προϊόντα της πυρόλυσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [31]:

- i. αέρια
- ii. υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας)
- iii. στερεά (εξανθρακώματα)

Οι βασικές συνθήκες που επηρεάζουν την πυρόλυση είναι η θερμοκρασία της πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής. Ανάλογα με τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής έχουμε τρεις κατηγορίες πυρόλυσης, την αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (slow pyrolysis), την ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis) και τη γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis) [32].

Η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής και έτσι ευνοείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενώ η γρήγορη πυρόλυση δίνει κυρίως πίσσα. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας στον οποίο γίνεται διαχωρισμός των τριών κατηγοριών πυρόλυσης.

Πίνακας 2.4: Κατηγορίες πυρόλυσης

Διεργασία	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (Πίσσα)	Στερεό (Βιοεξανθράκωμα)	Αέριο (Syngas)
Γρήγορη Πυρόλυση	800-1300	1 sec	75%	12%	13%
Ενδιάμεση Πυρόλυση	500-1250	10-20 sec	50%	20%	30%
Αργή Πυρόλυση	250-700	>450 sec	30%	35%	35%

Τέλος, κατά την πυρόλυση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, της οποίας τα κύρια συστατικά, όπως έχει αναφερθεί, είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, παράγεται βιοέλαιο, βιοεξανθράκωμα και αέριο σύνθεσης [33].

2.2.5.3 Παράγοντες εξάρτησης πυρόλυσης

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η πυρόλυση είναι [34]:

Είδος Βιομάζας

Ανάλογα το είδος της βιομάζας διαφέρει και το ποσοστό ανόργανων και οργανικών στοιχείων. Το κάθε στοιχείο για την πυρόλυση τους απαιτεί διαφορετικές αντιδράσεις, διαφορετικά θερμοχημικά χαρακτηριστικά και παράγει διαφορετικά προϊόντα. Η κυτταρίνη και η ημι-κυτταρίνη παράγουν βιοέλαιο, ενώ η λιγνίνη παράγει κυρίως ενεργό άνθρακα. Όταν υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση λιγνίνης, μειώνει τη συγκέντρωση του νερού και των βιοελαίων.

Θερμοκρασία

Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο γίνεται η πυρόλυση επηρεάζει τόσο την κατανομή όσο και τις ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται από αυτή. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 550°C παρατηρούνται μέγιστες συγκεντρώσεις βιοελαίων, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C τα βιοέλαια μετατρέπονται σε αέρια λόγω της δευτερογενούς πυρόλυσης που λαμβάνει χώρα. Τέλος, η παραγωγή αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων αυξάνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 600°C και 800°C σε σχέση με τις συγκεντρώσεις αυτών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (300-500°C).

Ρυθμός Θέρμανσης

Με βάση το ρυθμό θέρμανσης χωρίζεται η πυρόλυση σε αργή, ενδιάμεση και γρήγορη. Με τη γρήγορη θέρμανση ευνοείται η καταστροφή της βιομάζας και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας αερίων και μικρότερη ποσότητα άνθρακα. Επιπλέον, μέσω της γρήγορης θέρμανσης ενισχύεται η παραγωγή βιοελαίου λόγω της μείωσης της μάζας, του μικρού χρονικού διαστήματος δευτερευόντων αντιδράσεων και του περιορισμού μεταφοράς θερμότητας.

Ατμοσφαιρικές Συνθήκες

Η πυρόλυση ως επί το πλείστον συμβαίνει σε αδρανή ατμόσφαιρα, ωστόσο υπάρχει πιθανότητα να γίνει παρουσία κάποιων άλλων αερίων. Σε αυτή τη περίπτωση, αλλάζει η διαδικασία της πυρόλυσης. Παρουσία ατμού, μπορεί να παρουσιαστεί ελαφριά οξείδωση της βιομάζας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μερική αεριοποίησή της. Ωστόσο, με αυτή τη διαδικασία έχουμε παραγωγή οργανικών οξειδωμένων προϊόντων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πρόληψη των δευτερευουσών αντιδράσεων στην αέρια φάση.

Περιεκτικότητα σε Υγρασία

Η παρουσία ανόργανων ουσιών με υψηλές περιεκτικότητες σε υγρασία έχουν την δυνατότητα να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων.

Χρόνος Παραμονής Αντίδρασης

Από το χρόνο παραμονής της αντίδρασης επηρεάζεται ο βαθμός ανθρακοποίησης και η απόδοση του τελικού προϊόντος ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μεγάλος χρόνος παραμονής στη πυρόλυση συνεπάγεται καλύτερη ανθρακοποίηση και προϊόντα με λιγότερη ασταθή οργανική ύλη.

Προ-επεξεργασία Βιομάζας

Πριν την πυρόλυση της βιομάζας, συνήθως απαιτείται μια μικρή προ-επεξεργασία, η οποία έχει ως στόχο την αλλαγή ή και την καταστροφή της λιγνοκυτταρινικής δομής, ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν καλύτερο αποτέλεσμα κατά την πυρόλυση. Οι κατηγορίες προ-επεξεργασίας είναι τέσσερις. Πιο συγκεκριμένα:

- ✓ Φυσική: Πρόκειται για την άλεση της βιομάζας σε πιο μικρά σωματίδια, τα οποία ευνοούν τη μεταφορά της θερμότητας και της μάζας, ώστε να είναι ομοιόμορφη η θερμοκρασία ανάμεσά τους.
- ✓ Χημική: Αφορά την έκπλυση των ανόργανων ορυκτών της βιομάζας με τη χρήση οξέων, αυτό βελτιώνει την πυρόλυση, αφού η παρουσία των οξέων μειώνει το μοριακό βάρος των στοιχείων και καταστρέφει τα μονομερή της βιομάζας.

- ✓ Βιολογική: Αφορά τη χρήση μυκήτων για την αποσύνθεση της λιγνίνης, η οποία αποσκοπεί στη μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας πυρόλυσης καθώς και μείωσης της εκπομπής τοξικών.
- ✓ Θερμική: Πρόκειται για τη ξήρανση της βιομάζας πριν την πυρόλυσή της που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της διαδικασίας και τη βελτιστοποίηση της ποιότητας του προϊόντος.

2.2.5.4 Θερμοχημική επεξεργασία βιομάζας με μικροκύματα

Τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές ασχολούνται όλο και περισσότερο με τα συστήματα θέρμανσης με μικροκύματα, τα οποία έχουν αρκετά πλεονεκτήματα απέναντι στις συμβατικές συσκευές και τους αντιδραστήρες θέρμανσης. Με τη χρήση μικροκυμάτων επιτυγχάνεται ταχεία και ομοιόμορφη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, καθώς η θέρμανση γίνεται σε μοριακό επίπεδο. Τα μικροκύματα είναι μια πολύ καλή εναλλακτική μέθοδος, καθώς είναι πιο αποδοτική, πιο οικονομική, εύκολα ελεγχόμενη, απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, έχει πολύ υψηλή απόδοση μετατροπής και τέλος είναι εφικτή η επεξεργασία των υγρών πρώτων υλών [35].

Κατά τη χρήση μια συμβατικής συσκευής θέρμανσης και μιας συσκευής θέρμανσης μικροκυμάτων παρατηρείται ότι ο τρόπος με τον οποίο παράγεται η θερμότητα είναι διαφορετικός. Σε μια συμβατική συσκευή η πηγή της θερμότητας βρίσκεται έξω από την κλίνη και η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω μετάδοσης ή συναγωγής. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό και το εξωτερικό της κλίνης δεν είναι ίδια αλλά με τη μεταφορά θερμότητας από το εξωτερικό προς το εσωτερικό επιτυγχάνεται η κατάσταση σταθερής συνθήκης. Σε μια συσκευή θέρμανσης μικροκυμάτων γίνεται παραγωγή θερμότητας σε όλο τον όγκο του υλικού. Τα μικροκύματα διαπερνώντας το υλικό μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια σε εσωτερική ενέργεια. Η απόδοση του συστήματος είναι 80-85% και εξαρτάται από την συχνότητα που έχουν τα μικροκύματα. Χάρη σε αυτή την τεχνολογία μειώνεται ο χρόνος επεξεργασίας και βελτιώνεται η ποιότητα του τελικού προϊόντος [36].

Τέλος, ανάλογα με τη μετατόπιση που υφίστανται τα φορτισμένα σωματίδια του υλικού όταν υποβάλλονται σε ακτινοβολία μικροκυμάτων κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες μηχανισμών τις οποίες και θα αναλύσουμε. Αυτοί οι μηχανισμοί αφορούν τη θέρμανση των υλικών στο επίπεδο των μικροκυμάτων. Οι κατηγορίες είναι οι εξής [37]:

Αναπροσανατολισμός διπόλων – Πόλωση:

Αφορά κυρίως ουσίες με πολικές ενώσεις. Αυτές οι ουσίες όταν υποβληθούν σε πεδίο μικροκυμάτων οι ατομικοί πυρήνες ή τα ηλεκτρόνια που είναι γύρω από τους πυρήνες μετατοπίζονται από τη θέση ισορροπίας τους, δημιουργώντας έτσι επαγόμενα δίπολα. Τα επαγόμενα αυτά δίπολα υπό την επίδραση του μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου προσανατολίζονται και οι χημικοί δεσμοί ευθυγραμμίζονται και αυτοί με το πεδίο που εναλλάσσεται. Αυτή η ευθυγράμμιση συμβαίνει πάρα πολλές φορές το δευτερόλεπτο με αποτέλεσμα να υπάρχει τριβή

μεταξύ των περιστρεφόμενων μορίων και έτσι καταλήγει να δημιουργείται θερμότητα σε όλο τον όγκο του υλικού.

✚ Διεπιφανειακή Πόλωση ή Πόλωση Maxwell-Wanger:

Αυτό ο μηχανισμός δημιουργείται λόγω της ύπαρξης φορτίου στις περιοχές επαφής και στις διεπαφές μεταξύ δύο διαφορετικών στοιχείων σε συστήματα τα οποία είναι ετερογενή. Η διαφορά αγωγιμότητας καθώς επίσης και η διαφορά των διηλεκτρικών σταθερών μεταξύ των ουσιών που είναι στις διεπιφάνειες έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης. Σε αυτή τη περίπτωση, μέσω της συσσώρευσης του φορτίου που έχει ως συνέπεια την παραμόρφωση του πεδίου και τη διηλεκτρική απώλεια πραγματοποιείται η θέρμανση.

✚ Μηχανισμός Αγωγιμότητας:

Αφορά αποκλειστικά τα ηλεκτρικά αγωγικά υλικά. Όταν αυτά τα υλικά υποβληθούν σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, παράγονται ηλεκτρικά ρεύματα και τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται μέσα στο υλικό υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται εξωτερικά. Η θέρμανση του υλικού πραγματοποιείται χάρη στη ροή των ηλεκτρικών ρευμάτων μέσα στο υλικό, αλλά και χάρη στην ισχύ που οφείλεται στην εξαναγκασμένη ροή των ηλεκτρονίων που διαχέεται ως θερμότητα.

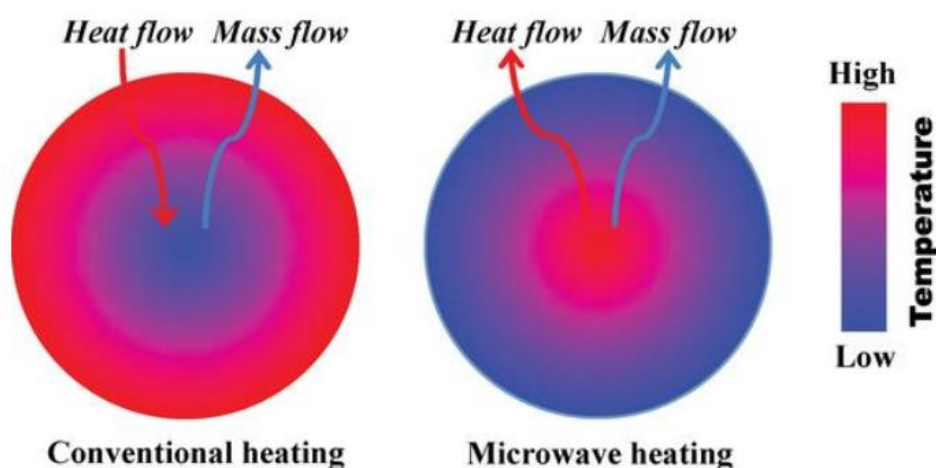
2.2.5.5 Πυρόλυση μικροκυμάτων

Η πυρόλυση μικροκυμάτων (Microwave Pyrolysis- MWP) είναι μια θερμοχημική διεργασία μετατροπής βιομάζας. Η λειτουργία της βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων και της πρώτης ύλης, δηλαδή της βιομάζας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διεισδύει στο δείγμα και γίνεται μετατροπή της ενέργειας των μικροκυμάτων σε θερμότητα μέσα στο δείγμα προκαλώντας την πυρόλυσή του. Λόγω της έλλειψης θερμότητας από την επιφάνεια των μορίων, η θερμότητα καταλήγει να συσσωρεύεται μέσα στο δείγμα και στη συνέχεια να μεταφέρεται προς τα έξω. Υπάρχει διαβάθμιση της θερμοκρασίας από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του δείγματος, εξαιτίας της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που αυτό έχει και των πτητικών ουσιών που απελευθερώνονται και διαχέονται από τον πυρήνα προς την επιφάνεια μέσω μιας περιοχής χαμηλότερης θερμοκρασίας [38].

Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα τη θερμική διάσπαση της πρώτης ύλης σε πιο μικρά μόρια. Τελικά, παράγονται κάποια προϊόντα τα οποία είτε επανασυμπυκνώνονται σε ένα προϊόν πετρελαίου, το λάδι πυρόλυσης, είτε είναι μη συμπυκνωμένα αέρια, τα αέρια πυρόλυσης, η σύνθεση των οποίων διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες τις αντίδρασης [37].

Πίνακας 2.5: Σύγκριση πυρόλυσης μικροκυμάτων με συμβατική ηλεκτρική θέρμανση

Χαρακτηριστικά	Πυρόλυση Μικροκυμάτων	Συμβατική Ηλεκτρική θέρμανση
Ενέργεια	Μετατροπή	Μεταφορά
Διάρκεια και απόδοση	Γρήγορη και αποδοτική	Αργή, μη αποδοτική και περιορισμένη
Ελεγχόμενη διαδικασία	Ναι	Όχι πολύ
Απόδοση ηλεκτρικής μετατροπής	Υψηλή	Μέτρια



Εικόνα 2.8: Κατανομή θερμοκρασιών, ροή θερμότητας και ροή μάζας στη συμβατική θέρμανση και τη θέρμανση μικροκυμάτων [38]

2.2.6 Εφαρμογές Χρήσης της βιομάζας

Έπειτα από αξιοποίηση της βιομάζας μπορούμε να τη χρησιμοποιήσουμε για την παραγωγή ενέργειας καθώς και θερμότητας. Στη συνέχεια θα απαριθμήσουμε τις πιο βασικές εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από βιομάζα [39].

- ✚ Θέρμανση θερμοκηπίων
- ✚ Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας τόσο σε ατομικούς όσο και σε κεντρικούς λέβητες
- ✚ Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες
- ✚ Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου
- ✚ Τηλεθέρμανση
- ✚ Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (XYTA)

2.2.7 Μειονεκτήματα και Πλεονεκτήματα χρήσης της

Η χρήση της βιομάζας επιφέρει πολλά οφέλη σε παγκόσμια κλίμακα. Οι τομείς οι οποίοι επωφελούνται θα αναλυθούν σε αυτήν την ενότητα [40]. Αρχικά, θα ασχοληθούμε με τα περιβαλλοντικά οφέλη, τα οποία είναι:

- ✓ Η απειροελάχιστη ύπαρξη θείου στη βιομάζα, όπως φανερώνεται και από τον Πίνακα 2.3, βοηθάει στη μείωση εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO_2), το οποίο είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
- ✓ Η καύση της δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς όση ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα εκλύεται, τόση χρειάζεται το φυτό για τη δημιουργία της.
- ✓ Πρόκειται για μια εγχώρια πηγή ενέργειας, γεγονός το οποίο οδηγεί στη μειωμένη εξάρτηση από εισαγόμενα καύσιμα που έχει ως συνέπεια την εξοικονόμηση του συναλλάγματος.

Εκτός από τα περιβαλλοντικά οφέλη, πολύ σημαντικά είναι και τα οικονομικά οφέλη. Αρχικά, υπάρχει ανάπτυξη της αγροτικής οικονομίας, καθώς αυξάνονται οι ανάγκες σε εργατικό προσωπικό για τις εναλλακτικές καλλιέργειες σε αγροτικές περιοχές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και τη δημιουργία νέων αγορών για τις πιο παραδοσιακές καλλιέργειες, έτσι παρατηρείται κοινωνική και οικονομική ανάπτυξη σε αυτές τις περιοχές, αφού όλο και πιο λίγοι εγκαταλείπουν πλέον τις εστίες τους. Με τη παραγωγή των βιοκαυσίμων παρατηρούνται θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης, τόσο στη γεωργία όσο και στη βιομηχανία. Με την αύξηση του πληθυσμού στις αγροτικές περιοχές μεγαλώνει η ανάγκη σε ηλεκτροδότηση. Με τη χρήση των υπολειμμάτων των καλλιεργειών για την ηλεκτροπαραγωγή βελτιώνεται η οικονομία της γεωργίας καθώς μειώνεται το κόστος της απόρριψής τους και δημιουργούνται νέες πηγές εσόδων. Εν κατακλείδι, η χρήση της βιομάζας έχει τριπλό όφελος στους αγρότες, καθώς διατηρείται ο πλούτος κοντά, παρέχει καθαρή ενέργεια και αμείβονται από την παραγωγή των βιοκαυσίμων.

Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα, το βασικότερο όλων είναι η χαμηλή θερμαντική της αξία τόσο κατά μονάδα βάρους όσο και κατά μονάδα όγκου σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Λόγω της υγρασίας, μειώνεται ακόμη περισσότερο η θερμαντική αξία με βάση το υγρό βάρος. Όλο αυτό έχει ως αποτέλεσμα να την εκμεταλλευόμαστε μόνο σε τοπικό επίπεδο.

Τέλος, η μονάδα καύσεως της βιομάζας έχει μεγαλύτερο αρχικό κόστος εγκατάστασης σε αντίθεση με τη μονάδα καύσεων των ορυκτών καυσίμων, ωστόσο, έχει μικρό χρόνο απόσβεσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προτιμάται η χρήση των ορυκτών καυσίμων μέχρι να μπορέσει να μειωθεί αυτό το κόστος.

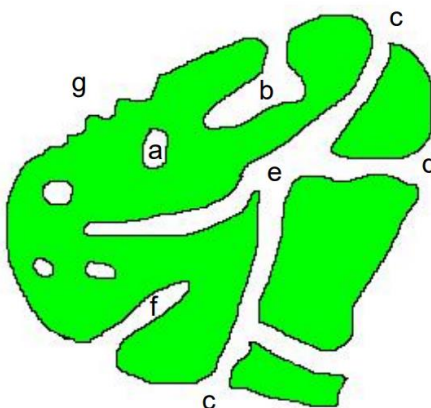
2.3 ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Πορώδη υλικά ή πορώδη μέσα ονομάζονται τα υλικά τα οποία δεν έχουν συμπαγή δομή αλλά παρουσιάζουν διάκενα ή πόρους τα οποία είναι πληρωμένα με ρευστό (αέριο ή υγρό) ή μείγμα ρευστών. Τα πορώδη υλικά εμφανίζονται παντού στη φύση και σε τεχνολογικές εφαρμογές καθώς, με εξαίρεση τα μέταλλα και κάποια

πυκνά πετρώματα, όλα τα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως πορώδη σε ένα βαθμό [41].

Οι πόροι είναι αποτέλεσμα της «τακτοποίησης» των σωματιδίων που αποτελούν το στερεό ή σχηματίζονται έπειτα από εκλεκτική «απομάκρυνση» ατόμων ή στοιχείων από τη δομή ενός στερεού. Μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος με αποτέλεσμα την ταξινόμησή τους σε διάφορες κατηγορίες [42].

Σε σχέση με την προσβασιμότητα ενός ρευστού οι πόροι χωρίζονται σε κλειστούς (εικόνα 9 a), ανοιχτούς από το ένα άκρο οι οποίοι ονομάζονται και τυφλοί (blind pores) (εικόνα 9 b, f), ανοιχτούς και από τα δύο άκρα (εικόνα 9 c,d,e). Οι κλειστοί πόροι είναι τελείως απομονωμένοι από τους άλλους και επηρεάζουν ιδιότητες όπως η πυκνότητα, θερμική αγωγιμότητα και μηχανικές ιδιότητες. Είναι ανενεργοί σε διαδικασίες όπως η ροή ρευστών και η προσρόφηση αερίων. Οι ανοικτοί πόροι έχουν ανοικτό δίκτυο επικοινωνίας με την επιφάνεια του στερεού. Με βάση το σχήμα τους, χωρίζονται σε κυλινδρικούς (εικόνα 9 c,f), με σχήμα μελανοδοχείου (ink bottle) (εικόνα 9 b) ή με σχήμα καπνοδόχου (funnel shaped) (εικόνα 9 d). Τέλος, η ακανόνιστη επιφάνεια (εικόνα 9 g) μπορεί να θεωρηθεί πορώδης μόνο στην περίπτωση που το βάθος των ανωμαλιών είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους, βάσει του ορισμού κατά IUPAC. Ο ορισμός αυτός αναφέρει ότι ένα στερεό είναι πορώδες όταν διαθέτει πόρους, δηλαδή κανάλια, κοιλότητες ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος [43].

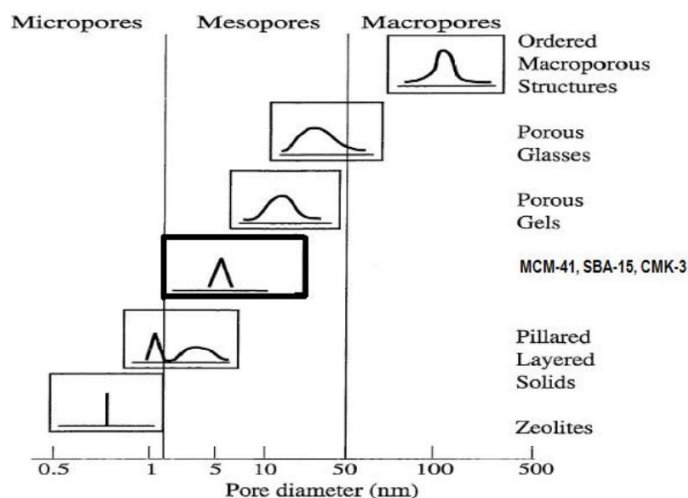


Εικόνα 2.9: Διατομή πορώδους στερεού σωματιδίου[42]

Το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι η πιο σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό. Κατά IUPAC, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες πόρων [44]:

- ✓ Μακροπόροι, με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm (0,5μm). Αυτά τα υλικά ονομάζονται μακροπορώδη.
- ✓ Μεσοπόροι, με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm. Αυτά τα υλικά ονομάζονται μεσοπορώδη.
- ✓ Μικροπόροι, με διάμετρο μικρότερη των 2 nm. Αυτά τα υλικά ονομάζονται μικροπορώδη.

Στη συνέχεια, θα παρατεθούν μια κατανομή μεγέθους πόρων για διάφορα πορώδη υλικά και ένας αναλυτικός πίνακας που βασίζεται σε αυτήν.



Εικόνα 2.10:Κατανομή μεγέθους πόρων σε πορώδη υλικά [42]

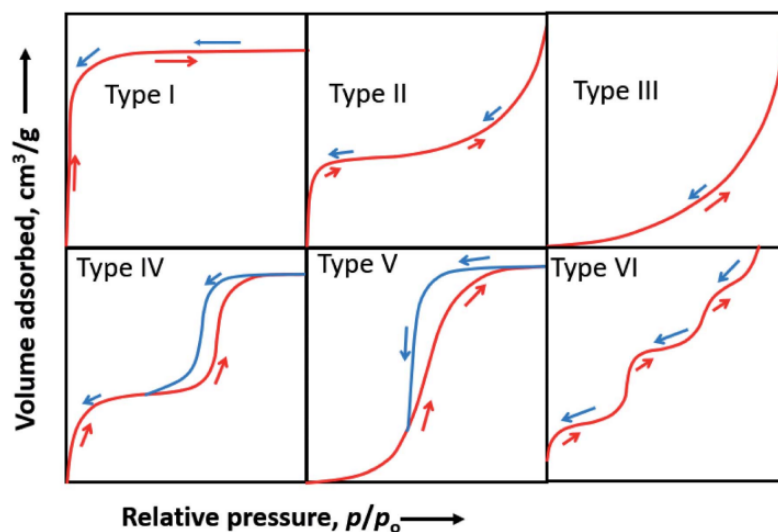
Πίνακας 2.6: Κατηγορίες πορώδων υλικών

Ονομασία	Παράδειγμα	Περιοχές μεγέθους πόρων
Μακροπορώδη (>50 nm)	Πορώδεις Υαλοι	> 50 nm
Μεσοπορώδη (2-50 nm)	Αεροτζέλ	> 10 nm
	Φυλλόμορφοι Άργιλοι	1 - 10 nm
	M41S	1,6 - 10 nm
Μικροπορώδη (<2 nm)	Ζεόλιθοι	< 1,42 nm
	Ενεργός Άνθρακας	0,6 nm

Ένας ακόμη τρόπος με τον οποίο μπορούν να διαχωριστούν τα πορώδη υλικά είναι βάσει των ιδιοτήτων προσρόφησης. Ως προσρόφηση ορίζεται η συμπίκνωση ενός αερίου σε μια ελεύθερη επιφάνεια. Από την άλλη ως απορρόφηση ορίζεται η είσοδος του στο υλικό. Από την ισόθερμη προσρόφηση μπορεί να γίνει η ποσοτική περιγραφή της ιδιότητας. Πρόκειται δηλαδή για την προσροφημένη ποσότητα του αερίου από το υλικό ως συνάρτηση της πίεσης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία [45].

Το βασικό τμήμα ενός πορώδους υλικού ονομάζεται «μήτρα» ή «πλαίσιο». Είναι ως επί το πλείστον στερεό, ωστόσο υπάρχουν και άλλες δομές όπως οι αφροί που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και ορίζονται ως πορώδη μέσα [46].

Γενικά τα πορώδη υλικά καθίστανται πολύ σημαντικά λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους και λόγω της καλής αναλογίας των ιδιοτήτων και των δομών τους με πολλά συστήματα. Πολλές από τις εφαρμογές στις οποίες είναι χρήσιμα περιλαμβάνουν ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση και κατάλυση. Μερικοί από τους τομείς όπου μπορούν να φανούν χρήσιμα τα πορώδη υλικά είναι η γεωλογία (υδρολογία), η μηχανική ορυκτών πόρων (μελέτη πετρελαίου και φυσικού αερίου), η χημική μηχανική, η βιολογία και η βιοφυσική.



Εικόνα 2.11: Κατηγορίες πορωδών υλικών βάσει ισόθερμης προσρόφησης (TYPE I: Microporous, TYPE II: Nonporous, TYPE IV: Mesoporous, TYPE III, V: Weak substrate, TYPE VI: Layering) [45]

2.3.1 Άνθρακας

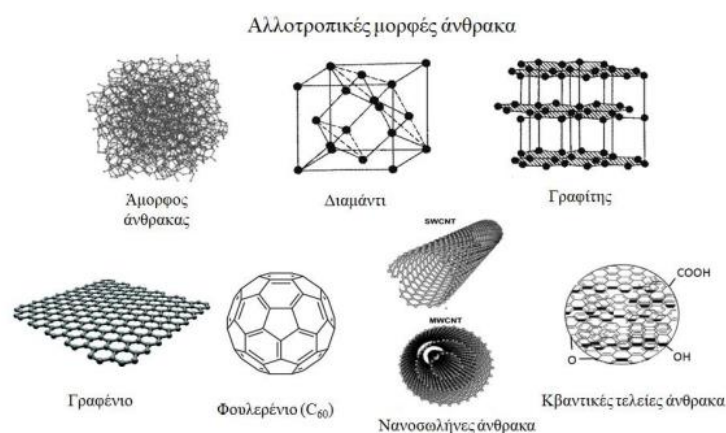
Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 6 και το χημικό του σύμβολο είναι C. Ανήκει στη 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο του έχει τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για το σχηματισμό κυρίως ομοιοπολικών χημικών δεσμών, για αυτό θεωρείται τετρασθενές στοιχείο. Ο άνθρακας έχει τρία φυσικά ισότοπα, τα δύο εκ των οποίων είναι σταθερά (¹²C, ¹³C), ενώ το άλλο είναι ραδιενεργό (¹⁴C). Έχει μικρή μάζα και υψηλό σημείο τήξης.

Ο άνθρακας είναι το 15^ο και 4^ο κατά μάζα σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης και στο σύμπαν αντίστοιχα, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Στο ανθρώπινο σώμα είναι το δεύτερο κατά μάζα πιο άφθονο χημικό στοιχείο μετά το οξυγόνο, περίπου 18,5%. Η ικανότητα που έχει να σχηματίζει μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων, οι οποίες μπορούν να πολυμεριστούν σε συγκεκριμένες συνθήκες που υπάρχουν στην επιφάνεια της Γης σε συνδυασμό με την υψηλή αφθονία του, θέτουν τον άνθρακα βασικό στοιχείο για όλες τις γνωστές μορφές ζωής.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί που δημιουργεί ο άνθρακας είναι οι πιο ισχυροί. Αυτό σε συνδυασμό με τις πολλές διαφορετικές δομές που έχουν παρατηρηθεί το καθιστά ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χημικά στοιχεία που υπάρχουν. Απαντάται τόσο σε κρυσταλλικές δομές όσο και σε άμορφη δομή.

Ο ατομικός άνθρακας είναι βραχύβιο είδος και σταθεροποιείται σε διάφορες πολυατομικές δομές που ονομάζονται αλλοτροπικές δομές άνθρακα. Οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Μερικές ακόμη μορφές είναι το φουλερένιο, το γραφένιο, τα ανθρακονήματα και οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού, διπλού ή πολλαπλού τοιχώματος. Υπό κανονικές

συνθήκες οι μορφές του είναι στερεές, έχουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή χημική αντοχή και απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν ακόμη και με το οξυγόνο. Οι φυσικές ιδιότητες των αλλοτροπικών δομών διαφέρουν.



Εικόνα 2.12: Αλλοτροπικές δομές άνθρακα [49,51]

- ✓ Ο άμορφος άνθρακας (a-C) αναφέρεται σε μία μη κρυσταλλική δομή του άνθρακα. Ορισμένα παραδείγματα είναι ο γαιάνθρακας, το κάρβουνο και η αιθάλη. Τα άτομα του C παρουσιάζουν sp^2 και sp^3 υβριδισμό. Σε περίπτωση που επικρατεί ο sp^3 υβριδισμός καλείται τετραεδρικός άμορφος άνθρακας (ta-C), τα βασικά του χαρακτηριστικά είναι η σκληρότητα, η διαφάνεια και η ηλεκτρική μόνωση. Στην άλλη περίπτωση πρόκειται για άμορφο άνθρακα τύπου γραφίτη [47,48].
- ✓ Το διαμάντι είναι μια μετασταθής αλλοτροπική, κρυσταλλική δομή του άνθρακα. Τα άτομα του άνθρακα έχουν sp^3 υβριδισμό και διαμορφώνουν τετραεδρική δομή, έπειτα από σ δεσμούς με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα. Οι σ δεσμοί σε συνδυασμό με την κρυσταλλική του δομή αιτιολογούν την ιδιαίτερη σκληρότητα, τη χημική αδράνεια, τη χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις υψηλές θερμοκρασίες τήξης και εξάχνωσης του διαμαντιού [49,50].
- ✓ Ο γραφίτης είναι σταθερή αλλοτροπική δομή του άνθρακα σε θερμοκρασίες και πιέσεις περιβάλλοντος. Κάθε άτομο άνθρακα του γραφίτη έχει sp^2 υβριδισμό που υποδηλώνει τριγωνική διάταξη και δημιουργεί σ δεσμούς με άλλα τρία άτομα άνθρακα. Το p τροχιακό που απομένει και είναι κάθετο προς το επίπεδο δημιουργεί π δεσμό με το αντίστοιχο γειτονικό τροχιακό. Έτσι τα άτομα του άνθρακα στο γραφιτικό πλέγμα αποτελούν τις κορυφές κανονικών εξαγώνων και διατάσσονται σε επίπεδα παράλληλα στρώματα. Ο γραφίτης είναι χημικά σταθερός σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες, ανθεκτικός σε θερμικό σοκ και στη μηχανική επεξεργασία και έχει μεγάλη απορροφητικότητα σε αέρια [49,50].
- ✓ Το γραφένιο είναι ένα φύλλο μονοατομικού πάχους που αποτελείται από εξαγωνικά διατεταγμένα άτομα άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα έχουν sp^2 υβριδισμό και οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι ισχυροί και εύκαμπτοι. Δεν

παρουσιάζει ατέλειες όπως κενές θέσεις. Σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι χημικά αδρανές. Αποτελεί τη δομική μονάδα για τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα σε διάφορες διαστάσεις, όπως για τα φουλερένια (0D), τους νανοσωλήνες άνθρακα(2D) και το γραφίτη (3D). Τέλος, είναι ιδιαίτερα ισχυρό υλικό με υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα [47,50].

- ✓ Το φουλερένιο είναι μια ανθρακική δομή με μορφή περικεκομμένου εικοσάεδρου, συμβολίζεται ως C_{60} και είναι ιδιαίτερα σταθερό. Σχηματίζεται από είκοσι εξάγωνα και δώδεκα πεντάγωνα με διάταξη η οποία δεν επιτρέπει διαμοιρασμό πλευράς μεταξύ των πενταγώνων. Κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με άλλα τρία σχηματίζοντας δύο απλούς και ένα διπλό δεσμό. Ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα είναι sp^2 . Εκτός του C_{60} που είναι η πιο σταθερή μορφή φουλερενίου υπάρχουν και άλλα, τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό εξαγώνων, όπως τα C_{50} , C_{70} , C_{76} , C_{84} . Το σύνολο των μορίων του φουλερενίου διαμορφώνουν τον φουλερίτη, μια κυβική εδροκεντρωμένη δομή [47,49,50,51].
- ✓ Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος και τους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν και οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος. Οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους, οι οποίοι απέχουν ο ένας από τον άλλο 3,4 Å και έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 2-100 nm. Οι μονού τοιχώματος έχουν κυλινδρικό κέλυφος με διάμετρο από 0,6-2 nm. Το κυλινδρικό τμήμα των νανοσωλήνων σχηματίζεται από τους εξαγωνικούς δακτυλίους και τα πεντάγωνα σχηματίζουν τα άκρα. Ως υλικό, είναι ανθεκτικοί, άκαμπτοι με αντοχή σε εφελκυσμό και ελαστική παραμόρφωση. Έχουν καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [49,50,51].

2.3.2 Πορώδεις δομές άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα πορώδη υλικά είναι πολύ σημαντικά καθώς έχουν πολλές εφαρμογές, έτσι τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί κατά πολύ η παραγωγή τους. Υψηλή θέση στην κατηγορία των πορώδων υλικών έχει και ο πορώδης άνθρακας, διότι έχει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως χημική σταθερότητα, καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, χαμηλή πυκνότητα και πολύ χαμηλό κόστος λόγω των φθηνών πρώτων υλών και της εύκολης σύνθεσής τους. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και η παραγωγή πορώδους άνθρακα από τη βιομάζα, αυτό οφείλεται στο πολύ χαμηλό κόστος της πρώτης ύλης, μιας και αφορά απόβλητα βιομηχανιών.

Η μορφολογία της μικροδομής του πορώδους άνθρακα δεν είναι πάντα ίδια, εξαρτάται κατά βάση από τη χρήση για την οποία προορίζεται. Μπορεί να γίνει σύνθεση μέσω συντονιζόμενης δομής, με τροποποίηση ντόπινγκ ή με καταλύτη για βελτίωση απόδοσης.

2.3.3 Σύνθεση πορωδών δομών άνθρακα

Η σύνθεση πορωδών δομών ξεκίνησε αρχικά με την παραγωγή πυριτικών υλικών οργανωμένης δομής, δηλαδή υλικά με οργανωμένη διάταξη πόρων, με τις μεθόδους μαλακού και σκληρού εκμαγείου και στη συνέχεια με παρόμοιο τρόπο συντέθηκαν και πορώδεις δομές άνθρακα με οργανωμένη δομή. Το πρώτο υλικό που συντέθηκε με τη μέθοδο του εκμαγείου το 1992 είναι το MCM-41, πρόκειται για πυριτικό υλικό μεσοπορώδους δομής. Ωστόσο, δεν έχουν όλα τα πορώδη υλικά οργανωμένους πόρους, υπάρχουν και υλικά μη οργανωμένης δομής [52].

Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου – Hard Templating Method

Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου χρησιμοποιείται για τη σύνθεση μεσοπορώδων οργανωμένων υλικών. Το σκληρό εκμαγείο συνήθως είναι μεσοπορώδης πυριτία[53,54,55,56]. Κατά τη διαδικασία παραγωγής δομής άνθρακα, αρχικά, ο άνθρακας γεμίζει τους πόρους του σκληρού εκμαγείου, στη συνέχεια γίνεται θερμική κατεργασία και απομάκρυνση του εκμαγείου. Η θερμική κατεργασία μπορεί να γίνει σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να καταστραφεί η δομή. Τα υλικά που προκύπτουν είναι υψηλής κρυσταλλικότητας.

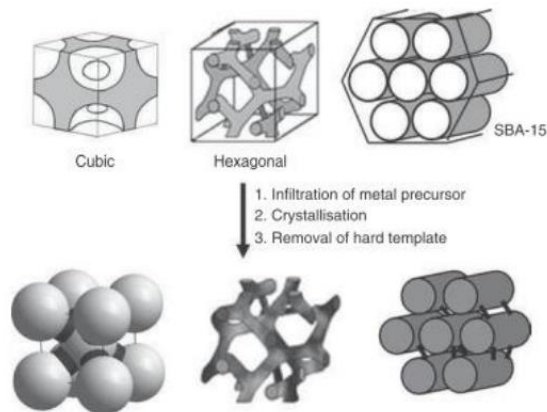
Τα στάδια σύνθεσης είναι τα ακόλουθα:

- i. Σύνθεση υλικών ως εκμαγεία, πυριτικά υλικά κρυσταλλικής δομής δύο διαστάσεων ή και τριών.
- ii. Εισαγωγή άνθρακα μέσω υδροφιλικής συγγένειας ή τριχοειδούς συμπίκνωσης.
- iii. Θερμική κατεργασία για πολυμερισμό, ανθρακοποίηση της πηγής άνθρακα και σχηματισμό μεσοπορώδους δομής.
- iv. Χρήση καυστικού νατρίου ή υδροφθορικού οξέος για να διαλυθεί η μήτρα πυριτίου και να σχηματιστεί ο τελικός μεσοπορώδης άνθρακας.

Ωστόσο, αυτή η μέθοδος έχει και κάποια μειονεκτήματα. Με τη χρήση σκληρού εκμαγείου δεν μπορούν να παραχθούν ποικίλες δομές καθώς μπορεί να γίνει σύνθεση μόνο μεσοπορωδών υλικών. Ακόμη, υπάρχει πιθανότητα να καταρρεύσει μέρος της δομής των πόρων και να επηρεαστεί το τελικό προϊόν. Σε περίπτωση που δεν έχει γίνει σωστό γέμισμα του εκμαγείου υπάρχει πιθανότητα ασυνεχών ελαττωμάτων στη δομή των πόρων.

Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου – Soft Templating Method

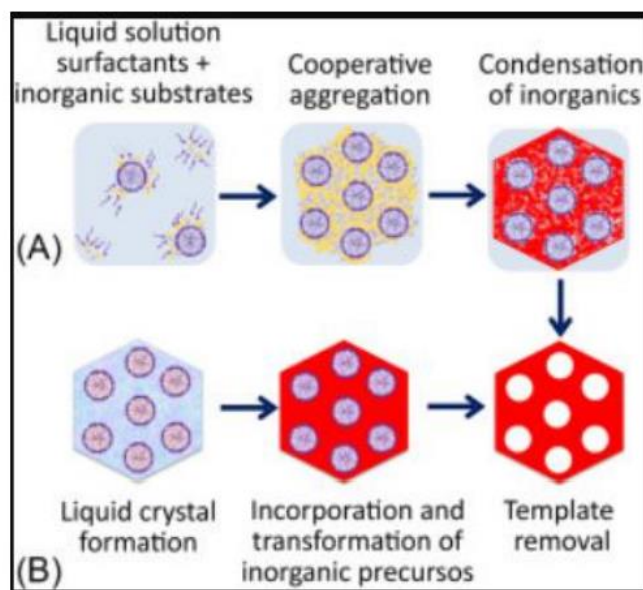
Η μέθοδος μαλακού εκμαγείου είναι μια μέθοδος σύνθεσης μεσοπορώδους οργανωμένου υλικού [54,55,57]. Έχει δύο στρατηγικές σύνθεσης τη συνεργατική αυτοσυναρμολόγηση και τη διαδικασία διαμόρφωσης υγρών κρυστάλλων. Ως εκμαγεία χρησιμοποιούνται οργανικές τασιενεργές ενώσεις ή πολυμερικές ενώσεις και υπάρχει η δυνατότητα σύνθεσης οργανωμένων εξαγωνικών ή κυβικών υλικών.



Εικόνα 2.13: Μέθοδος σκληρού εκμαγείου[56]

Τα στάδια σύνθεσης είναι τα ακόλουθα:

- i. Ενσωμάτωση και αντίδραση υλικού με επιφανειοδραστική ουσία, το εκμαγείο.
- ii. Συσσωμάτωση ουσιών σε περιορισμένο χώρο
- iii. Αφαίρεση εκμαγείου.
- iv. Δημιουργία μεσοπορώδους υλικού.



Εικόνα 2.14: Μέθοδος μαλακού εκμαγείου[57]

2.3.4 Πορώδη υλικά άνθρακα με μη οργανωμένη δομή

Όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη ενότητα τα πορώδη υλικά μπορούν να είναι οργανωμένες και μη οργανωμένες δομές. Τα υλικά μη οργανωμένες δομής είναι υλικά τα οποία δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη διάταξη πόρων. Κατά τη σύνθεση αυτών των υλικών δεν απαιτείται χρήση μαλακού ή σκληρού εκμαγείου.

Το βασικό πλεονέκτημα της διαδικασίας σύνθεσης τέτοιων υλικών είναι το κόστος, το οποίο είναι πολύ χαμηλό. Τα ανθρακικά υλικά μη οργανωμένης δομής μπορούν να συντεθούν από βιομάζα οποιασδήποτε μορφής, είτε αυτή έχει προέλθει από βιομηχανικά, αστικά απόβλητα είτε από δασικά και αγροτικά υπολείμματα.

2.3.5 Ενεργός άνθρακας

Ως ενεργός άνθρακας ορίζεται το ανθρακούχο υλικό, το οποίο έχει αναπτυγμένη μικροπορώδη δομή, υψηλή ειδική επιφάνεια και διαθέσιμα ενεργά κέντρα με δυνατότητα ρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα και στη δομή του εκτός του άνθρακα παρατηρούνται μικρές ποσότητες O, H, N, S που σχηματίζουν διάφορες λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων και δρουν σαν εμπόδιο στον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη, δημιουργώντας ακανόνιστη διαμόρφωση. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε ανθρακούχο υλικό έπειτα από θέρμανση αυτού παρουσία οξειδωτικού αερίου ή κατεργασία αυτού με χημικά μέσα. Οι ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα εξαρτώνται τόσο από τη φύση του αρχικού υλικού όσο και από τις συνθήκες που κυριαρχούν κατά το στάδιο της πυρόλυσης και της ενεργοποίησης [58,59].

2.3.5.1 Παραγωγή ενεργού άνθρακα και μέθοδοι ενεργοποίησης

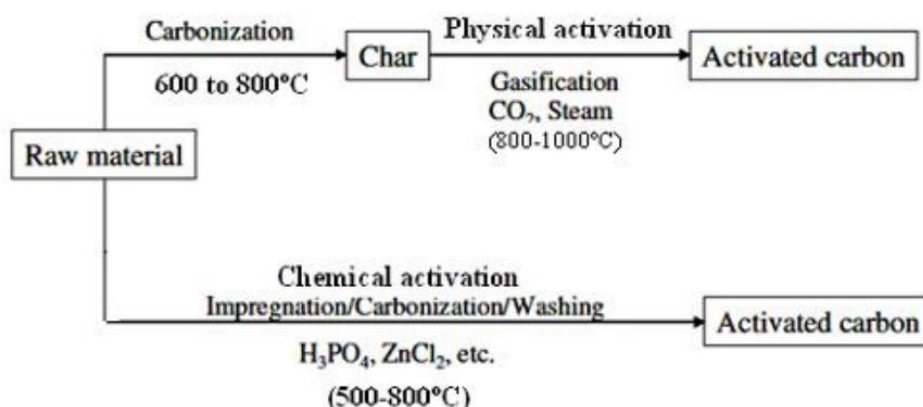
Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα [60] από οποιαδήποτε μορφή βιομάζας μπορεί ως πρώτο βήμα να γίνει πυρόλυση ώστε να προκύψει ένα προϊόν ανθρακοποιημένο. Στόχος της πυρόλυσης είναι η απομάκρυνση δεσμευμένων υδρογονανθράκων και άλλων ξένων ουσιών από την επιφάνεια της ουσίας. Στο δεύτερο στάδιο σειρά έχει η ενεργοποίηση, η οποία μπορεί να είναι φυσική ή χημική. Σε αυτό το στάδιο η πρώτη ύλη ή η ενανθρακωμένη ύλη μετατρέπεται σε κρυσταλλική μορφή άνθρακα με τυχαία κατανομημένους πόρους διάφορων σχημάτων και μεγεθών.

Κατά τη φυσική ενεργοποίηση υπάρχουν δύο διεργασίες όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.15. Η μία διεργασία είναι η απανθράκωση (carbonization), πρόκειται για μία αδρανή θερμική διεργασία, δηλαδή παρουσία αργού ή αζώτου, που γίνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών 600-800°C, κατά την οποία ένα ανθρακούχο πρόδρομο στερεό μετατρέπεται σε στερεό απανθρακωμένο σώμα, αφήνοντας υγρά και αέρια ως υποπροϊόντα. Η δεύτερη διεργασία είναι η ενεργοποίηση (activation) / οξείδωση, όπου το υλικό εκτίθεται σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες σε θερμοκρασίες 800-1000°C. Μέσω αυτή της διαδικασίας ενισχύεται το πορώδες και γίνεται καθαρισμός του υλικού από τη πίσσα.

Κατά τη χημική ενεργοποίηση, τα δύο στάδια, δηλαδή η απανθράκωση και η ενεργοποίηση γίνονται ταυτόχρονα. Η πρώτη ύλη του άνθρακα εμποτίζεται με κάποια χημική ουσία, οξύ, βάση ή άλας, όπως φωσφορικό οξύ, καυστικό κάλιο, υδροξείδιο

του νατρίου, χλωριούχο ψευδάργυρο, χλωριούχο ασβέστιο, ανθρακικό κάλιο και ανθρακικό νάτριο. Στη συνέχεια, θερμαίνεται σε μέτριες ή υψηλές θερμοκρασίες 500-800°C και προκύπτει ο ενεργός άνθρακας.

Η χημική ενεργοποίηση, έχει καλύτερη απόδοση από την φυσική και κάποια πλεονεκτήματα. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία είναι αρκετά απλή καθώς δεν χρειάζεται απανθράκωση της πρώτης ύλης. Οι θερμοκρασίες ενεργοποίησης είναι χαμηλές και το πορώδες που προκύπτει αναπτύσσει καλή δομή σε μικρό χρονικό διάστημα. Γενικά, μέσω της ενεργοποίησης επιτυγχάνεται η δημιουργία καλού πορώδους, το οποίο ωφελεί καθώς αυξάνει τις προσροφητικές ικανότητες του υλικού.



Εικόνα 2.15: Διαδικασίες παραγωγής ενεργού άνθρακα [42]

2.3.5.2 Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να έχει ειδική επιφάνεια 500-2000 m². Η προσροφητική του ικανότητα οφείλεται στην ύπαρξη πορώδους στη δομή του και στην υψηλή του ειδική επιφάνεια. Η συμπεριφορά που έχει ως προσροφητικό υλικό βασίζεται σε κάποια χαρακτηριστικά του [61]. Μερικά εκ αυτών είναι:

- ✓ Το μέγεθος των πόρων.
- ✓ Η ειδική επιφάνεια, δηλαδή η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση.
- ✓ Η σκληρότητα, δηλαδή η αντίσταση του σε φθορά. Σημαντική για τη διατήρηση της φυσικής ακεραιότητας του και την αντοχή του στην τριβή.
- ✓ Η κατανομή κόκκων, αφορά τη διάμετρο d₁₀ (μέσα από αυτήν διέρχεται το 10% του υλικού) και το συντελεστή ομοιομορφίας UC = d₆₀/d₁₀.
- ✓ Η σκελετική πυκνότητα των ενεργών ανθράκων η οποία είναι 2000-2100 kg/m³.
- ✓ Η φαινόμενη πυκνότητα, είναι η μάζα του ενεργού άνθρακα ανά μονάδα όγκου σε ξηρή βάση, όπου συμπεριλαμβάνονται και οι πόροι και τα κενά μεταξύ των κόκκων του άνθρακα.
- ✓ Η φαινομενική πυκνότητα, δηλαδή η πυκνότητα του ενεργού άνθρακα μέσα στο μέσο με τις ουσίες που προσροφούνται.

- ✓ Ο αριθμός ιωδίου, αφορά την ποσότητα του ιωδίου που προσροφάται στον ενεργό άνθρακα υπό καθορισμένες συνθήκες, προσδιορίζει την ικανότητα του να προσροφά ουσίες με μικρό μοριακό βάρος [62].
- ✓ Ο αριθμός μπλε του μεθυλενίου, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης ουσιών μεσαίου μοριακού βάρους.
- ✓ Ο αριθμός τανινών, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης ουσιών μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους.
- ✓ Ο αριθμός μελασσών, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους.
- ✓ Ο αριθμός φαινολών, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης ουσιών που ευθύνονται για ανεπιθύμητες γεύσεις και αρώματα που υπάρχουν στο νερό.
- ✓ Ο αριθμός τετραχλωράνθρακα, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης αερίων.
- ✓ Ο αριθμός μισού μήκους αποχλωρίωσης, προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης ιόντων χλωρίου από το νερό.
- ✓ Η τιμή του pH δείχνει αν πρόκειται για όξινο ή βασικό ενεργό άνθρακα. Το pH είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις διαδικασίες προσρόφησης στην υγρή φάση.

2.3.5.3 Εφαρμογές χρήσης ενεργού άνθρακα

Χάρη στο ελεγχόμενο μέγεθος και στην κατανομή των πόρων κατά τη παραγωγή ενεργού άνθρακα, αυτό το υλικό μπορεί να προσαρμοστεί αρκετά στις ανάγκες της αγοράς. Εν γένει, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να εμφανιστεί με τέσσερις διαφορετικές μορφές, κόκκους, σκόνη, σφαιρίδια και χάντρες. Σε διαδικασίες προσρόφησης, χρησιμοποιούνται κυρίως ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης (Powdered Activated Carbon- PAC) και ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon- GAC).

Powdered Activated Carbon- PAC:

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης ή κονιορτοποιημένος, έχει μέση διάμετρο κόκκων 15-25 μm . Η χαμηλή διάμετρος συνεπάγεται μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης. Έτσι, προκύπτουν χαμηλοί ρυθμοί διάχυσης και υψηλοί ρυθμοί προσρόφησης. Τέλος, το PAC χρησιμεύει για προσρόφηση σε διαδικασίες αποχρωματισμού και ως προσροφητικό μέσο στην επεξεργασία ανθεκτικών, μη βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών.

Granular Activated Carbon- GAC:

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων έχει μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη του 1 mm. Η ειδική τους επιφάνεια είναι μικρότερη από αυτή των PAC αλλά οι ρυθμοί διάχυσης πιο μεγάλοι. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση οργανικών ρύπων από νερό και απόβλητα.

Οι τέσσερις μορφές του ενεργού άνθρακα μπορούν να αξιοποιηθούν για πληθώρα χρήσεων, οι οποίες θα αναλυθούν στη συνέχεια. Οι τομείς στους οποίους μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η βιομηχανία, η αγροτική βιομηχανία, η ιατρική, η αναλυτική χημεία, ο καθαρισμός απεσταγμένου αλκοολούχου ποτού, η αποθήκευση καυσίμου, ο

καθαρισμός αερίου, ο χημικός καθαρισμός, τρίψιμο με υδράργυρο, πρόσθετο τροφίμων και οι περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Βιομηχανία

Μια σημαντική βιομηχανική εφαρμογή περιλαμβάνει τη χρήση ενεργού άνθρακα στο φινίρισμα μετάλλων για τον καθαρισμό διαλυμάτων ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Για παράδειγμα, είναι η κύρια τεχνική καθαρισμού για την αφαίρεση οργανικών ακαθαρσιών από φωτεινά διαλύματα επινικελίωσης. Μια ποικιλία οργανικών χημικών ουσιών προστίθενται στα διαλύματα επιμετάλλωσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων εναπόθεσής τους και για τη βελτίωση των ιδιοτήτων όπως η φωτεινότητα, η ομαλότητα, η ολκιμότητα κ.λπ. Λόγω της διέλευσης συνεχούς ρεύματος και ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων ανοδικής οξείδωσης και καθοδικής αναγωγής, τα οργανικά πρόσθετα δημιουργούν ανεπιθύμητα προϊόντα διάσπασης σε λύση. Η υπερβολική συσσώρευσή τους μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα της επιμετάλλωσης και τις φυσικές ιδιότητες του εναποτιθέμενου μετάλλου. Η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα αφαιρεί τέτοιες ακαθαρσίες και επαναφέρει την απόδοση της επιμετάλλωσης στο επιθυμητό επίπεδο.

Αγροτική βιομηχανία

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται από βιοκαλλιεργητές στην κτηνοτροφία και στην οινοποίηση. Στον κτηνοτροφικό τομέα χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο, πρόσθετο ζωοτροφών, βοήθημα επεξεργασίας και απολυμαντικό. Στη βιολογική οινοποίηση χρησιμοποιείται ως παράγοντας επεξεργασίας για την προσρόφηση καφέ χρωστικών από συμπυκνώματα λευκού σταφυλίου [63].

Ιατρική

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τη θεραπεία δηλητηριάσεων και υπερβολικών δόσεων μέσω στοματικής κατάποσης. Τα δισκία ή οι κάψουλες ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σε πολλές χώρες ως φάρμακο χωρίς ιατρική συνταγή για τη θεραπεία της διάρροιας, της δυσπεψίας και του μετεωρισμού. Ωστόσο, ο ενεργός άνθρακας δεν παρουσιάζει καμία επίδραση στα εντερικά αέρια και στη διάρροια και είναι συνήθως ιατρικά αναποτελεσματικός εάν η δηλητηρίαση προκλήθηκε από κατάποση διαβρωτικών παραγόντων, βορικού οξέος, προϊόντων πετρελαίου και είναι ιδιαίτερα αναποτελεσματικός έναντι δηλητηριάσεων ισχυρών οξέων ή βάσεων, κυανίου, σιδήρου, λιθίου, αρσενικού, μεθανόλης, αιθανόλης ή αιθυλενογλυκόλης [64].

Αναλυτική χημεία

Ο ενεργός άνθρακας, σε συνδυασμό 50% w/w με σελίτη (celite), χρησιμοποιείται ως στατική φάση στο χρωματογραφικό διαχωρισμό χαμηλής πίεσης υδατανθράκων (μονο-, δι-, τρι-σακχαρίτες) χρησιμοποιώντας διαλύματα αιθανόλης (5-50%) ως κινητή φάση σε αναλυτικά ή προπαρασκευαστικά πρωτόκολλα. Ο ενεργός άνθρακας είναι χρήσιμος για την εξαγωγή των άμεσων από του στόματος αντιπηκτικών (DOACs) όπως το dabigatran, το apixaban, το rivaroxaban και το edoxaban από δείγματα πλάσματος αίματος [65].

Αποθήκευση καυσίμου

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες στις οποίες δοκιμάζουν την ικανότητα των ενεργών ανθράκων στην αποθήκευση φυσικού αερίου και αερίου υδρογόνου. Ως

πορώδες υλικό που είναι μπορεί να λειτουργήσει σαν σφουγγάρι για διαφορετικούς τύπους αερίων. Το αέριο έλκεται από τον άνθρακα μέσω δυνάμεων Van der Waals. Μερικοί άνθρακες πέτυχαν ενέργειες σύνδεσης 5-10 kJ/mol. Το αέριο έχει τη δυνατότητα να εκροφηθεί όταν υποβληθεί σε υψηλές θερμοκρασίες είτε να καεί για να εκτελέσει εργασία είτε στην περίπτωση του υδρογόνου που εισάγεται για χρήση σε κυψέλη καύσιμου υδρογόνου. Η αποθήκευση αερίου σε ενεργούς άνθρακες είναι αρκετά ελκυστική μέθοδος, καθώς το αέριο είναι εφικτό να αποθηκευτεί σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης, χαμηλής μάζας και μικρού όγκου.

Καθαρισμός απεσταγμένου αλκοολούχου ποτού

Με τη χρήση φίλτρων ενεργού άνθρακα μπορεί να γίνει φιλτράρισμα βότκας και ούισκι από οργανικές ακαθαρσίες που μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα, τη γεύση και την οσμή. Ουσιαστικά έπειτα από διέλευση του ποτού από το φίλτρο ενεργού άνθρακα με τον κατάλληλο ρυθμό ροής προκύπτει το ίδιο ποτό με ίδια περιεκτικότητα σε αλκοόλ και σημαντικά αυξημένη καθαρότητα, όπως μπορεί κανείς να αντιληφθεί από τη γεύση και την οσμή [66].

Καθαρισμός αερίου

Τα φίλτρα με ενεργό άνθρακα χρησιμοποιούνται συνήθως στον καθαρισμό πεπιεσμένου αέρα και αερίου για την απομάκρυνση των ατμών λαδιού, της οσμής και άλλων υδρογονανθράκων από τον αέρα. Τα πιο συνηθισμένα σχέδια χρησιμοποιούν μια αρχή φιλτραρίσματος 1 σταδίου ή 2 σταδίων στην οποία ο ενεργός άνθρακας είναι ενσωματωμένος μέσα στο μέσο φίλτρου. Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση ραδιενεργών αερίων στον αέρα που αναρροφάται από έναν συμπυκνωτή στροβίλου αντιδραστήρα πυρηνικού βρασμού. Οι μεγάλες κλίνες άνθρακα προσροφούν αυτά τα αέρια και τα συγκρατούν ενώ διασπώνται γρήγορα σε μη ραδιενεργά στερεά είδη. Τα στερεά παγιδεύονται στα σωματίδια του άνθρακα, ενώ διέρχεται ο φιλτραρισμένος αέρας [67].

Χημικός καθαρισμός

Σε εργαστηριακή κλίμακα γίνεται χρήση του ενεργού άνθρακα για καθαρισμό διαλυμάτων οργανικών μορίων με ανεπιθύμητες έγχρωμες οργανικές ακαθαρσίες. Η διήθηση με ενεργό άνθρακα χρησιμοποιείται σε λεπτές χημικές και φαρμακευτικές διεργασίες για καθαρισμό διαλυμάτων. Ο άνθρακας αναμειγνύεται με το διάλυμα και έπειτα γίνεται διήθηση ή ακινητοποιείται σε ένα φίλτρο.

Τρίψιμο με υδράργυρο

Εμποτισμένος ενεργός άνθρακας με θείο ή ιώδιο χρησιμοποιείται για να παγιδεύει εκπομπές υδραργύρου από σταθμού ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, ιατρικούς αποτεφρωτήρες και φυσικό αέριο. Πρόκειται για ένα ειδικό προϊόν η τιμή του οποίου ανέρχεται στα 4 \$ ανά κιλό [68].

Πρόσθετο τροφίμων

Από το 2016 και έπειτα ξεκίνησε να χρησιμοποιείται ο ενεργός άνθρακας στα τρόφιμα προσδίδοντας σε αυτά ελαφριά καπνιστή γεύση και σκούρο χρώμα σε προϊόντα όπως χοτ ντογκ, παγωτό, ζύμες πίτσας και κουλουράκια [69].

Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Υπάρχουν ποικίλες εφαρμογές στις οποίες χρησιμεύει η προσρόφηση του άνθρακα για την απομάκρυνση ρύπων τόσο από αέρια ρεύματα όσο και από ρεύματα νερού στα χωράφια και σε βιομηχανικές διεργασίες όπως:

- ✓ Αποκατάσταση υπόγειων υδάτων
- ✓ Διήθηση πόσιμου νερού
- ✓ Καθαρισμός αέρα
- ✓ Καθαρισμός διαρροής

Πιο συχνά ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για το καθαρισμό νερού όπως απομάκρυνση μικρο-ρυπαντών, απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και από-χλωρίωση νερού.



Εικόνα 2.16:Χρήσεις ενεργού άνθρακα [70]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες και τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές διαδικασίες και τις μετρήσεις των υλικών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία

Πίνακας 3.1: Πρώτες ύλες και χημικά αντιδραστήρια

Πρώτες Ύλες & Χημικά Αντιδραστήρια	Χημικοί Τύποι
Φύλλα αλόης	Απόβλητα της εταιρίας Aloe Vera –Hellas Ltd
Φύλλα αλόης με gel	Απόβλητα της εταιρίας Aloe Vera –Hellas Ltd
Καυστικό Κάλιο	KOH. Potassium hydroxide 85 %, Riedel de Haen
Χλωριούχος Ψευδάργυρος	ZnCl ₂ . Zinc Chloride 98%, Merck
Υδροχλωρικό οξύ	HCl. Hydrochloric acid 0.1N, Supelco
Βρωμιούχο Κάλιο	KBr. Potassium Bromide, Honeywell, Fluka
Απεσταγμένο Νερό	H ₂ O

3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων περιλαμβάνει τις παρακάτω συσκευές:

- ✚ Σωληνωτός φούρνος της Carbolite S33 6RB: χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης, σε συνδυασμό με φιάλη αερίου αργού Ar, υψηλής καθαρότητας 99,999%.



Εικόνα 3.1 :Σωληνωτός φούρνος Carbolite S33 6 RB

- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων της Milestone για πυρόλυση, PYRO ADVANCED MICROWAVE MUFFLE συνδεδεμένος με φιάλη αδρανούς αερίου αργού Ar.



Εικόνα 3.2 : Φούρνος μικροκυμάτων PYRO ADVANCED MICROWAVE MUFFLE της Milestone

- ✚ Πυριαντήριο της Venticell για ξήρανση των δειγμάτων.



Εικόνα 3.3 : Πυριαντήριο Venticell

- ✚ Αντλία κενού ή σύστημα κενού με τη βρύση συνδεδεμένη με κωνική φιάλη και φίλτρο διήθησης για έκλυση.



Εικόνα 3.4 :Αντλία και κωνική φιάλη που χρησιμοποιήθηκαν για τη διήθηση (αριστερά) και σύστημα κενού με θρύση (δεξιά)

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θέρμανση.
- ✚ Υδραυλική πρέσα της εταιρίας specac.



Εικόνα 3.5 :Υδραυλική πρέσα

- ✚ Θερμό λουτρό λαδιού/ σιλικόνης και διάταξη θέρμανσης υπό αναρροή (reflux).



Εικόνα 3.6 : Διάταξη θέρμανσης υπό αναρροή(reflux)

- ✚ Μύλος άλεσης της εταιρίας profi cook.



Εικόνα 3.7 : Μύλος άλεσης

✚ Φυγόκεντρος της εταιρίας Hermle Labortechnik GmbH, μοντέλο Z366.



Εικόνα 3.8 :Φυγόκεντρος Hermle

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε αυτή την ενότητα αναλύεται όλη η διαδικασία που ακολουθήθηκε από την αρχή μέχρι το τέλος για τη σύνθεση πορώδους ενεργού άνθρακα από τη βιομάζα αλόης.

3.3.1 Πυρόλυση βιομάζας

Αρχικά, τα φύλλα αλόης χωρίς gel που προέρχονται από απόβλητα της εταιρίας Aloe Vera –Hellas Ltd ξεπλύθηκαν πολύ καλά με απεσταγμένο νερό, για να απομακρυνθούν τα συντηρητικά ασκορβικού οξέος που προστέθηκαν από την εταιρία προκειμένου να συντηρηθούν αναλλοίωτα μέχρι να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα. Τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο στους 80°C μέχρι να ξηρανθούν καλά, συνήθως για 2-3 μέρες. Στη συνέχεια, κονιορτοποιήθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρικού μύλου για να πάρουν τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης.

Στη συνέχεια, 0,5191 g σκόνης φύλλων αλόης τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι σε σχήμα βάρκας και πυρολύθηκαν σε σωληνωτό φούρνο με ροή αδρανούς αερίου (Ar) στους 800°C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Το υλικό που προέκυψε αναδεύτηκε σε 75 ml διαλύματος HCl 1N για 24 ώρες και στη συνέχεια διηθήθηκε με κεραμικό φίλτρο (νούμερο 4) και εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να γίνει ~5,5. Τέλος, το υλικό ξηράνθηκε στους 80°C στο πυριαντήριο για 24 ώρες (κωδική ονομασία δείγματος **aloe_pyro**).

3.3.2 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή KOH

Η διαδικασία η οποία αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα ακολουθείται κατά την παρασκευή και των δειγμάτων που περιέχουν ενεργοποιητή καυστικού καλίου (KOH) για την παραγωγή ενεργού άνθρακα (ac). Το πρώτο δείγμα το οποίο συντέθηκε με τη χρήση ενεργοποιητή είναι το **ac_KOH_1**. Κατά τη σύνθεση αυτού του δείγματος η μόνη διαφορά με το **aloe_pyro** είναι ότι σε αυτό το δείγμα αναμείχθηκε η σκόνη των φύλλων αλόης με καυστικό κάλιο σε αχάτινο γουδί με αναλογίες μάζας 1:1. Πιο συγκεκριμένα η μάζα της αλόης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,8122 g. Η πυρόλυση έγινε πάλι στους 800°C για 2 ώρες και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 5 °C/ min και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία εκπλύσεων με HCl και νερό.

Το επόμενο δείγμα το οποίο συντέθηκε είναι το δείγμα **ac_KOH_2**. Κατά την παρασκευή αυτού του δείγματος η πυρόλυση έγινε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο 2,0803 g σκόνης φύλλων αλόης πυρολύθηκαν στους 500 °C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Εν συνεχεία, το υλικό που προέκυψε αναμείχθηκε στο γουδί με καυστικό κάλιο με αναλογίες μάζας 1:1 και πυρολύθηκε ξανά στους 800°C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min για 2 ώρες. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία εκπλύσεων με HCl και νερό που αναλύθηκε παραπάνω και ξήρανση στους 80°C.

Το επόμενο υλικό που συντέθηκε με τη χρήση καυστικού καλίου είναι το **ac_KOH_3**. Τρία γραμμάρια σκόνης φύλλων αλόης πυρολύθηκαν στους 500°C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min και ροή Ar. Το υλικό που προέκυψε αναμείχθηκε με καυστικό κάλιο με αναλογίες 1:1 με τη μέθοδο του reflux στους 85°C για 4 ώρες. Στη συνέχεια, το μίγμα μπήκε στο πυριαντήριο στο 80°C για ξήρανση. Έπειτα, πυρολύθηκε ξανά στους 800°C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανση 5°C/min και ροή Ar. Το τελικό υλικό προέκυψε μετά τις εκπλύσεις με HCl και νερό και ξήρανση στους 80°C.

Τέλος, εκτός από φύλλα αλόης χωρίς gel από το εργοστάσιο αποστάλθηκαν και κάποια φύλλα αλόης με gel τα οποία αποτελούν επίσης απόβλητα του εργοστασίου και δεν χρησιμοποιούνται. Όπως και με τα σκέτα φύλλα έτσι και με αυτά καθαρίστηκαν, κόπηκαν σε λεπτές φλούδες και ξηράνθηκαν για τρεις μέρες στο πυριαντήριο στους 80°C. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία άλεσης με το μύλο μέχρι να γίνουν σκόνη. Έπειτα, τρία γραμμάρια αλόης με gel πυρολήθηκαν στους 500°C σε ροή Ar για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Το υλικό που προέκυψε στη συνέχεια αναμείχθηκε με καυστικό κάλιο με αναλογίες 1:1 και πυρολύθηκε εκ νέου στους 800°C για δύο ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min και ροή Ar. Το τελικό υλικό προέκυψε μετά τις εκπλύσεις με HCl και νερό και ξήρανση στους 80°C (**ac_KOH_4**).

3.3.3 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή ZnCl₂

Κατά αντιστοιχία με το **ac_KOH_1** με διαφορετική θερμοκρασία πυρόλυσης παρασκευάστηκε και το **ac_ZnCl_1**. Η μάζα της αλόης που αναμείχθηκε με χλωριούχο ψευδάργυρο σε αναλογίες μαζών 1:1 είναι 3,1465 g.

3.3.4 Πυρόλυση βιομάζας με ενεργοποιητή ZnCl_2 σε μικροκύματα

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκε πολύ η έρευνα στον τομέα της πυρόλυσης με τη βοήθεια των μικροκυμάτων. Χάρη στα μικροκύματα μπορεί να συντεθούν αντίστοιχα υλικά σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα και με λιγότερη ενέργεια.

Τα πρώτα τέσσερα δείγματα, τα οποία συντέθηκαν με τη χρήση του φούρνου μικροκυμάτων εμποτίστηκαν με χλωριούχο ψευδάργυρο με τη μέθοδο του reflux, η οποία όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως γίνεται υπό κενό με τη βοήθεια της βρύσης για τέσσερις ώρες ανάδευσης στους 85°C . Για το πρώτο δείγμα (**ac_ZnCl_mw_1**), αναμείχθηκαν 3,0018 g σκόνης φύλλων αλόης με υδατικό διάλυμα (100ml) χλωριούχου ψευδαργύρου με αναλογίες μαζών 2:1. Έπειτα από ξήρανση στο πυριαντήριο, το δείγμα με μορφή λάσπης τοποθετήθηκε σε χωνευτήρι φελλού και πυρολύθηκε στο φούρνο μικροκυμάτων για 3 λεπτά στα 700 Watt με ροή Ar. Το τελικό προϊόν προέκυψε έπειτα από εκπλύσεις με HCl 1N και νερό και ξήρανση στους 80°C .

Για τα επόμενα τρία δείγματα, έγινε ένα κοινό reflux στους 85°C για 4 ώρες, με αναλογίες μαζών 2:1 και υδατικό διάλυμα 200 ml, η μάζα της σκόλης από τα φύλλα της αλόης ήταν 6,0028 g. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 80°C και ξηράνθηκε. Έπειτα, χωρίστηκε στα τρία και κάθε ένα κομμάτι λάσπης πυρολύθηκε με διαφορετικές συνθήκες. Τα 6,0177 g λάσπης, πυρολύθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων στα 700 Watt μέχρι να φτάσουν στους 400°C , με ροή Ar. Το τελικό δείγμα, **ac_ZnCl_mw_2**, προέκυψε έπειτα από εκπλύσεις με HCl και με νερό και ξήρανση στους 80°C .

Άλλα 6,0032 g λάσπης από το reflux, πυρολύθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων στα 700 Watt μέχρι τους 500°C με ροή Ar. Το τελικό προϊόν (**ac_ZnCl_mw_3**) προέκυψε έπειτα από εκπλύσεις με HCl και με νερό και ξήρανση στους 80°C .

Τα τελευταία 7,2749 g λάσπης του reflux, πυρολύθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων με ροή Ar, στα 700 Watt μέχρι να φτάσουν τους 600°C . Το τελικό προϊόν (**ac_ZnCl_mw_4**) προέκυψε μετά από εκπλύσεις με HCl και με νερό και ξήρανση στους 80°C .

Το επόμενο δείγμα που συντέθηκε είναι το **ac_ZnCl_mw_5**, 6,1189 g σκόνης φύλλων αλόης αναμείχθηκε με διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου (4ml) με αναλογίες μαζών 2:1 και τοποθετήθηκε για ξήρανση στους 80°C στο πυριαντήριο για μισή ώρα. Έπειτα, το υλικό σε μορφή λάσπης πυρολύθηκε στο φούρνο μικροκυμάτων στα 700 Watt μέχρι τους 400°C με ροή Ar. Το τελικό προϊόν συλλέχθηκε έπειτα από εκπλύσεις με HCl και νερό και ξήρανση στους 80°C .

Συνοπτικά, στον παρακάτω Πίνακα θα παρουσιαστούν τα δείγματα που συντέθηκαν και με τις δύο μεθόδους, συμβατική πυρόλυση και πυρόλυση μικροκυμάτων.

Πίνακας 3.2: Δείγματα που παρασκευάστηκαν με συμβατική πυρόλυση και πυρόλυση μικροκυμάτων

Κωδικός Δείγματος	Αναλογία	Πυρόλυση	Στάδια	Reflux	Θερμοκρασία (°C)	Ισχύς (Watt)
aloe_pyro	-	Συμβατική	1	Όχι	800	375
ac_KOH_1	1:1	Συμβατική	1	Όχι	800	375
ac_KOH_2	1:1	Συμβατική	2	Όχι	800	375
ac_KOH_3	1:1	Συμβατική	2	Ναι	800	375
ac_KOH_4	1:1	Συμβατική	2	Όχι	800	375
ac_ZnCl_1	1:1	Συμβατική	1	Όχι	700	375
ac_ZnCl_mw_1	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	253	700
ac_ZnCl_mw_2	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	400	700
ac_ZnCl_mw_3	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	500	700
ac_ZnCl_mw_4	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	600	700
ac_ZnCl_mw_5	2:1	Μικροκύματα	1	Όχι	400	700

Ωστόσο, κατά την έρευνα πάνω στην πυρόλυση της βιομάζας της αλόης, δοκιμάστηκαν διάφορες συνθήκες, οι οποίες δεν έδωσαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα όσον αφορά την ποροσιμετρία, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα B.1 του Παραρτήματος Β. Σε αυτό το παράρτημα, αναλύονται τόσο οι συνθήκες όσο και τα αποτελέσματά τους.

3.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

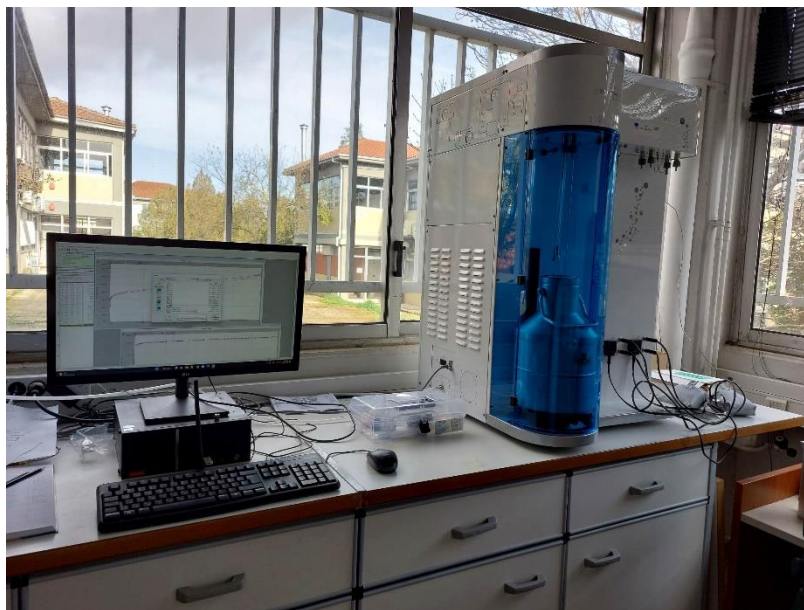
3.4.1 Περίθλαση Ακτίνων- X (XRD)



Εικόνα 3.9: Περίθλασίμετρο Ακτίνων-Χ

Τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X των υλικών συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο D8 137 Advance της Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka (40 kV, 40 mA, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) και 138 δευτερεύουσα δέσμη μονοχρωματικού γραφίτη (Συνθήκες μέτρησης: $2\theta = - 70 \text{ } 139$ μοίρες, σε βήματα των 0,02 μοιρών και 2 s χρόνο μέτρησης ανά βήμα).

3.4.2 Ποροσιμετρία Αζώτου



Εικόνα 3.10: Ποροσίμετρο Αζώτου

Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους των υλικών χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο Autosorb iQ Quantachrome. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ μετρήθηκαν στους 77 K. Τα δείγματα που μετρήθηκαν είχαν τη μορφή σκόνης. Πριν από κάθε μέτρηση, ποσότητα ~ 80mg από το κάθε δείγμα, απαερώθηκε στους 150°C και σε κενό 10^{-6} mbar.

3.4.3 Διαφορική θερμική Ανάλυση (DTA/TG)

Για τις μετρήσεις DTA/TG χρησιμοποιήθηκε η συσκευή DTA/TG PerkinElmer Pyris Diamond. Στον ένα δειγματοφορέα πλατίνας του θερμοζυγού τοποθετήθηκαν ~ 4mg δείγματος ενώ ο δειγματοφορέας αναφοράς παρέμεινε άδειος. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5°C/min.



Εικόνα 3.11: Συσκευή θερμικής ανάλυσης DTA/TG

3.4.4 Φασματοσκοπία IR



Εικόνα 3.12: Συσκευή φασματοσκοπίας υπέρυθρου

Για την καταγραφή των φασμάτων μέσου υπέρυθρου χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FT-IR 4100 της εταιρείας JASCO, το οποίο διαθέτει ανιχνευτή τύπου DTGS. Το τελικό φάσμα εμφανίζεται στην οθόνη μετά από 32 φάσματα που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν σε μορφή δισκίων, για την παραγωγή τους εφαρμόστηκε η μέθοδος βρωμιούχου καλίου (KBr). Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμειξη του προς μελέτη υλικού με σκόνη KBr (δεν απορροφά στο υπέρυθρο) σε αναλογία μαζών 1:10. Έπειτα, το μείγμα λειοτριβείται σε αχάτινο

γουδί έως τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός που θα εφαρμοστεί. Τέλος, τοποθετείται σε εκμαγείο και συμπιέζεται με την υδραυλική πρέσα με πίεση έως 6 τόνους.

3.4.5 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με φασματόμετρο micro-Raman System RM 1000 της εταιρείας Renishaw, με laser γραμμής διέγερσης 532 nm (Nd - YAG), χρησιμοποιώντας δείγματα με τη μορφή σκόνης. Η ισχύς διέγερσης ήταν 60 mW, ενώ η διαχεόμενη δέσμη συλλέχθηκε από οπτικό μικροσκόπιο Leica, εξοπλισμένο με φακούς 50x και 100x. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με βάση το φάσμα δείγματος Si με χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm^{-1} .



Εικόνα 3.13: Φασματόμετρο Raman

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ

Ένας πολύ σημαντικός και χρήσιμος παράγοντας ο οποίος μας ενδιαφέρει μετά την πυρόλυση, την καύση, την υδροθερμική ανθρακοποίηση κ.λ.π είναι η απόδοση του στερεού προϊόντος. Μας ενδιαφέρει γιατί μέσω αυτής μπορούμε να δούμε την αποτελεσματικότητα της κάθε μεθόδου. Όπως είναι προφανές από τις προηγούμενες παραγράφους του κεφαλαίου 3 , η μάζα που προκύπτει μετά την πυρόλυση της αλόης είναι αρκετά μικρότερη της αρχικής μάζας αλόης. Αυτό συμβαίνει λόγω της καύσης κάποιων ουσιών, όπως είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη και άλλες οργανικές ενώσεις.

Ο τύπος ο οποίος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της απόδοσης του στερεού προϊόντος (ΑΣΠ) είναι ο εξής:

$$ΑΣΠ = \frac{\text{μάζα τελικού προϊόντος}}{\text{αρχική μάζα αλόης}} \cdot 100\%$$

4.1.1 Απόδοση στερεού προϊόντος με συμβατική πυρόλυση (ηλεκτρικός φούρνος αδρανούς ατμόσφαιρας)

Σε αυτή την υποενότητα, θα παρουσιαστεί ένας Πίνακας με την απόδοση στερεού προϊόντος, που υπολογίστηκε με τον τύπο της ενότητας 4.1, για τα δείγματα που έχουν προκύψει από τον συμβατικό σωληνωτό φούρνο.

Πίνακας 4.1: Απόδοση στερεού προϊόντος σε συμβατικό φούρνο

Δείγμα	Αρχική Μάζα (g) *	Τελική μάζα (g)	Α.Σ.Π	Α.Σ.Π (%)
aloe_pyro	0,5191	0,1468	0,2828	28,28
ac_KOH_1	0,8122	0,0571	0,0703	7,03
ac_KOH_2	2,0803	0,3287	0,158	15,8
ac_KOH_3	1,1360	0,52	0,4577	45,77
ac_KOH_4	1,2299	0,7165	0,5826	58,26
ac_ZnCl_1	3,1465	0,5129	0,163	16,3

4.1.2 Απόδοση στερεού προϊόντος με πυρόλυση σε μικροκύματα (φούρνος μικροκυμάτων αδρανούς ατμόσφαιρας)

Όπως και στην προηγούμενη έτσι και σε αυτή την υποενότητα, θα παρουσιαστεί ένας Πίνακας με την απόδοση στερεού προϊόντος, που υπολογίστηκε

με τον τύπο της ενότητας 4.1, τα δείγματα που έχουν προκύψει από το φούρνο μικροκυμάτων.

Πίνακας 4.2: Απόδοση στέρεου προϊόντος σε φούρνο μικροκυμάτων

Δείγμα	Αρχική μάζα (g) *	Τελική μάζα (g)	Α.Σ.Π	Α.Σ.Π (%)
ac_ZnCl_mw_1	3,0018	0,5531	0,1843	18,43
ac_ZnCl_mw_2	6,0177	0,6095	0,1013	10,13
ac_ZnCl_mw_3	6,0032	0,1851	0,0308	3,08
ac_ZnCl_mw_4	7,2749	0,0436	0,0059	0,59
ac_ZnCl_mw_5	6,1189	1,3945	0,2279	22,79

*πριν την ενεργοποίηση

4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Σε αυτήν την ενότητα ασχολούμαστε με τη μελέτη στη δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά των υλικών τα οποία συντέθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής. Για τη μελέτη της δομής χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου Fourier-Transform (FT-IR) και η φασματοσκοπία Raman. Από την ανάλυση της φασματοσκοπίας υπερύθρου, κατανοούμε τη δομή των υλικών και μπορούμε να ανιχνεύσουμε ενεργές ομάδες που μπορεί να υπάρχουν σε αυτό το υλικό καθώς επίσης και τον τρόπο σύνδεσης αυτών με το υλικό. Ακόμη, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για τη γεωμετρία και τη μορφολογία του υλικού καθώς και το πορώδες του μέσω της ανάλυσης των περιθλασιγραμμάτων ακτίνων-X καθώς και χάρη στις ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ που λαμβάνουμε από την τεχνική της ποροσιμετρίας αζώτου. Τέλος, από τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες για την καύση και την αφυδάτωση των δειγμάτων μας καθώς και τις απώλειες μάζας που έχουν σε κάθε περίπτωση.

Σε κάθε ανάλυση θα ασχοληθούμε τόσο με τα υλικά που συντέθηκαν στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο όσο και με τα υλικά τα οποία συντέθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων. Πριν ξεκινήσουμε τις αναλύσεις θα παρατεθούν ξανά δύο πίνακες, ο πρώτος αφορά τα υλικά που προέκυψαν από τον σωληνωτό φούρνο και ο δεύτερος αυτά που έγιναν με τη βοήθεια του φούρνου μικροκυμάτων.

Πίνακας 4.3: Υλικά που προέκυψαν με συμβατική πυρόλυση και μελετήθηκαν

Όνομα	Αναλογία (Ενεργοποιητής:Αλόη)	Στάδια	Reflux	Φύλλο με τζελ
aloe_pyro	-	1	Όχι	Όχι
ac_KOH_1	1:1	1	Όχι	Όχι
ac_KOH_2	1:1	2	Όχι	Όχι
ac_KOH_3	1:1	2	Ναι	Όχι
ac_KOH_4	1:1	2	Όχι	Ναι

ac_ZnCl_1	1:1	1	Όχι	Όχι
-----------	-----	---	-----	-----

Πίνακας 4.4: Υλικά που προέκυψαν με πυρόλυση με μικροκύματα και μελετήθηκαν

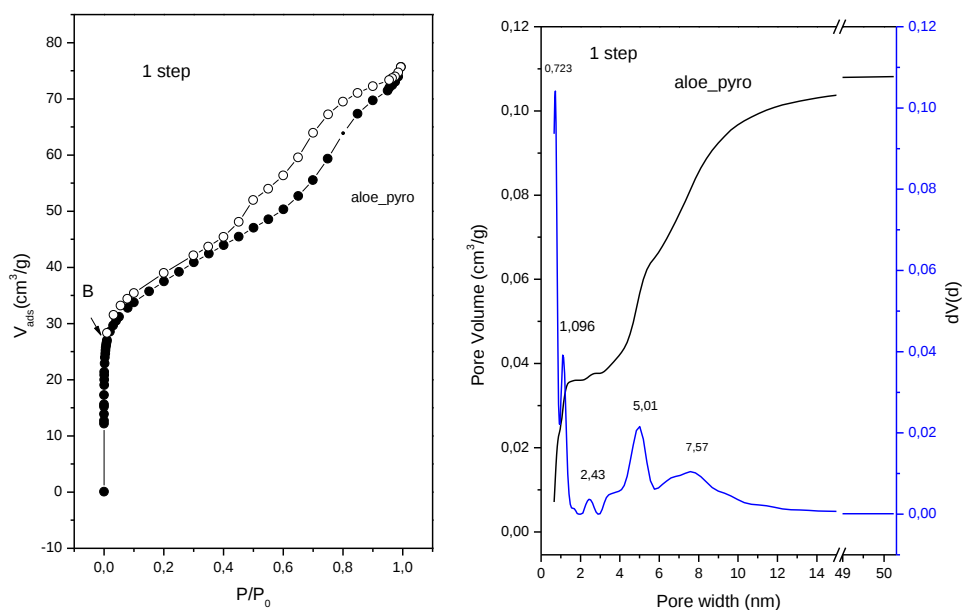
Όνομα	Αναλογία (Ενεργοποιητής:Α λόη)	Στάδια	Reflux	Θερμοκρασία	Ισχύς
ac_ZnCl_mw_1	2:1	1	Ναι	253	700
ac_ZnCl_mw_2	2:1	1	Ναι	400	700
ac_ZnCl_mw_3	2:1	1	Ναι	500	700
ac_ZnCl_mw_4	2:1	1	Ναι	600	700
ac_ZnCl_mw_5	2:1	1	Όχι	400	700

4.2.1 Ποροσιμετρία Αζώτου

- Συμβατικός σωληνωτός φούρνος

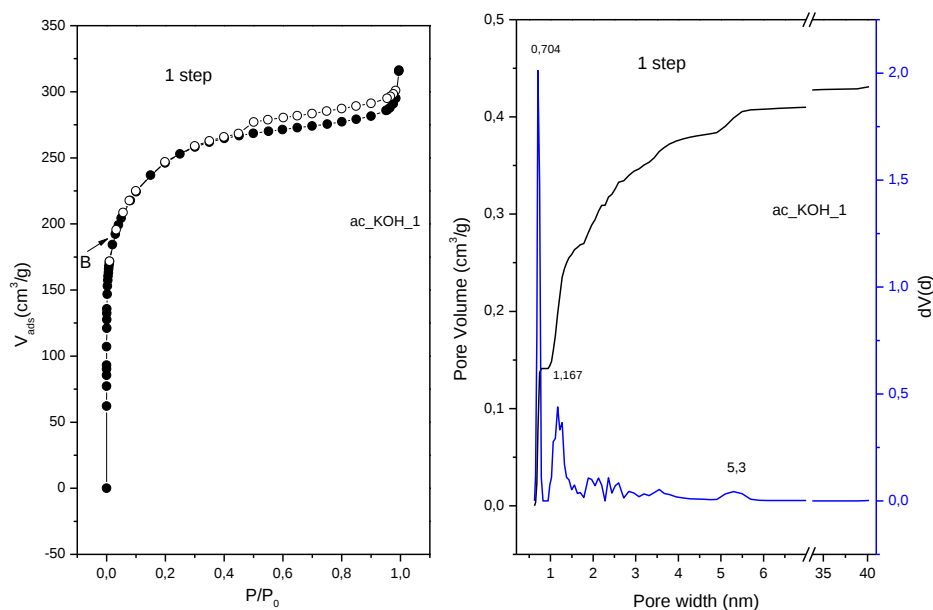
Σε αυτή την υποενότητα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου των υλικών του Πίνακα 4.3. Για το κάθε υλικό παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου καθώς και η αντίστοιχη κατανομή του μεγέθους των πόρων πολύ προέκυψε με τη μέθοδο DFT από την προσομοίωση της ισόθερμης προσρόφησης του κάθε υλικού.

Για το πρώτο υλικό αναφοράς που είναι το aloe_ρυτο, οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (Εικόνα 4.1, αριστερά) φανερώνουν την ύπαρξη μικροπόρων και μεσοπόρων. Η μορφή των ισόθερμων είναι τύπου IV και εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης που είναι χαρακτηριστικό των μεσοπορωδών υλικών. Η ειδική επιφάνεια του υλικού, η οποία υπολογίστηκε με το πρόγραμμα ASiQwin είναι $S_{BET} = 132,211 \text{ m}^2/\text{g}$. Στην κατανομή του μεγέθους των πόρων που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1 (δεξιά) παρατηρείται η ύπαρξη πόρων μεγέθους 0,723 nm, 1,096 nm, 2,43 nm 5,01 nm και 7,57 nm, ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων του υλικού υπολογίζεται ίσος με $0,108 \text{ cm}^3/\text{g}$.



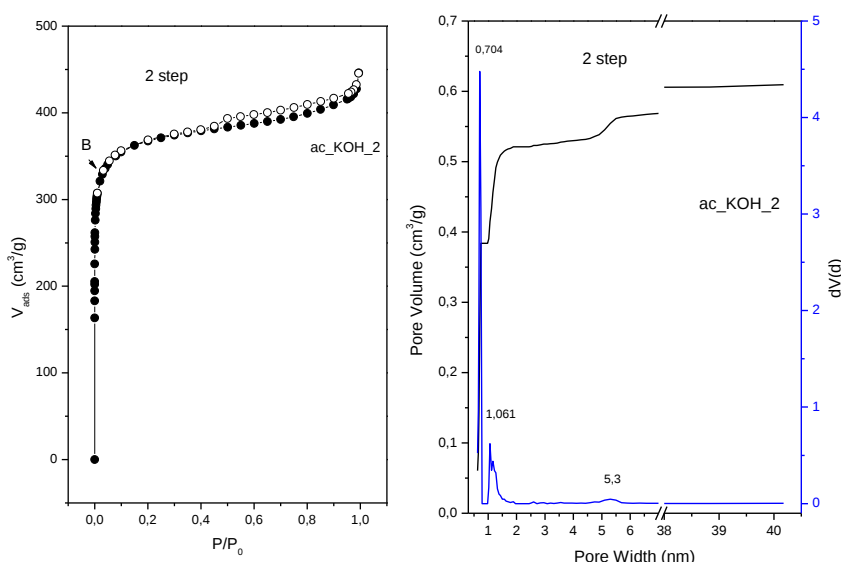
Εικόνα 4.1: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος *aloe_pyro*

Στο υλικό *ac_KOH_1*, οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης N_2 (Εικόνα 4.2) είναι τύπου I, χαρακτηριστικές των μικροπορωδών υλικών. Συνεπώς, το υλικό *ac_KOH_1* είναι κυρίως μικροπορώδες, ωστόσο οι ισόθερμες εμφανίζουν ένα μικρό βρόγχο υστέρησης υποδηλώνοντας την ύπαρξη και μερικών μεσοπόρων. Η ειδική επιφάνεια S_{BET} του υλικού υπολογίζεται ίση με $889,138 \text{ m}^2/\text{g}$ και από την κατανομή του μεγέθους των πόρων παρατηρείται η ύπαρξη πόρων μεγέθους $0,704 \text{ nm}$, $1,167 \text{ nm}$ και $5,3 \text{ nm}$. Ο συνολικός όγκος των πόρων είναι $0,431 \text{ cm}^3/\text{g}$.

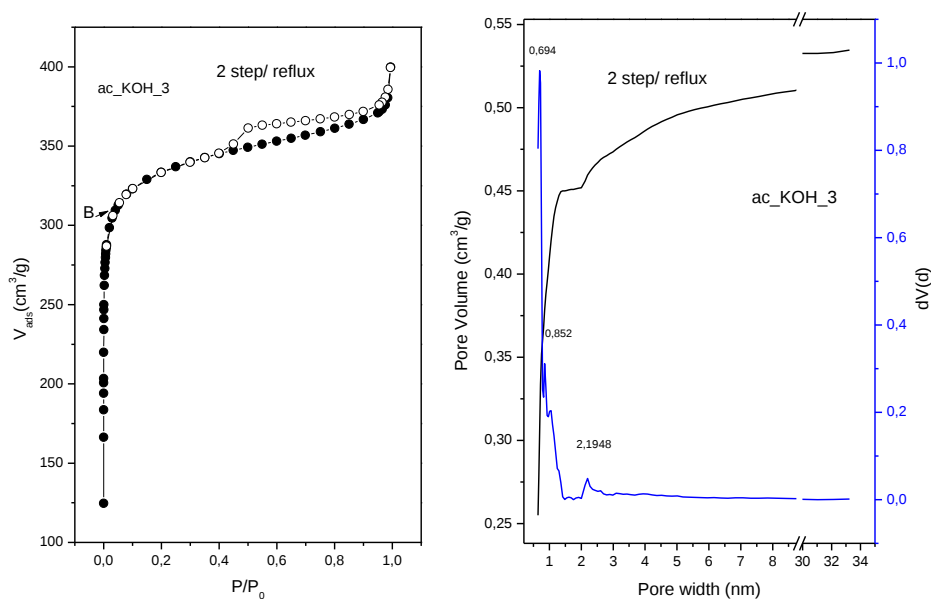


Εικόνα 4.2: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος *ac_KOH_1*

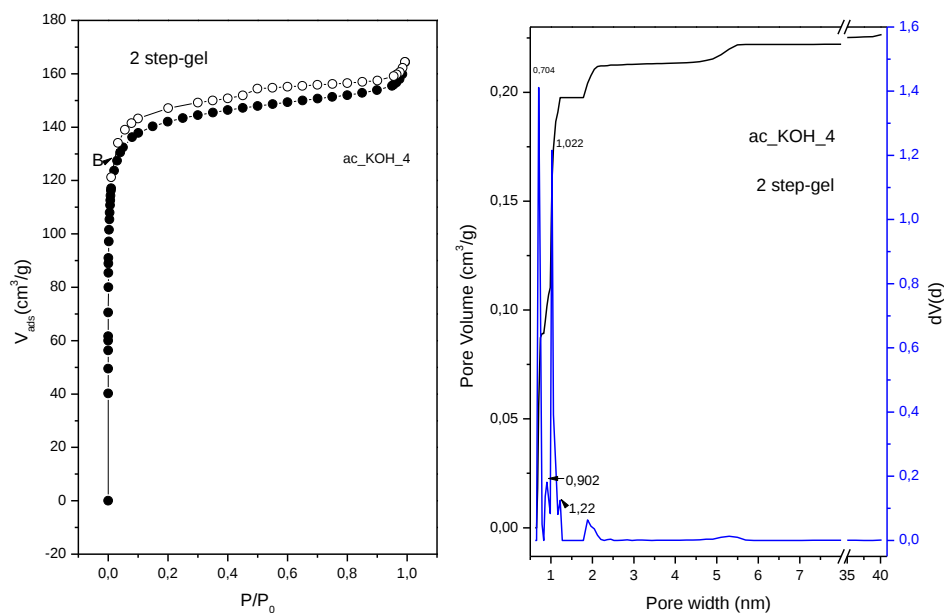
Παρόμοια συμπεριφορά με το ac_KOH_1 εμφανίζουν και οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και των υπόλοιπων υλικών που παρασκευάστηκαν με πυρόλυση στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο και καυστικό κάλιο ως παράγοντα ενεργοποίησης (ac_KOH_2, ac_KOH_3, ac_KOH_4). Συνεπώς, όλα τα υλικά είναι μικροπορώδη και με μικρό ποσοστό μεσοπόρων. Στις επόμενες εικόνες, παρουσιάζονται οι ισόθερμες των υλικών αυτών και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων τους, ενώ οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του συνολικού όγκου των πόρων και τα μεγέθη των πόρων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5.



Εικόνα 4.3: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_2



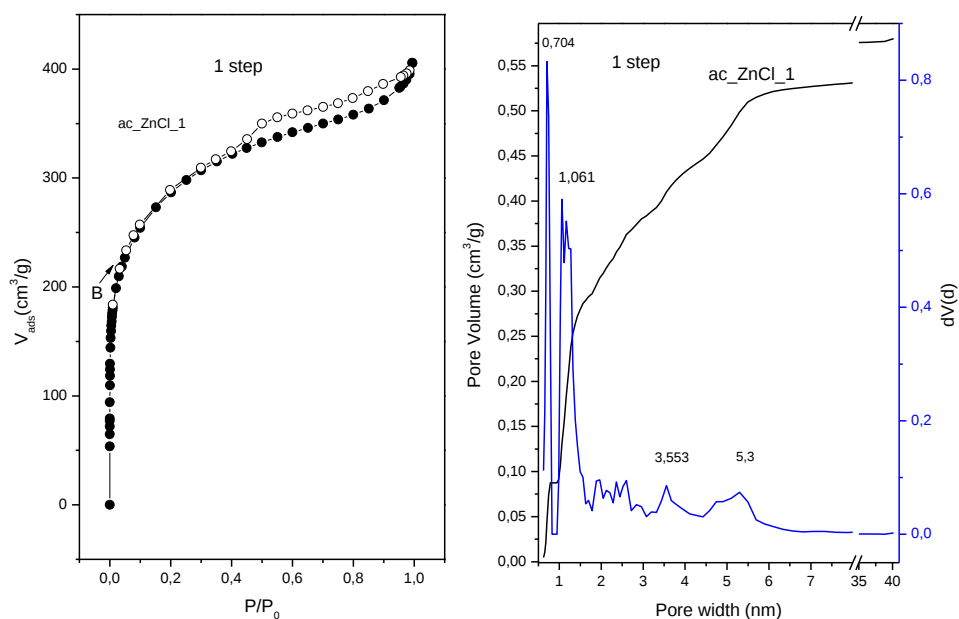
Εικόνα 4.4: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_3



Εικόνα 4.5: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_KOH_4

Για το υλικό ac_ZnCl_1, που παρασκευάστηκε και αυτό με πυρόλυση στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο και με παράγοντα ενεργοποίησης τον χλωριούχο ψευδάργυρο, οι ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (εικόνα 4.6, αριστερά) εμφανίζουν και εδώ παρόμοια χαρακτηριστικά με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Συνεπώς, το υλικό είναι και αυτό μικροπορώδες με μερικούς μεσοπόρους όπως δηλώνει ο βρόγχος υστέρησης που εμφανίζουν οι ισόθερμες. Η ειδική του επιφάνεια έχει υπολογιστεί στα $1058,440 \text{ m}^2/\text{g}$. Από την κατανομή του μεγέθους των πόρων τους (εικόνα 4.6, δεξιά) υπολογίζεται ότι οι πόροι του έχουν μέγεθος $0,704 \text{ nm}$, $1,061 \text{ nm}$, $3,553 \text{ nm}$ και $5,3 \text{ nm}$ και ο συνολικός όγκος τους είναι ίσος με $0,580 \text{ cm}^3/\text{g}$. Τέλος, αξίζει να γίνει αναφορά και σε ένα ακόμη χαρακτηριστικό που παρατηρείται στις ισόθερμες των υλικών, στο σημείο B, το οποίο εκφράζει τον όγκο του αερίου αζώτου που απαιτείται να προσροφηθεί για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος μορίων αζώτου στην επιφάνεια του κάθε υλικού. Για το aloe_ρυτο αυτή η τιμή είναι $29 \text{ cm}^3/\text{g}$, ενώ για τα υπόλοιπα είναι $198 \text{ cm}^3/\text{g}$, $340 \text{ cm}^3/\text{g}$, $313 \text{ cm}^3/\text{g}$, $129 \text{ cm}^3/\text{g}$ και $228 \text{ cm}^3/\text{g}$ με τη σειρά που εμφανίζονται και παραπάνω.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν από τις ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου και τις κατανομές του μεγέθους των πόρων όλων των υλικών που παρασκευάστηκαν με πυρόλυση στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο με ή χωρίς ενεργοποίηση με KOH ή ZnCl₂.



Εικόνα 4.6: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος *ac_ZnCl_1*

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου των υλικών που πυρολύθηκαν στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο

Όνομα	S_{BET} (m ² /g)	B (cm ³ /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέγεθος πόρων (nm)
<i>aloe_pyro</i>	132,211	29	0,108	0,723 1,096 2,43 5,01 7,57
<i>ac_KOH_1</i>	889,138	198	0,431	0,704 1,1647 5,3
<i>ac_KOH_2</i>	1446,092	340	0,609	0,704 1,061 5,3
<i>ac_KOH_3</i>	1277,173	313	0,535	0,694 0,852 2,1948
<i>ac_KOH_4</i>	556,249	129	0,227	0,704 0,902 1,022 1,22
<i>ac_ZnCl_1</i>	1058,440	228	0,580	0,704 1,061 3,553 5,3

Σύνοψη- Σύγκριση χαρακτηριστικών:

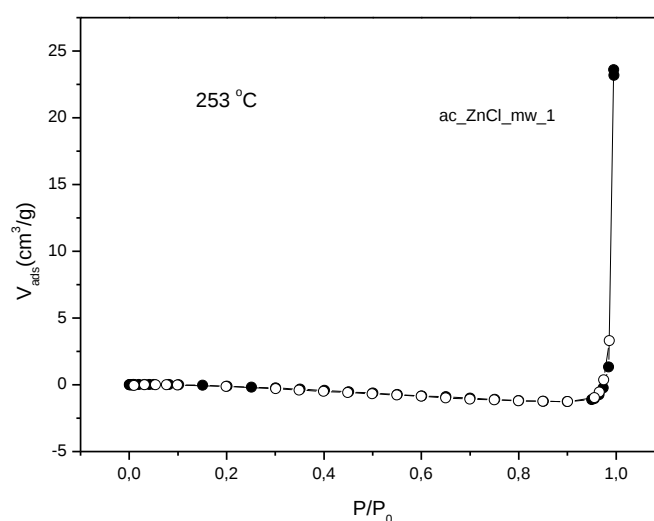
Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα μπορούν να ληφθούν τα εξής συμπεράσματα.

- Σε όλες τις περιπτώσεις ενεργοποίησης παρατηρούνται καλύτερες ειδικές επιφάνειες από την πυρόλυμένη αλόη.
- Στην περίπτωση όπου υπάρχουν δύο στάδια πυρόλυσης, παρατηρείται μεγαλύτερη επιφάνεια από ότι στην πυρόλυση/ενεργοποίηση ενός σταδίου.
- Στην ενεργοποίηση με χλωριούχο ψευδάργυρο και ένα στάδιο πυρόλυσης/ενεργοποίησης παρατηρείται μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από ότι σε αυτή με το καυστικό κάλιο.
- Σε ότι αφορά τη μέθοδο του reflux για την ενεργοποίηση, δεν παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε σχέση με την απλή ανάμειξη.
- Τέλος, η ύπαρξη του τζέλ στο φύλλο της αλόης (ac_KOH_4) μειώνει την ειδική επιφάνεια του υλικού που προκύπτει περίπου στο 1/3 συγκριτικά με το σκέτο φύλλο (ac_KOH_2).

- Πυρόλυση με μικροκύματα

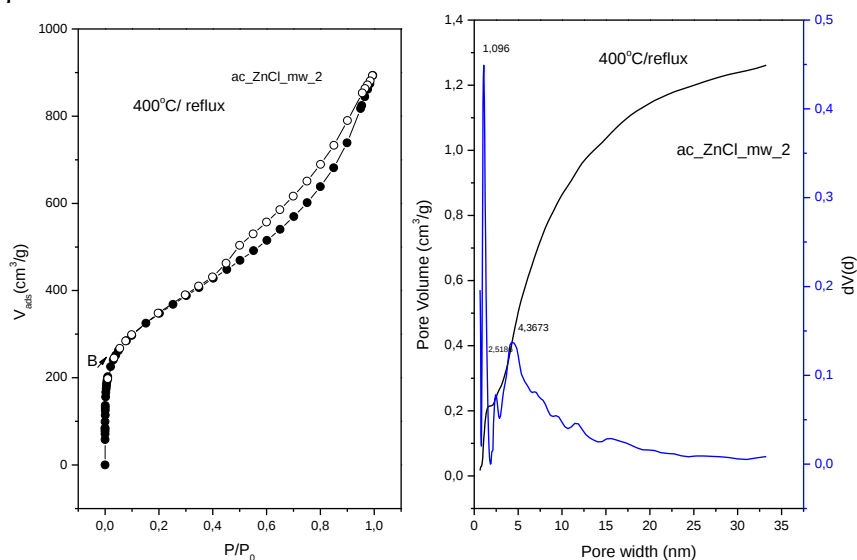
Τα υλικά τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια, είναι όσα περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4.4 και έχουν παρασκευαστεί με πυρόλυση σε μικροκύματα και παράγοντα ενεργοποίησης τον χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl_2). Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και οι κατανομές μεγέθους πόρων των υλικών αυτών.

Ξεκινώντας την ανάλυση από το δείγμα ac_ZnCl_mw_1, παρατηρείται ότι το υλικό δεν ανήκει σε καμία από τις κατηγορίες (μικροπορώδη, μεσοπορώδη, μακροπορώδη), αλλά πρόκειται για ένα μη-πορώδες υλικό, ή ίσως ένα μακροπορώδες το οποίο δεν μπορεί να μελετηθεί με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας αζώτου. Συνεπώς δεν μπορούν να υπολογιστούν με ασφάλεια η ειδική επιφάνεια και η κατανομή του μεγέθους πόρων του υλικού.

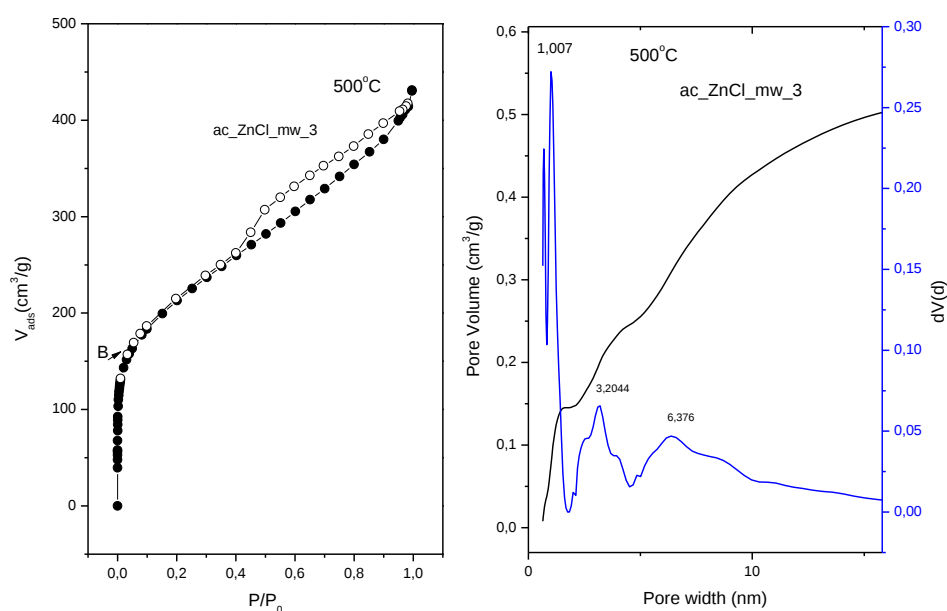


Εικόνα 4.7: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου του δείγματος ac_ZnCl_mw_1

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των υλικών ac_ZnCl_mw_2, ac_ZnCl_mw_3, ac_ZnCl_mw_4 και ac_ZnCl_mw_5, φανερώνουν την ύπαρξη μικροπόρων και μεσοπόρων. Η μορφή των ισόθερμων είναι τύπου IV και εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης που είναι χαρακτηριστικό των μεσοπορωδών υλικών όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 4.8: Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_2

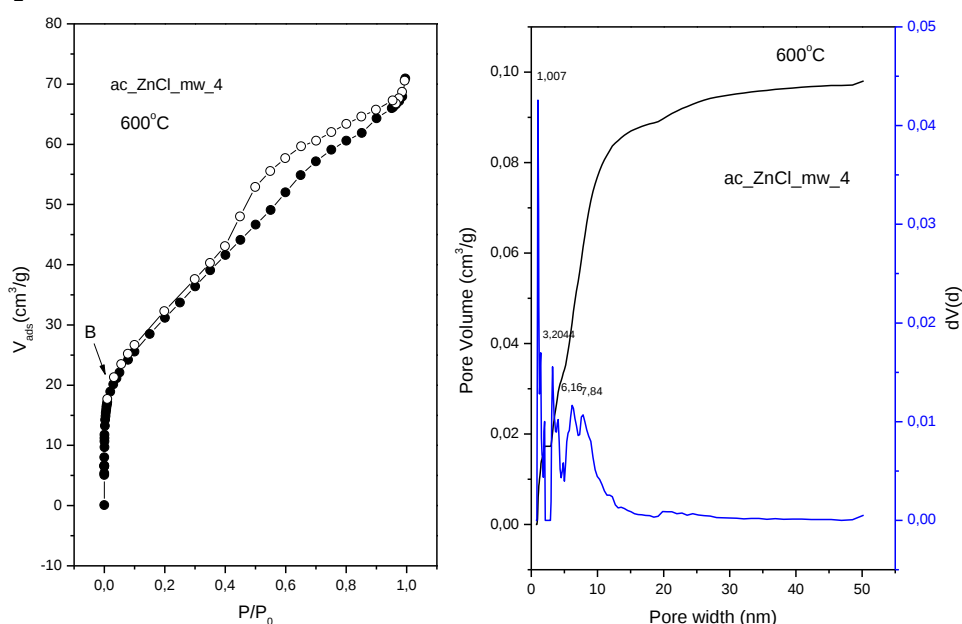


Εικόνα 4.9: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος ac_ZnCl_mw_3

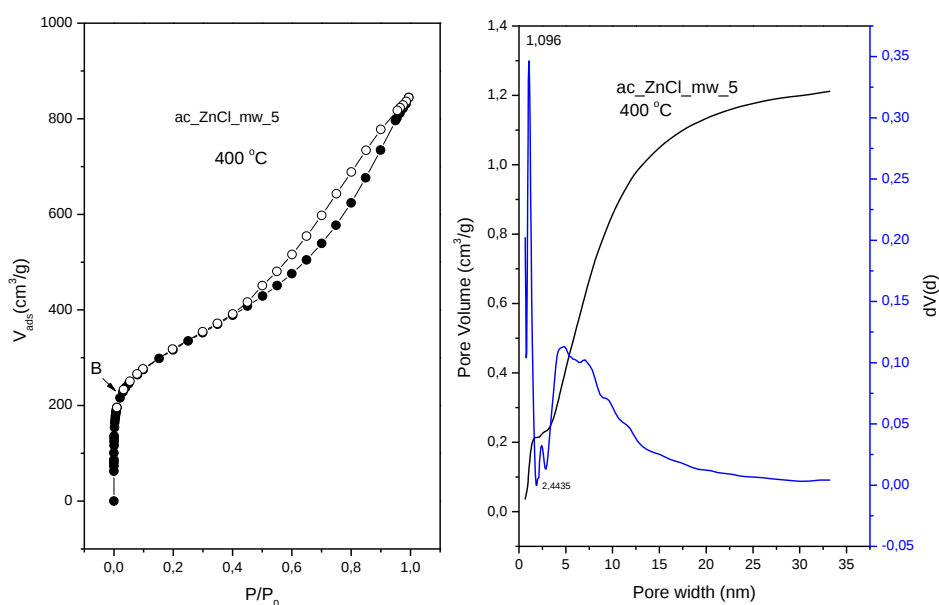
Τέλος, αξίζει να γίνει αναφορά και σε ένα ακόμη χαρακτηριστικό που παρατηρείται στις ισόθερμες των υλικών, στο σημείο B, το οποίο εκφράζει τον όγκο του αερίου αζώτου που απαιτείται να προσροφηθεί για το σχηματισμό ενός

μονοστρώματος μορίων αζώτου στην επιφάνεια του κάθε υλικού. Οι όγκοι είναι 0 cm³/g, 262,06 cm³/g, 163,21 cm³/g, 21,14 cm³/g και 237,6 cm³/g με τη σειρά που εμφανίζονται παραπάνω.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και τις κατανομές του μεγέθους των πόρων όλων των υλικών που παρασκευάστηκαν με πυρόλυση στο συμβατικό σωληνωτό φούρνο με ενεργοποίηση με ZnCl₂.



Εικόνα 4.10: Ισόθερμες πορσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος *ac_ZnCl_mw_4*



Εικόνα 4.11: Ισόθερμες πορσρόφησης- εκρόφησης αζώτου (αριστερά) και κατανομή μεγέθους πόρων (δεξιά) του δείγματος *ac_ZnCl_mw_5*

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου των υλικών που πυρολύθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων

Όνομα	S_{BET} (m ² /g)	B (cm ³ /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέγεθος πόρων (nm)
ac_ZnCl_mw_1	-	0	-	-
ac_ZnCl_mw_2	1184,543	262,06	1,262	1,096 2,5186 4,3673
ac_ZnCl_mw_3	728,144	163,21	0,594	1,007 3,2044 6,376
ac_ZnCl_mw_4	98,221	21,14	0,098	1,007 3,2044 6,16 7,84
ac_ZnCl_mw_5	1120,126	237,6	1,212	1,096 2,4335 4,6784 7,069

Σύνοψη- Σύγκριση χαρακτηριστικών:

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα μπορούν να ληφθούν τα εξής συμπεράσματα.

- Η μέγιστη ειδική επιφάνεια παρατηρείται στην περίπτωση που η πυρόλυση λαμβάνει χώρα στους 400°C. Σε μεγαλύτερη ή μικρότερη θερμοκρασία παρατηρείται μείωση ειδικής επιφάνειας.
- Η μέθοδος του reflux δεν βοηθάει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού καθώς η απόκλιση μεταξύ των δύο ειδικών επιφανειών είναι στα όρια του σφάλματος του ποροσιμέτρου αζώτου.

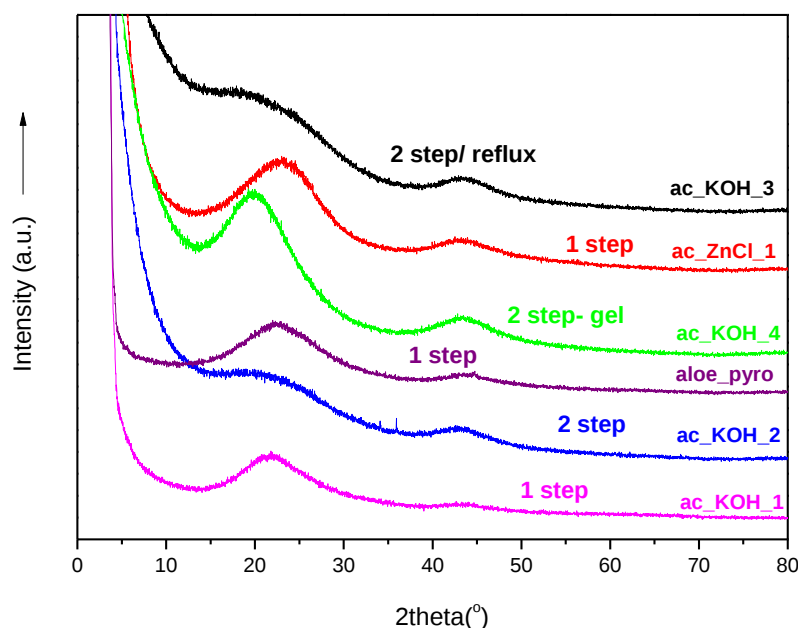
4.2.2 Περίθλαση Ακτίνων- X (XRD)

- Συμβατικός Σωληνωτός Φούρνος

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται και αναλύονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X των δειγμάτων που προέκυψαν από συμβατική πυρόλυση. Πρόκειται για τα δείγματα του Πίνακα 4.3.

Παρατηρώντας τα περιθλασιγράμματα (Εικόνα 4.12), διαπιστώνεται ότι σε κάθε υλικό υπάρχουν δύο ευρείες κορυφές στην περιοχή $2\theta \sim 20^\circ$ και $\sim 43^\circ$, χαρακτηριστικές του ενεργού άνθρακα και της άμορφης φύσης του. [71]

Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές για aloe_pyro είναι στις 22,5° και 44,1°. Για το ac_KOH_1 οι κορυφές βρίσκονται στις 22,1° και 43,7°, για το ac_KOH_2 στις 21,9° και 43°, για το ac_KOH_3 στις 19,29° και στις 43,25°, ενώ για το ac_KOH_4 στις 20,2° και 43,7°. Τέλος, στο ac_ZnCl_1 η πρώτη κορυφή έχει μια ελαφριά μετατόπιση προς τα δεξιά, στις 23,3° ενώ η δεύτερη βρίσκεται στις 43,4°.



Εικόνα 4.12: Περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων aloe_pyro, ac_KOH_1, ac_KOH_2, ac_KOH_3, ac_KOH_4 και ac_ZnCl_1

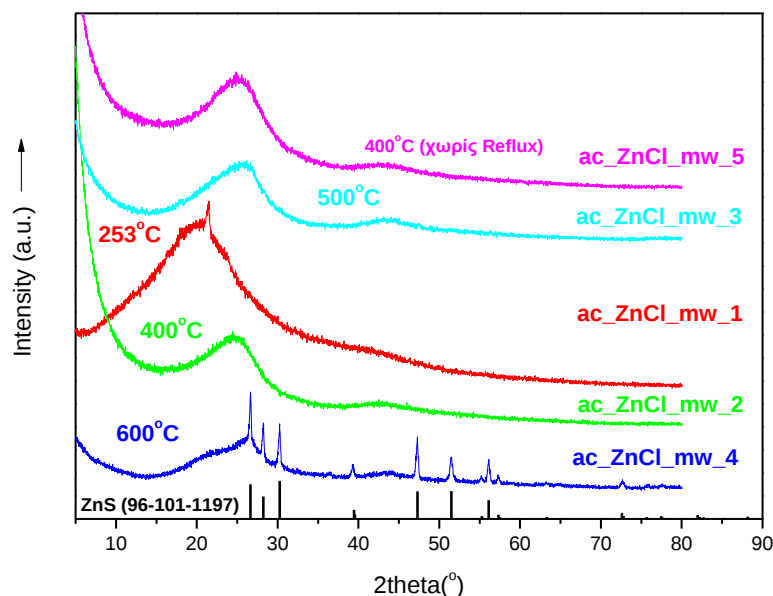
Συγκρίνοντας όλα τα περιθλασιγράμματα Ακτίνων-Χ παρατηρείται ότι στις περιπτώσεις όπου η πυρόλυση/ενεργοποίηση έγινε σε ένα στάδιο (1 step) η κορυφή του άνθρακα στις $\sim 23^\circ$ είναι πιο οξεία από ότι στην πυρόλυση των δύο σταδίων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει το σχηματισμό περισσότερο γραφιτικών δομών στην πρώτη περίπτωση. Στην περίπτωση του υλικού που έχει τζελ δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα καθώς διαφέρει η πρώτη ύλη.

- Φούρνος Μικροκυμάτων

Σε αυτή την υποενότητα, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων που προέκυψαν από την πυρόλυση με μικροκύματα. Πρόκειται για τα δείγματα του Πίνακα 4.4.

Τα περιθλασιγράμματα των υλικών αυτών (εικόνα 4.13) εμφανίζουν και σε αυτήν την περίπτωση, τις δύο ευρείες κορυφές στη περιοχή $2\theta \sim 20^\circ$ και περίπου 43° που όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα είναι χαρακτηριστικές τους ενεργού άνθρακα και της άμορφης φύσης του. Συγκεκριμένα στο πρώτο δείγμα, ac_ZnCl_mw_1 παρατηρείται μια κορυφή στις $21,5^\circ$ και ακόμη μια στις $42,9^\circ$, στο ac_ZnCl_mw_2 μια κορυφή στις $24,7^\circ$ και μία στις $42,8^\circ$, στο ac_ZnCl_mw_3 υπάρχει μια κορυφή στις $25,77^\circ$ και η δεύτερη είναι στις $43,62^\circ$, ενώ στο ac_ZnCl_mw_5 οι κορυφές είναι στις $25,22^\circ$ και $43,25^\circ$. Στην περίπτωση του ac_ZnCl_mw_4 εκτός από τις δύο ευρείες κορυφές του άνθρακα, υπάρχουν επιπλέον κρυσταλλικές κορυφές, οι οποίες ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού Match3 και αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση ZnS (96-101-1197), ο οποίος συνυπάρχει στο υλικό και πιθανόν να προέκυψε από αντίδραση του χλωριούχου ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση με θείο που υπάρχει στη

βιομάζα της αλόης. Πιθανόν αυτή η φάση να υπάρχει και στα υπόλοιπα υλικά αλλά να μην εμφανίζονται κορυφές στα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X εξαιτίας της παραγωγής μεγάλης ποσότητας άνθρακα σε σύγκριση με τον θειούχο ψευδάργυρο. Ενώ στην περίπτωση των 600°C, η ποσότητα άνθρακα που σχηματίστηκε είναι μικρότερη για αυτό οι κορυφές του θειούχου ψευδαργύρου εμφανίζονται σε αυτό το διάγραμμα.



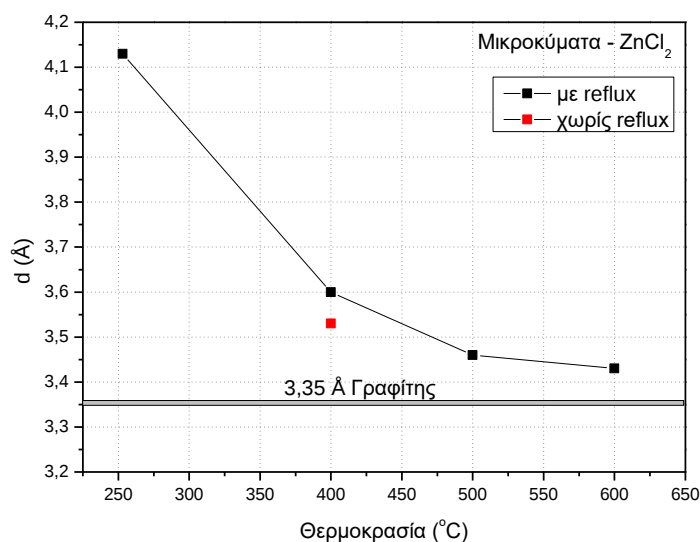
Εικόνα 4.13 : Περιθλασιγράμματα ακτίνων- X των δειγμάτων *ac_ZnCl_mw_1*, *ac_ZnCl_mw_2*, *ac_ZnCl_mw_3*, *ac_ZnCl_mw_4* και *ac_ZnCl_mw_5*

Συγκρίνοντας τα περιθλασιγράμματα Ακτίνων-X παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή του άνθρακα στις $\sim 25^\circ$ είναι παρόμοια με το αντίστοιχο διάγραμμα του υλικού που παρασκευάστηκε σε ένα στάδιο με τη συμβατική πυρόλυση με χλωριούχο ψευδάργυρο (*ac_ZnCl_1*). Επιπλέον, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία σύνθεσης από τους 253°C στους 500°C η ανάκλαση αυτή μετατοπίζεται δεξιότερα προς τις $26,5^\circ$ που είναι η (002) ανάκλαση του γραφίτη υποδεικνύοντας την πιο γραφιτική δομή του υλικού. [72]

Τέλος, στην εικόνα 4.14 φαίνεται διαγραμματικά η επίδραση της θερμοκρασίας στην τεχνική της πυρόλυσης με μικροκύματα στην απόσταση d_{002} μεταξύ δύο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων, για μήκος κύματος $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ και πρώτης τάξης αρμονική. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της απόστασης d_{002} είναι ο νόμος του Bragg, όπου $d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$, οι τιμές των αποστάσεων παρατίθενται στον πίνακα 4.7. Συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης επέρχεται μείωση της απόστασης d_{002} . Η μέγιστη τιμή της απόστασης αυτής είναι $4,13 \text{ \AA}$ στους 253°C και η ελάχιστη είναι $3,43 \text{ \AA}$ στους 600°C. Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή της απόστασης d_{002} είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, η οποία είναι $3,35 \text{ \AA}$. [68] Έτσι, παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία η τιμή της απόστασης αυτής πηγαίνει πιο κοντά στην τιμή του γραφίτη.

Πίνακας 4.7: Αποστάσεις d_{002} σε διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης

d_{002} (Å)	4,13	3,60	3,53	3,46	3,43	3,35
Θερμοκρασία (°C)	253	400	400 χωρίς reflux	500	600	γραφίτης



Εικόνα 4.14: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόσταση των διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων d_{002}

4.2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

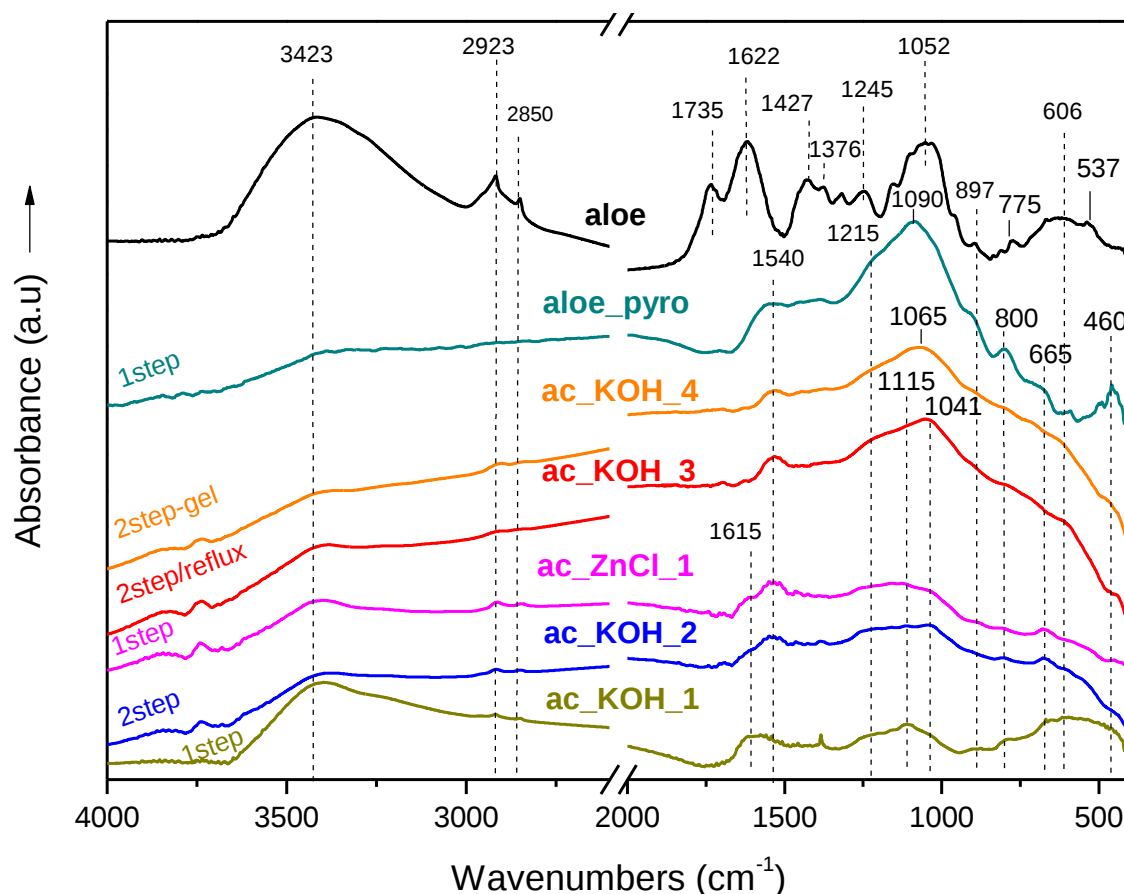
- Συμβατικός Σωληνωτός Φούρνος

Στην εικόνα 4.15, εμφανίζονται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για τη βιομάζα των φύλλων της αλόης πριν και μετά από πυρόλυση με τη χρήση του σωληνωτού φούρνου καθώς και μετά από χημική ενεργοποίηση με τους ενεργοποιητές (KOH, $ZnCl_2$) και πυρόλυση. Στην εικόνα 4.15 εμφανίζονται τα φάσματα των δειγμάτων του Πίνακα 4.3.

Στο φάσμα υπερύθρου της βιομάζας της αλόης (aloe), εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης που είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων δεσμών $-OH$, $C-H$, $C=O$, $-COO$, $C-O-C$ και $C-O$ ομάδων που υπάρχουν στα φύλλα της αλόης και το τζελ της που έχει απομείνει στην επιδερμίδα του φύλλου. Οι ταινίες αυτές και η απόδοσή τους σε δονήσεις δεσμών, αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.8. Οι ταινίες απορρόφησης στους 2923 και 2850 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών $C-H$ των αλειφατικών ομάδων στο φάσμα της βιομάζας (aloe), σχεδόν απουσιάζουν από τα φάσματα των υλικών μετά την πυρόλυση εξαιτίας του μετασχηματισμού των ομάδων αυτών σε γραφιτικές δομές άνθρακα. Η ευρεία ταινία

απορρόφησης στους 3423 cm^{-1} που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα μπορεί να οφείλεται εκτός από τις δονήσεις των ομάδων -OH , που είναι χαρακτηριστικές των μονομερών υδρογονανθράκων που υπάρχουν στην μαννόζη και το ουρονικό οξύ της βιομάζας αλόης (πίνακας 4.8), και σε αντίστοιχες δονήσεις των μορίων του νερού που είτε έχουν προσροφηθεί στο υλικό από την ατμόσφαιρα, είτε βρίσκονται στο KBr που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δισκίων για τις μετρήσεις. Ωστόσο, η ταινία αυτή εμφανίζεται ασθενέστερη στα φάσματα των πυρολυμένων υλικών πιθανόν εξαιτίας της αποσύνθεσης αυτών των ομάδων λόγω θέρμανσης.

Στα φάσματα των υλικών μετά την διαδικασία της πυρόλυσης με ή χωρίς ενεργοποιητή, οι περισσότερες από τις ταινίες του φάσματος της αλόης στην περιοχή των $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ απουσιάζουν και τα φάσματα των υλικών είναι χαρακτηριστικά των υλικών άνθρακα, εξαιτίας της πλήρους ανθρακοποίησης των συστατικών της βιομάζας. Συγκεκριμένα, όλα τα φάσματα εμφανίζουν δύο ευρείες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή των ~ 1540 και $1040\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$. Η πρώτη αποδίδεται είτε στις δονήσεις έκτασης των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ εσωτερικά των αρωματικών δακτυλίων είτε σε ανάλογες δονήσεις των ομάδων -COO^- , κοντά σε ανθρακικούς αρωματικούς δακτυλίους. Στα φάσματα των υλικών ac_KOH_1 , ac_KOH_2 και ac_ZnCl_1 στην ταινία αυτή υπάρχει ένας ώμος στους 1615 cm^{-1} που και αυτός μπορεί να οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης καρβονυλίων -COO^- ή/και σε δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού [73]. Ωστόσο, στην περίπτωση του ac_KOH_1 η ταινία αυτή είναι πιο έντονη, αλλά ταυτόχρονα η δεύτερη ευρεία ταινία των φασμάτων ($1040\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$), καθώς και η ταινία στους $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζεται μαζί σε κάποια από τα υλικά, οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O-C και C-O [74]. Μαζί με την τελευταία συνυπάρχει και ένας ώμος στους $\sim 1215\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O που βρίσκονται σε ομάδες -COOH [73]. Επιπλέον η ταινία στους 665 cm^{-1} οφείλεται είτε στις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-C=O [75] είτε σε δονήσεις κάμψης C-H εκτός επιπέδου σε αρωματικούς δακτυλίους [76]. Τέλος, η ταινία στους 800 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-H σε αρωματικούς δακτυλίους.



Εικόνα 4.15: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου των δειγμάτων aloe, aloe_pyro, ac_KOH_1, ac_KOH_2, ac_KOH_3, ac_KOH_4 και ac_ZnCl_1

Πίνακας 4.8: Οι συχνότητες των ταινιών απορρόφησης στο υπέρυθρο της βιομάζας της αλόης και η απόδοση τους σε δονήσεις δεσμών [77]

Κυματάρια (cm ⁻¹)	Δονήσεις
3423	Ομάδες –OH, χαρακτηριστικό μονομερών υδατανθράκων συμπεριλαμβανομένων την μανόσης και του ουρονικού οξέος
2923, 2850	Συμμετρική και ασύμμετρη έκταση δεσμών C-H των αλειφατικών ομάδων –CH και –CH ₂
1735	Έκταση C=O, οφείλεται στην παρουσία καρβονυλικών ομάδων στα δείγματα αλόης βέρα
1622	Μη συμμετρική έκταση –COO των καρβοξυλικών ενώσεων στην αλόη βέρα
1427	Συμμετρική έκταση –COO των καρβοξυλικών ενώσεων στην αλόη βέρα
1245	Έκταση C-O-C των ομάδων –COCH ₃
1059	Έκταση –CO που σχετίζεται με ραμνογαλακτουρονάνη, πλευρική αλυσίδα, συστατικό των πηκτινών

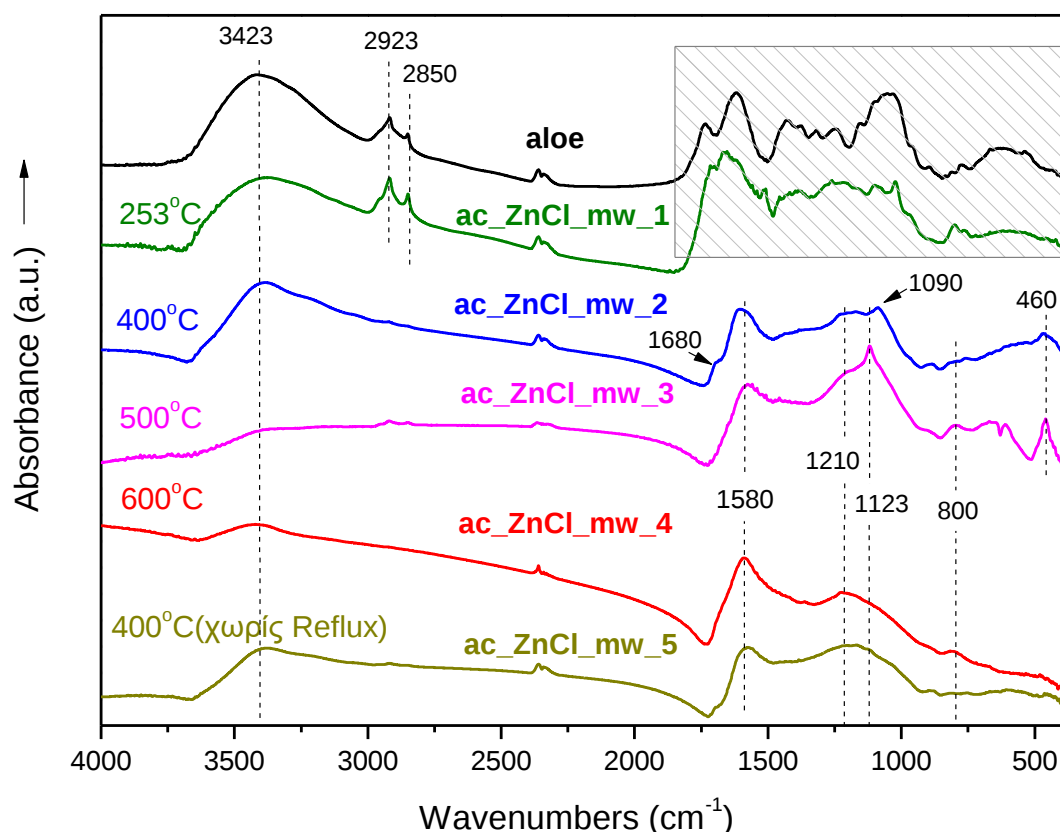
C-H εκτός επιπέδου παραμόρφωση μονομερών υδατανθράκων. Αυτές οι κορυφές απορρόφησης υποδεικνύουν την παρουσία μαννόζης και ουρονικού οξέος καθώς και τα πολυμερή υδατανθράκων τους (δηλ. ακεμαννάνες και πηκτίνες)

- Φούρνος Μικροκυμάτων

Στην εικόνα 4.16 παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με τη χρήση του φούρνου μικροκυμάτων. Τα υλικά τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα, είναι όσα αναφέρονται στον Πίνακα 4.4.

Τα φάσματα των υλικών που υπέστησαν θερμική επεξεργασία με μικροκύματα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα φάσματα των υλικών που πυρολύθηκαν απουσία μικροκυμάτων. Σε αυτή την περίπτωση, οι ταινίες απορρόφησης στους 2923 και 2850 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H των αλειφατικών ομάδων στο φάσμα της βιομάζας (aloe), απουσιάζουν από τα φάσματα των υλικών μετά την πυρόλυση στους 400-600°C, εξαιτίας του μετασχηματισμού των ομάδων αυτών σε γραφιτικές δομές άνθρακα. Επιπλέον και σε αυτή τη περίπτωση, η ευρεία ταινία απορρόφησης στους 3423 cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις των ομάδων -OH, μειώνεται σε ένταση με την αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της αποσύνθεσης αυτών των ομάδων λόγω θέρμανσης. Η ταινία στους 2360 cm^{-1} οφείλεται στην ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Για το υλικό ac_ZnCl_mw_1 που η θερμοκρασία με τα μικροκύματα έφτασε μέχρι τους 253 °C, το φάσμα IR εμφανίζει μικρές διαφορές από την αρχική βιομάζα, υποδεικνύοντας την μερική ανθρακοποίηση της βιομάζας εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας. Στα υπόλοιπα υλικά που η θερμοκρασία έφτασε στους 400-600 °C, τα φάσματα υπερύθρου των υλικών είναι χαρακτηριστικά των υλικών άνθρακα και εμφανίζουν τις εξής βασικές ταινίες των αρωματικών δακτυλίων καθώς και των ετερομάδων οξυγόνου που μπορεί να έχουν σχηματιστεί στα υλικά:

- ✚ 1680 cm^{-1} : Αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης C=O των ομάδων -COO.
- ✚ 1580 cm^{-1} : Αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C εσωτερικά των αρωματικών δακτυλίων είτε σε ανάλογες δονήσεις των ομάδων -COO⁻, κοντά σε ανθρακικούς αρωματικούς δακτυλίους.
- ✚ 1210 cm^{-1} : Αντιστοιχεί σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O που βρίσκονται σε ομάδες -COOH.
- ✚ 1123 και 1090 cm^{-1} : Οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O-C και C-O.
- ✚ 800 cm^{-1} : Αντιστοιχούν σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-H σε αρωματικούς δακτυλίους.



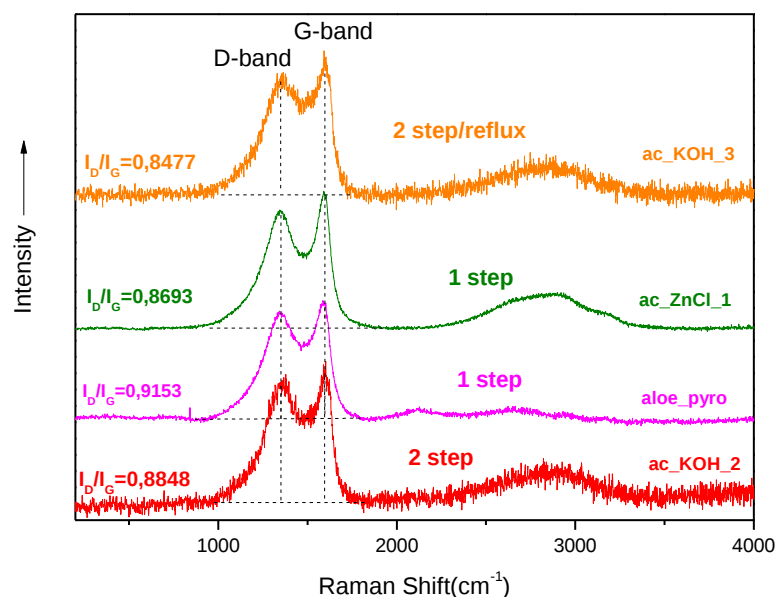
Εικόνα 4.16: Φάσματα απορρόφησης υπεράυθρου των δειγμάτων aloe, ac_ZnCl_mw_1, ac_ZnCl_mw_2, ac_ZnCl_mw_3, ac_ZnCl_mw_4 και ac_ZnCl_mw_5

4.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμεύει στην ανάλυση της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών που αποτελούνται από άνθρακα. Στα φάσματα των υλικών που έχουν άνθρακα εμφανίζονται οι ταινίες G-band και D-band. Η πρώτη οφείλεται σε δονήσεις δεσμών άνθρακα με υβριδισμό sp^2 αρωματικών δακτυλίων ή μεμονωμένων αλυσίδων άνθρακα, ενώ η δεύτερη οφείλεται σε δονήσεις δεσμών άνθρακα με υβριδισμό sp^2 που οφείλονται στην ύπαρξη δομικών ατελειών στη δομή του άνθρακα.[78]

- Συμβατικός Σωληνωτός Φούρνος

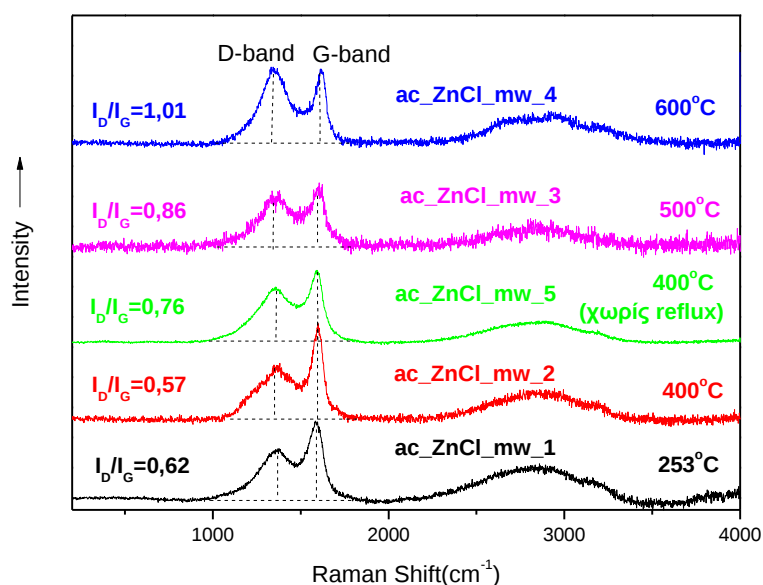
Στην εικόνα 4.17 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υλικών που πυρολύθηκαν με το συμβατικό φούρνο, aloe_pyro, ac_KOH_2, ac_KOH_3 και ac_ZnCl_1. Σε όλα τα φάσματα οι D και G-bands εμφανίζονται στους $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ ο λόγος I_D/I_G των σχετικών εντάσεων των ταινιών αυτών σε όλα τα φάσματα είναι $\sim 0,9$.



Εικόνα 4.17 : Φάσματα Raman των υλικών *aloe_pyro*, *ac_KOH_2*, *ac_KOH_3* και *ac_ZnCl_1*

- Φούρνος Μικροκυμάτων

Αντίστοιχα, στην εικόνα 4.18 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υλικών που πυρολύθηκαν με το φούρνο μικροκυμάτων, *ac_ZnCl_mw_1*, *ac_ZnCl_mw_2*, *ac_ZnCl_mw_3*, *ac_ZnCl_mw_4* και *ac_ZnCl_mw_5*. Στον Πίνακα 16 φαίνονται συγκεντρωτικά οι D και G-bands καθώς και ο λόγος των σχετικών τους εντάσεων I_D/I_G για όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν με το φούρνο μικροκυμάτων.



Εικόνα 4.18 : Φάσματα Raman των υλικών *ac_ZnCl_mw_1*, *ac_ZnCl_mw_2*, *ac_ZnCl_mw_3*, *ac_ZnCl_mw_4* και *ac_ZnCl_mw_5*

Πίνακας 4.9: Οι θέσεις των ταινιών D και G-bands καθώς και ο λόγος των σχετικών τους εντάσεων I_D/I_G για όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν με το φούρνο μικροκυμάτων

Υλικό	Θερμοκρασία σύνθεσης (°C)	D-band (cm^{-1})	G – band (cm^{-1})	I_D/I_G
ac_ZnCl_mw_1	253/ reflux	1366	1585	0,62
ac_ZnCl_mw_2	400/ reflux	1361	1598	0,57
ac_ZnCl_mw_3	500/ reflux	1371	1601	0,86
ac_ZnCl_mw_4	600/ reflux	1352	1612	1,01
ac_ZnCl_mw_5	400	1358	1593	0,76

Σύνοψη- Σύγκριση χαρακτηριστικών:

Γενικά, στη βιβλιογραφία, η ανθρακοποίηση της βιομάζας στα φάσματα Raman έχει μελετηθεί βάσει των εξής χαρακτηριστικών [79]:

- Αύξηση του λόγου των σχετικών εντάσεων των D-band και G-band (I_D/I_G) ερμηνεύεται ως αύξηση των γραφιτικών πολυαρωματικών περιοχών οι οποίες οργανώνονται και αναπτύσσονται σε πλάτος μερικών νανομέτρων.
- Μετατόπιση της θέσης της ταινίας G-band από τα 1500 cm^{-1} σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς, προς τα 1600 cm^{-1} ερμηνεύεται ως οργάνωση του άνθρακα σε πιο γραφιτικές δομές άνθρακα που εκτείνονται σε μεγαλύτερες περιοχές.

Στην περίπτωση των υλικών που έχουν παρασκευαστεί με την πυρόλυση στα μικροκύματα, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 253°C έως στους 600°C οδηγεί στην αύξηση των κυματαριθμών της G-band από τους 1585 cm^{-1} έως τους 1612 cm^{-1} , αντίστοιχα. Επιπλέον, αντίστοιχη αύξηση εμφανίζει και ο λόγος των σχετικών εντάσεων I_D/I_G , από $\sim 0,6$ για τα υλικά που παρασκευάστηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες των 253°C και 400°C (ac_ZnCl_mw_1 και ac_ZnCl_mw_2), έως $0,86$ και $1,01$ για τα άλλα δύο υλικά που παρασκευάστηκαν στους 500°C και 600°C , αντίστοιχα (ac_ZnCl_mw_3 και ac_ZnCl_mw_4). Τα χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της θερμοκρασίας στα μικροκύματα, οδήγησε στον σχηματισμό πιο γραφιτικών δομών άνθρακα που εκτείνονται σε μεγαλύτερες περιοχές.

Από την άλλη μεριά στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την συμβατική πυρόλυση και στην ίδια θερμοκρασία των 800°C , δεν φαίνεται να υπάρχουν διαφορές στα γραφιτικά χαρακτηριστικά των υλικών είτε αυτά παρασκευάστηκαν με ή χωρίς παράγοντα ενεργοποίησης KOH ή ZnCl_2 .

Συγκρίνοντας την επίδραση της τεχνικής reflux ή όχι στην προσθήκη του παράγοντα ενεργοποίησης στη βιομάζα, δηλαδή τα φάσματα Raman των υλικών ac_ZnCl_mw_2 και ac_ZnCl_mw_5, αντίστοιχα, όπου τα υλικά έχουν παρασκευαστεί στην ίδια θερμοκρασία (400°C) με μικροκύματα, παρατηρούνται παρόμοια χαρακτηριστικά με μια μόνο διαφορά στους λόγους I_D/I_G . Στο υλικό που παρασκευάστηκε χωρίς την τεχνική του reflux με μικροκύματα, ο λόγος αυτός είναι υψηλότερος υποδεικνύοντας μια αύξηση των γραφιτικών πολυαρωματικών περιοχών. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση της συμβατικής πυρόλυσης η προσθήκη του KOH με ή χωρίς reflux, δεν φαίνεται να επιφέρει διαφορές στα γραφιτικά

χαρακτηριστικά του υλικού, σύμφωνα με τα φάσματα Raman ac_KOH_3 και ac_KOH_2 αντίστοιχα.

Τέλος, συγκρίνοντας τα υλικά που παρασκευάστηκαν στα μικροκύματα με αυτά που παρασκευάστηκαν με την συμβατική πυρόλυση, παρατηρείται ότι με τα μικροκύματα αναπτύχθηκαν περισσότερες γραφитικές περιοχές στο υλικό ac_ZnCl_mw_4 που πυρολύθηκε στους 600 °C, απ'ότι σε οποιοδήποτε άλλο από τα υλικά της συμβατικής πυρόλυσης στους 800 °C, καθώς το πρώτο έχει και υψηλότερο λόγο I_D/I_G αλλά και δεξιότερα μετατοπισμένη τη G-band προς υψηλότερους κυματαριθμούς.

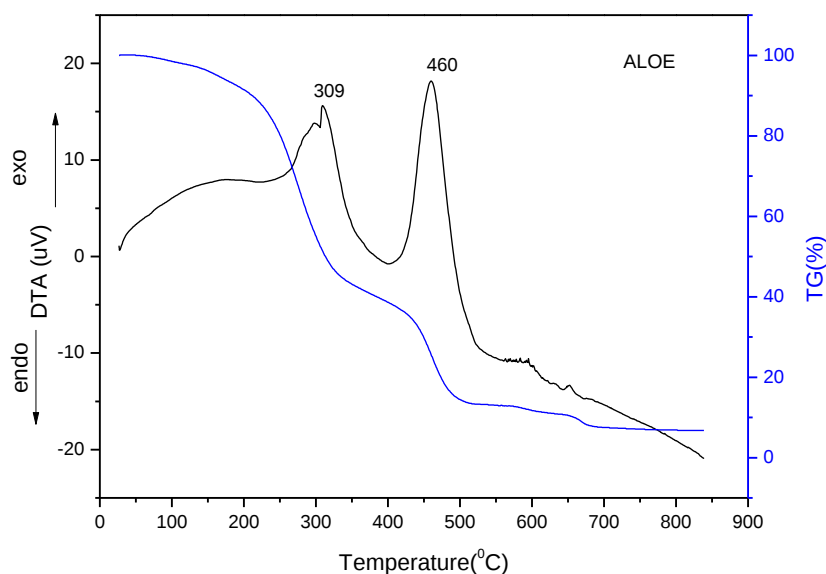
4.2.5 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA/TG)

- Συμβατική Πυρόλυση

Σε αυτήν την υποενότητα αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG) για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την συμβατική πυρόλυση του Πίνακα 4.3 καθώς επίσης και την αρχική βιομάζα της σκόνης των φύλλων αλόης. στις επόμενες εικόνες, παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTA/TG% των υλικών αυτών. Για να γίνει πιο εύκολα ο σχολιασμός, τα διαγράμματα για κάθε δείγμα χωρίζονται σε θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες παρουσιάζονται σε πίνακες. Γενικά, στα διαγράμματα TG%, η απώλεια μάζας που παρατηρείται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες < 200 °C (Περιοχή I) οφείλεται στην απώλεια της υγρασίας των δειγμάτων. Στο επόμενο στάδιο (Περιοχή II), μεταξύ των θερμοκρασιών ~220-350°C η απώλεια μάζας μπορεί να αποδοθεί στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης (απομάκρυνση πτητικών ουσιών) που βρίσκονται στη βιομάζα. Στο στάδιο III, η απώλεια μάζας που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ των ~350°C και 500°C οφείλεται στην αποσύνθεση της λιγνίνης και στην καύση του άνθρακα.

Στην εικόνα 4.19 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης για τη σκόνη της βιομάζας της αλόης. Κάθε εξώθερμη αντίδραση, συνοδεύεται και με απώλεια μάζας στην καμπύλη TG (%). Παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 309 °C και 460 °C. Η πρώτη εξώθερμη οφείλεται στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης και κυτταρίνης και η δεύτερη στην αποσύνθεση της λιγνίνης και την καύση του άνθρακα.

Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα υλικά του Πίνακα 4.3 που παρασκευάστηκαν με τη συμβατική πυρόλυση. Στα δείγματα aloe_pyro, ac_KOH_1, 2 και 3 που είναι τα υλικά μετά την χημική ενεργοποίηση και πυρόλυση των φύλλων της αλόης χωρίς τα υπολείμματα του τζελ, τα διαγράμματα DTA εμφανίζουν μόνο μια εξώθερμη κορυφή ~ 500 °C που αντιστοιχεί στην καύση του άνθρακα. Οι αντίστοιχες καμπύλες τους TG%, εμφανίζουν δύο περιοχές απώλειας μάζας που οφείλονται στην απομάκρυνση της υγρασίας του υλικού, η πρώτη και η δεύτερη στην καύση του άνθρακα που έχει σχηματιστεί.



Εικόνα 4.19: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) της σκόνης βιομάζας αλόης

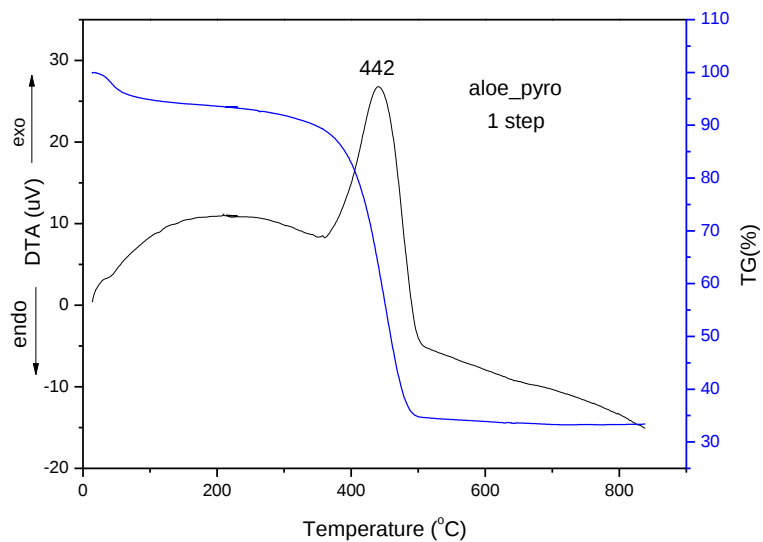
Πίνακας 4.10: Ανάλυση διαγραμμάτων θερμικής ανάλυσης της σκόνης βιομάζας αλόης

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III	Περιοχή IV	Περιοχή V
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-154	154-379	379-533	636-715	715-800
Απώλεια μάζας (%)	4,2	55,3	27,3	3,4	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Αποσύνθεση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης	Αποσύνθεση λιγνίνης	Απομάκρυνση πτητικών ουσιών	-

Στην εικόνα 4.20 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/TG (%) του υλικού χωρίς την χημική ενεργοποίηση, aloe_ρυτο, όπου παρατηρείται ότι η εξώθερμη κορυφή που οφείλεται στην καύση του άνθρακα, εμφανίζεται στους 442°C.

Στην εικόνα 4.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/TG (%) του ac_KOH_1, υλικό που παρασκευάστηκε με χημική ενεργοποίηση και ένα στάδιο θέρμανσης, όπου παρατηρείται ότι η εξώθερμη κορυφή που οφείλεται στην καύση του άνθρακα, εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, στους 494°C.

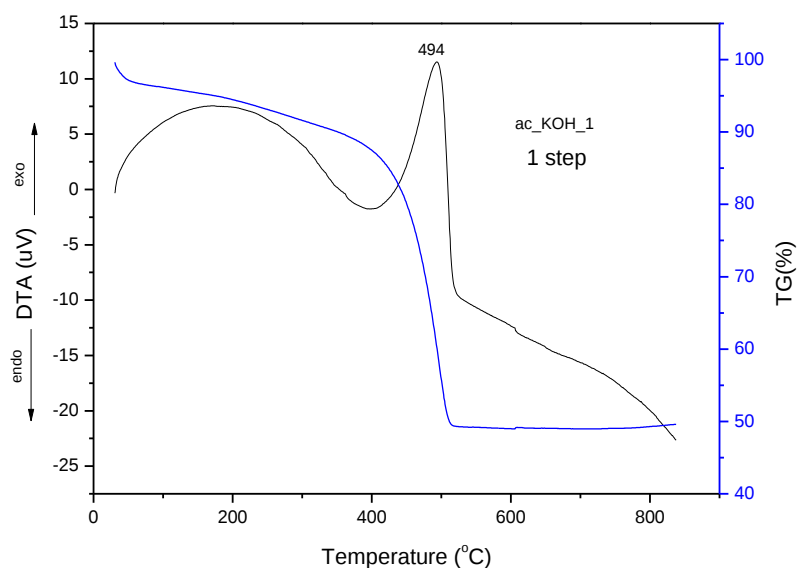
Ομοίως μετρήθηκαν και αναλύθηκαν τα υπόλοιπα δείγματα που παρασκευάστηκαν με συμβατική πυρόλυση. Τα αναλυτικά αποτελέσματα και διαγράμματα θερμικής ανάλυσης δείχνονται στο Παράρτημα Γ.



Εικόνα 4.20 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος aloe_pyro

Πίνακας 4.11: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος aloe_pyro

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-104	300-513	513-800
Απώλεια μάζας (%)	5,24	57,28	
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-



Εικόνα 4.21: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_1

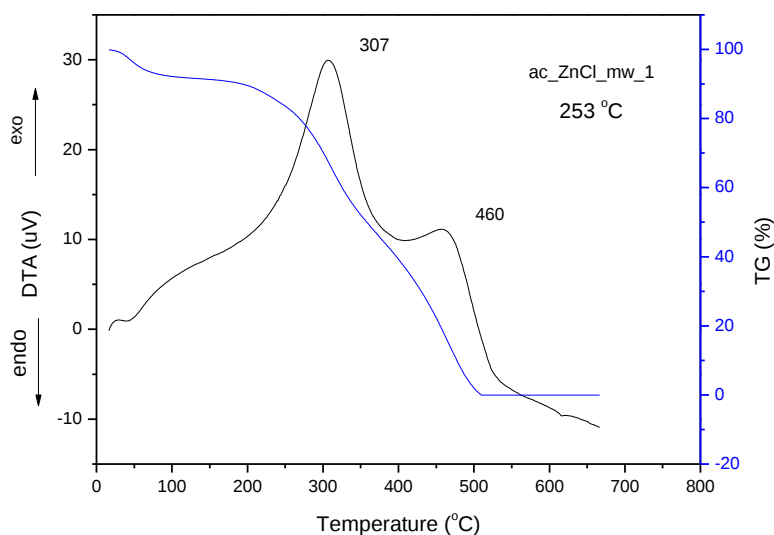
Πίνακας 4.12: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_1

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-65	380-525	525-800
Απώλεια μάζας (%)	3,3	39,45	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-

- Πυρόλυση με μικροκύματα

Τα διαγράμματα DTA/TG (%) των υλικών τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω είναι όλα όσα αναφέρονται στον Πίνακα 4.4 και έχουν παρασκευαστεί με μικροκύματα. Παρουσιάζονται όπως και πριν οι καμπύλες DTA/TG (%) και οι αντίστοιχοι πίνακες για την ανάλυση των περιοχών της απώλειας μάζας. Και σε αυτές τις περιπτώσεις γίνεται κατάλληλος διαχωρισμός σε περιοχές για πιο εύκολο σχολιασμό.

Το υλικό *ac_ZnCl_mw_1*, παρουσιάζει στην καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης δύο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη είναι στους 307°C και είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης και η δεύτερη είναι στους 460°C και οφείλεται στην καύση του άνθρακα καθώς και στην αποσύνθεση της λιγνίνης. Η θερμοκρασία παρασκευής του υλικού ήταν αρκετά χαμηλή σε αυτή τη περίπτωση, 253 °C, και συνεπώς δεν έχει γίνει πλήρης ανθρακοποίηση των επιμέρους συστατικών της βιομάζας.

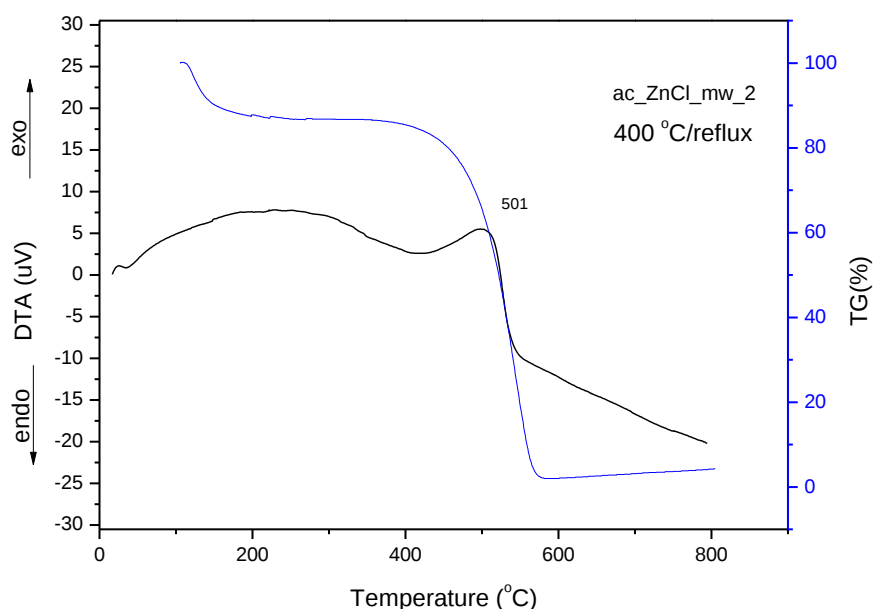


Εικόνα 4.22 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος *ac_ZnCl_mw_1*

Πίνακας 4.13: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_1

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III	Περιοχή IV
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-85	185-360	390-535	535-800
Απώλεια μάζας (%)	7,27	40,93	41,87	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Αποσύνθεση ημικυτταρίνης και κυτταρίνης	Καύση άνθρακα	-

Όταν ανεβαίνει η θερμοκρασία σύνθεσης στους 400 °C, στο διάγραμμα DTA του υλικού ac_ZnCl_mw_2 (εικόνα 4.23), υπάρχει μια εξώθερμη κορυφή στους 501°C που οφείλεται στην καύση του άνθρακα ή/και στην αποσύνθεση της λιγνίνης καθώς η δεύτερη αποσυντίθεται στους 460 °C (εικόνα 4.22).

*Εικόνα 4.23 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_2***Πίνακας 4.14:** Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_2

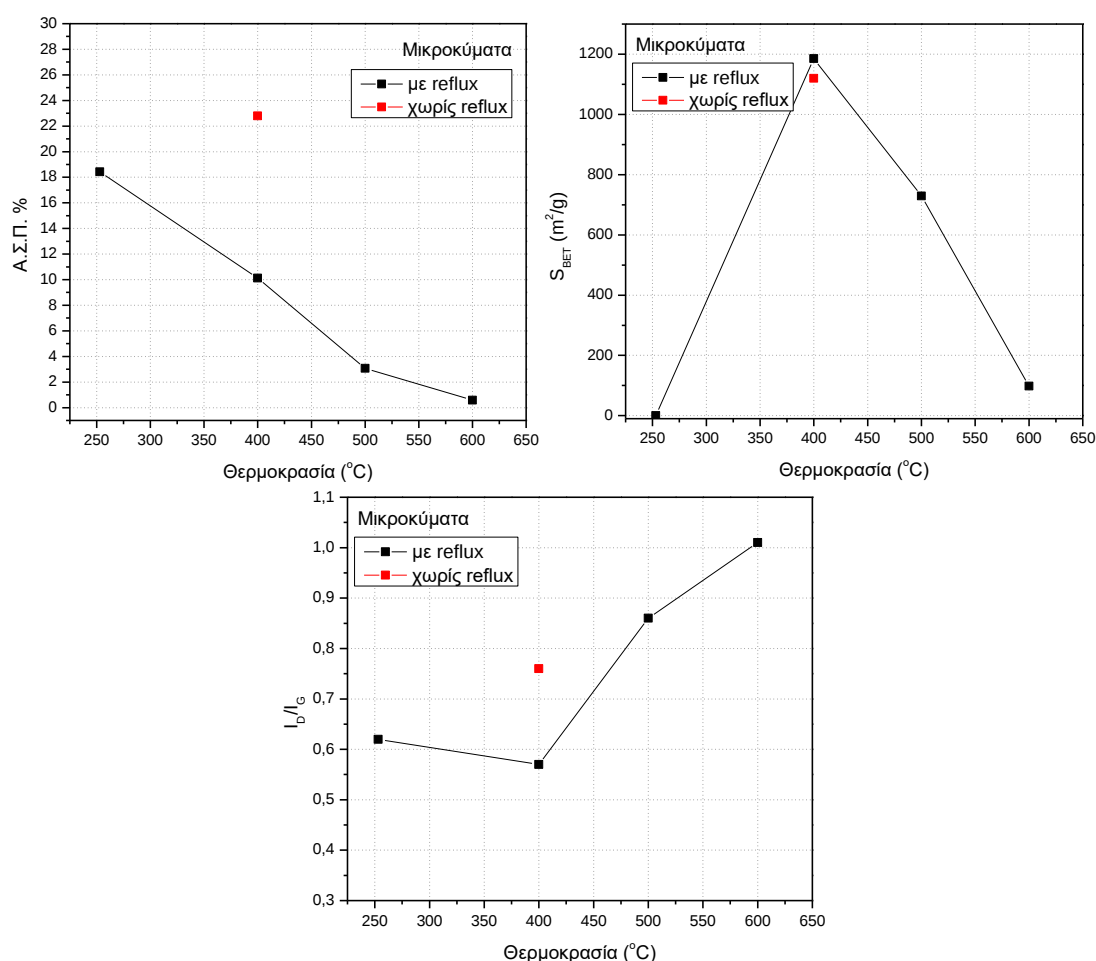
	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-135	329-556	556-800
Απώλεια μάζας (%)	12,7	83,9	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-

Ομοίως μετρήθηκαν και αναλύθηκαν τα υπόλοιπα δείγματα που παρασκευάστηκαν με πυρόλυση με μικροκύματα. Τα αναλυτικά αποτελέσματα και διαγράμματα θερμικής ανάλυσης δείχνονται στο Παράρτημα Γ.

Συγκρίνοντας τις μεθόδους της συμβατικής πυρόλυσης και των μικροκυμάτων με βάση τα αποτελέσματα που σχολιάστηκαν παραπάνω, παρατηρείται ότι και η μέθοδος των μικροκυμάτων οδηγεί σε θερμικά σταθερές δομές άνθρακα που καίγονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C, παρόλο που συντέθηκαν σε κατά πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από την συμβατική πυρόλυση.

4.3 ΓΕΝΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην εικόνα 4.24, φαίνεται διαγραμματικά η επίδραση της θερμοκρασίας στην τεχνική της πυρόλυσης με μικροκύματα στην ειδική επιφάνεια (S_{BET}), την απόδοση σε στερεό προϊόν (Α.Σ.Π. %), τον λόγο ID/IG των φασμάτων Raman και τη θέση της ανάκλασης 002 των διαγραμμάτων XRD. Παρατηρώντας τα διαγράμματα αυτά, συμπεραίνεται ότι η σύνθεση στους 400 °C δίνει την υψηλότερη ειδική επιφάνεια ενώ την υψηλότερη απόδοση σε στερεό προϊόν, όταν η σύνθεση γίνεται στους 400 °C και χωρίς την τεχνική reflux. Τέλος, οι πιο γραφιτικές δομές άνθρακα προέκυψαν στην υψηλότερη θερμοκρασία σύνθεσης των 600 °C.



Εικόνα 4.24: Επίδραση θερμοκρασίας σε Α.Σ.Π (%) (πάνω αριστερά), σε ειδική επιφάνεια (πάνω δεξιά) και σε λόγο εντάσεων D και G-bands (κάτω)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μετατροπή της βιομάζας φύλλων αλόης βέρα σε άνθρακα, με χημική ενεργοποίηση και χρήση συμβατικής πυρόλυσης και πυρόλυσης με μικροκύματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί παράγοντες ενεργοποίησης, το καυστικό κάλιο και ο χλωριούχος ψευδάργυρος, προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες των υλικών που προκύπτουν από την κάθε περίπτωση και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή ενεργού άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου, περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπίες Μέσου Υπερύθρου (FT-IR) και Raman και τεχνικές θερμικής ανάλυσης όπως διαφορική θερμική ανάλυση και θερμοσταθμική ανάλυση (DTA/TG). Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων συμπεραίνονται τα παρακάτω.

Ξεκινώντας με την ποροσιμετρία αζώτου, όπου μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και οι κατανομές μεγέθους των πόρων παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις ενεργοποίησης με τη συμβατική πυρόλυση εμφανίζονται υψηλότερες ειδικές επιφάνειες ($556\text{-}1446\text{ m}^2/\text{g}$) από την πυρόλυμένη αλόη ($132\text{ m}^2/\text{g}$). Επιπρόσθετα, στην περίπτωση όπου υπάρχουν δύο στάδια πυρόλυσης, παρατηρείται μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($1446\text{ m}^2/\text{g}$) από ότι στην πυρόλυση/ενεργοποίηση ενός σταδίου ($889\text{ m}^2/\text{g}$). Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται και στο ότι στην πρώτη περίπτωση η ποσότητα του καυστικού καλίου είναι μεγαλύτερη καθώς υπολογίζεται 1:1 κατά βάρος της μάζας μετά το πρώτο στάδιο πυρόλυσης και όχι της αρχικής βιομάζας, που συμβαίνει στη δεύτερη περίπτωση. Στην ενεργοποίηση με χλωριούχο ψευδάργυρο και ένα στάδιο πυρόλυσης/ενεργοποίησης παρατηρείται μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($1058\text{ m}^2/\text{g}$) από ότι σε αυτή με το καυστικό κάλιο ($889\text{ m}^2/\text{g}$). Ακόμη, σε ότι αφορά τη μέθοδο του reflux για την ενεργοποίηση, δεν παρατηρείται διαφορά στην ειδική επιφάνεια σε σχέση με την απλή ανάμειξη. Τέλος, η παρουσία του τζελ στο φύλλο της αλόης μειώνει την ειδική επιφάνεια του υλικού που προκύπτει περίπου στο $1/3$ ($556\text{ m}^2/\text{g}$). Στην πυρόλυση με μικροκύματα η μέγιστη ειδική επιφάνεια παρατηρείται στην περίπτωση που η πυρόλυση λαμβάνει χώρα στους 400°C ($1184\text{ m}^2/\text{g}$). Σε μεγαλύτερη ή μικρότερη θερμοκρασία παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας. Τέλος, η μέθοδος του reflux και σε αυτή την περίπτωση δεν βοηθάει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού καθώς η απόκλιση μεταξύ των δύο ειδικών επιφανειών είναι στα όρια του σφάλματος του ποροσιμέτρου αζώτου.

Από τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X όλων των υλικών που έγιναν σε ένα στάδιο είτε με συμβατική πυρόλυση είτε με μικροκύματα παρατηρείται ότι προέκυψαν περισσότερο γραφιτικές δομές από ότι όταν η διαδικασία έγινε σε δύο στάδια καθώς η κύρια ανάκλαση του άνθρακα στις $\sim 23^\circ$ εμφανίζεται πιο οξεία στην πρώτη περίπτωση από ότι στη δεύτερη.

Όσον αφορά τα γραφιτικά χαρακτηριστικά των υλικών μελετήθηκαν περαιτέρω με τη φασματοσκοπία Raman και προέκυψαν τα εξής. Στην περίπτωση των υλικών που έχουν παρασκευαστεί με την πυρόλυση στα μικροκύματα, η αύξηση

της θερμοκρασίας από τους 253 °C έως στους 600 °C οδηγεί στον σχηματισμό πιο γραφιτικών δομών άνθρακα που εκτείνονται σε μεγαλύτερες περιοχές.

Από την άλλη μεριά στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την συμβατική πυρόλυση και στην ίδια θερμοκρασία των 800 °C, δεν φαίνεται να υπάρχουν διαφορές στα γραφιτικά χαρακτηριστικά των υλικών είτε αυτά παρασκευάστηκαν με ή χωρίς παράγοντα ενεργοποίησης KOH ή ZnCl₂. Στο υλικό που παρασκευάστηκε χωρίς την τεχνική του reflux με μικροκύματα, παρατηρείται αύξηση των γραφιτικών πολυαρωματικών περιοχών.

Τέλος, συγκρίνοντας τα υλικά που παρασκευάστηκαν στα μικροκύματα με αυτά που παρασκευάστηκαν με την συμβατική πυρόλυση, παρατηρείται ότι με τα μικροκύματα αναπτύχθηκαν περισσότερες γραφιτικές περιοχές στο υλικό ac_ZnCl_mw_4 που πυρολύθηκε στους 600 °C, απ'ότι σε οποιοδήποτε άλλο από τα υλικά της συμβατικής πυρόλυσης στους 800 °C.

Στην περίπτωση των φασμάτων IR μετά την διαδικασία της πυρόλυσης με ή χωρίς ενεργοποιητή, οι περισσότερες από τις ταινίες του φάσματος της αλόης στην απουσιάζουν και τα φάσματα των υλικών είναι χαρακτηριστικά των υλικών άνθρακα, εξαιτίας της πλήρους ανθρακοποίησης των συστατικών της βιομάζας.

Επιπλέον, τα φάσματα των υλικών που υπέστησαν θερμική επεξεργασία με μικροκύματα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα φάσματα των υλικών που πυρολύθηκαν απουσία μικροκυμάτων. Παρά το ότι η θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη στα μικροκύματα τα φάσματα IR δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά, εκφράζοντας την πλήρη ανθρακοποίηση και σε αυτή την περίπτωση.

Από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης DTA/TG, παρατηρήθηκε ότι και με τις δύο μεθόδους σχηματίζονται θερμικά σταθερές δομές άνθρακα που καίγονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C .

Μετά από εκτενή πειραματική μελέτη και των αποτελεσμάτων αυτής συμπεραίνεται ότι η χρήση μικροκυμάτων για τη σύνθεση ενεργού άνθρακα από βιομάζα φύλλων αλόης βέρα που έχει χαμηλότερο ενεργειακό κόστος (χαμηλότερες θερμοκρασίες και μικρότεροι χρόνοι σύνθεσης, 400°C και 8 λεπτά) , οδηγεί σε υλικά με υψηλές ειδικές επιφάνειες, με μικροπόρους και μεσοπόρους. Οι δομές του άνθρακα έχουν παρόμοιες ιδιότητες όσον αφορά τη θερμική τους σταθερότητα και τα γραφιτικά τους χαρακτηριστικά με τις αντίστοιχες δομές που παρασκευάζονται με συμβατική πυρόλυση, η οποία είναι πολύ πιο κοστοβόρα ενεργειακά και χρονικά (800°C, 5 ώρες).

Βιβλιογραφία/ Ιστογραφία

1. Ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων για την καταλυτική αεριοποίηση βιοκαυσίμων, Αποστολόπουλος Κων/νος & Μισύρης Ιωάννης, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
2. <https://www.kalliergo.gr/votana-kipos/kalliergeia-aloe-vera-plirofories/>
3. <https://www.aloevera-hellas.gr/>
4. <https://www.primabella.gr/aloe-vera-to-thavmatourgo-botano-tis-athanasias/>
5. <https://www.fytokomia.gr/permalink/3367.html>
6. <https://enallaktikidrasi.com/2017/04/xumos-alois/>
7. ΟΔΗΓΙΑ 2009/28/EK ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 23ης Απριλίου 2009 σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/EK και 2003/30/EK
8. Κάρναβος Ν. - Λάμπας Α. - Μαρνέλλος Γ, Κ. Αθανασίου, “Βιοκαύσιμα Αειφόρος Ενέργεια”, Εκδόσεις Α. Τζιόλα & Υιοί Α.Ε (2014)
9. Tekin, K., Karagoz, S. and Bektas, S. (2014) A Review of Hydrothermal Biomass Processing. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 673-687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
10. Balwan, Wahied & Kour, Sachdeep. (2021). A Systematic Review of Biofuels: The Cleaner Energy for Cleaner Environment. Indian Journal of Scientific Research. 12. 135-142. 10.32606/IJSR.V12.I1.00025.
11. Καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας, Χαλεβελάκης Ιωάννης, Χανιά 2019, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης.
12. Ανδρώνης Β., (2013) “Ενεργειακή αξιοποίηση κτηνοτροφικών αποβλήτων με την αναερόβια χώνευση τους σε κτηνοτροφική μονάδα του Δήμου Δεσκάτης Γρεβενών” Διπλωματική εργασία, Τμήμα Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
13. Χρήστου Μ., (2010) “Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα” ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας)
14. www.cres.gr
15. McKendry, P. (2002) Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. Bioresource Technology, 83, 37-46. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
16. Masoumi, S.; Borugadda, V.B.; Nanda, S.; Dalai, A.K. Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. Catalysts 2021, 11, 939. <https://doi.org/10.3390/catal11080939>
17. Mohammad, Heidari., Animesh, Dutta., Bishnu, Acharya., Shohel, Mahmud. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. Journal of The Energy Institute, 92(6):1779-1799. doi: 10.1016/J.JOEI.2018.12.003

18. Wang S., and Luo Z., (2017) Pyrolysis of Biomass. First published 2017 by Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
19. Brinchi, Lucia & Cotana, F. & Fortunati, Elena & Kenny, Jose. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*. 94. 154-169. [10.1016/j.carbpol.2013.01.033](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033).
20. Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H., & Hu, C. (2018). The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>
21. Li M, Pu Y, Ragauskas AJ. Current Understanding of the Correlation of Lignin Structure with Biomass Recalcitrance. *Front Chem*. 2016 Nov 18;4:45. doi: 10.3389/fchem.2016.00045. PMID: 27917379; PMCID: PMC5114238.
22. Hänninen T, Kontturi E, Vuorinen T. Distribution of lignin and its coniferyl alcohol and coniferyl aldehyde groups in *Picea abies* and *Pinus sylvestris* as observed by Raman imaging. *Phytochemistry*. 2011 Oct;72(14-15):1889-95. doi: 10.1016/j.phytochem.2011.05.005. Epub 2011 May 31. PMID: 21632083.
23. Dahlquist, E. (Ed.). (2012). Biomass as Energy Source: Resources, Systems and Applications (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14513>
24. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass.” *Fuel*, 94, 1-33, (2012) <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>
25. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, “An overview of chemical composition of biomass.” *Fuel*, 89, 913-933, (2010) <https://doi.org/10.3390/en15093347>
26. Αξιοποίηση βιομάζας προς παραγωγή ενέργειας και χρήσιμων προϊόντων με πυρόλυση, Γεωργιακάκη Μαρία, Χανιά, Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
27. Geerten van de Kaa, Linda Kamp, Jafar Rezaei, (2017) Selection of Biomass Thermochemical Conversion Technology in the Netherlands: A Best Worst Method Approach. *Journal of Cleaner Production*. 166, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.052>
28. The Impacts of the Demand for Woody Biomass for Power and Heat on Climate and Forests | Chatham House – International Affairs Think Tank <https://www.chathamhouse.org/2017/02/impacts-demand-woody-biomass-powerand-heat-climate-and-forests> (accessed 2022 -02 -27)
29. Fardin J. F., de Barros O., Dias A. P. F., (2018) Biomass: Some Basics and Biogas. *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*.
30. Neves, Daniel & Thunman, Henrik & Matos, Manuel & Tarelho, Luís & Gomez-Barea, Alberto. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Fuel and Energy Abstracts*. 37. 611-630. DOI: [10.1016/j.pecs.2011.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001)

31. Βάμβουκα Δ., 2002, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
32. International Energy Agency, 2007, Annual report 2006, IEA Bioenergy
33. Roy, Poritosh & Dias, Goretty, 2017. "Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 77(C), pages 59-69.
34. Kan, Tao & Strezov, Vladimir & Evans, Tim J., 2016. "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 57(C), pages 1126-1140 DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185
35. Motasemi, F. & Afzal, Muhammad T., 2013. "A review on the microwave-assisted pyrolysis technique," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 28(C), pages 317-330. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.008
36. Nizamuddin, S.; Qureshi, S.S.; Baloch, H.A.; Siddiqui, M.T.H.; Takkalkar, P.; Mubarak, N.M.; Dumbre, D.K.; Griffin, G.J.; Madapusi, S.; Tanksale, A. Microwave Hydrothermal Carbonization of Rice Straw: Optimization of Process Parameters and Upgrading of Chemical, Fuel, Structural and Thermal Properties. Materials 2019, 12, 403. <https://doi.org/10.3390/ma12030403>
37. Lam, S.S.; Chase, H.A. A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. Energies 2012, 5, 4209-4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>
38. Zhang, Yaning & Chen, Paul & Liu, Shiyu & Fan, Liangliang & Zhou, Nan & Min, Min & Cheng, Yanling & Peng, Peng & Anderson, Erik & Wang, Yunpu & Wan, Yiqin & Liu, Yuhuan & Li, Bing-Xi & Ruan, Roger. (2017). Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production. 10.5772/67442.
39. Κομπελίτου Μ. & Κοσκινά Ε., «Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας από ξυλεία», (2004).
40. Γελεγένης, Ι. & Αξαόπουλος, Π., «Πηγές Ενέργειας. Συμβατικές και Ανανεώσιμες», Αθήνα, Σύγχρονη Εκδοτική, (2005)
41. Su, B.-Lian.; Sanchez, C.; Yang, X.-Yu. Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. 2012, 651.
42. Σημειώσεις μαθήματος Νανοπορώδη και υβριδικά νανοϋλικά σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Μιχαήλ Καρακασίδης, 2015
43. Sing, K. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
44. Polarz S, Smarsly B. Nanoporous materials. J Nanosci Nanotechnol. 2002 Dec;2(6):581-612. doi: 10.1166/153348802321105860. PMID: 12908422.

45. AlOthman ZA. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. Materials (Basel). 2012 Dec 17;5(12):2874–902. doi: 10.3390/ma5122874. PMCID: PMC5449058.
46. Gitis, V.; Rothenberg, G.; Gitis, V.; Rothenberg, G.; Kiss, A. A.; Eisenberg, D. Handbook of Porous Materials. 2021, 1. <https://doi.org/10.1142/11909-VOL1>
47. Mathur, R.B., Singh, B.P., & Pande, S. (2016). Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications (1st ed.). Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1201/9781315371849>
48. Kouchi A. Amorphous Carbon. In: Gargaud M, Amils R, Quintanilla JC, Cleaves HJ (Jim), Irvine WM, Pinti DL, Viso M, editors. Encyclopedia of Astrobiology. Berlin, Heidelberg: Springer; 2011. p. 41–42. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_70. doi:10.1007/978-3-642-11274-4_70
49. Κορδάτος Κ. ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ «ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ». Αθήνα: ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, 2019
50. Callister W D, Rethwisch DG. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ. 9th ed. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ; 2018.
51. Χαριτίδης ΚΑ. Νανοδομές Νανοϋλικά. Αθήνα: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π.; 2018.
52. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz and W. J. Roth et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature. 1992. Vol. 359(6397):710-712. DOI: 10.1038/359710a0
53. Lu, A.H. and Schüth, F. (2006) Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. Advanced Materials, 18, 1793-1805. <https://doi.org/10.1002/adma.200600148>
54. Schüth, F., Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. Angewandte Chemie - International Edition, 2003. 42(31): p. 3604-3622. <https://doi.org/10.1002/anie.200300593>
55. Taguchi, Akira & Schüth, Ferdi. (2005). Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. Microporous and Mesoporous Materials. 77. 1-45. 10.1016/j.micromeso.2004.06.030.
56. Kondo, J.N. and K. Domen, Crystallization of mesoporous metal oxides. Chemistry of Materials, 2008. 20(3): p. 835-847 <https://doi.org/10.1021/cm702176m>
57. Kamat, P. v. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. Accounts of Chemical Research 2012, 45 (11), 1906–1915 <https://doi.org/10.1021/ar200315d>
58. Activated carbon monoliths for methane storage - NASA/ADS <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012APS..MARW33012C/abstract> (accessed 2022 -02 -27)

59. Yuan, T. Q.; Sun, R. C. Modification of Straw for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* 2010, 239–252. [10.1016/B978-0-444-53234-3.00009-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00009-2)
60. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon (Origins)*. *Activated Carbon* 2006, 13–86.
61. Dillon EC Jr, Wilton JH, Barlow JC, Watson WA. Large surface area activated charcoal and the inhibition of aspirin absorption. *Ann Emerg Med*. 1989 May;18(5):547-52. doi: 10.1016/s0196-0644(89)80841-8. PMID: 2719366.
62. A. Mianowski, M. Owczarek & A. Marecka (2007) Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29:9, 839-850, DOI: 10.1080/00908310500430901
63. *Activated Carbon Processing*
64. Eddleston M, Juszczak E, Buckley NA, Senarathna L, Mohamed F, Dissanayake W, Hittarage A, Azher S, Jeganathan K, Jayamanne S, Sheriff MR, Warrell DA; Ox-Col Poisoning Study collaborators. Multiple-dose activated charcoal in acute self-poisoning: a randomised controlled trial. *Lancet*. 2008 Feb 16;371(9612):579-87. doi: 10.1016/S0140-6736(08)60270-6. PMID: 18280328; PMCID: PMC2430417.
65. Farkh C, Ellouze S, Gounelle L, Sad Houari M, Duchemin J, Proulle V, Fontenay M, Delavenne X, Jourdi G. A Diagnostic Solution for Lupus Anticoagulant Testing in Patients Taking Direct Oral FXa Inhibitors Using DOAC Filter. *Front Med (Lausanne)*. 2021 May 31;8:683357. doi: 10.3389/fmed.2021.683357. PMID: 34136510; PMCID: PMC8200390.
66. Serafin, Jarosław & Ouzzine, Mohammed & Sreńscek- Nazzal, Joanna & Llorca, Jordi. (2022). Photocatalytic hydrogen production from alcohol aqueous solutions over TiO₂-activated carbon composites decorated with Au and Pt. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 425. 113726. [10.1016/j.jphotochem.2021.113726](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113726).
67. Chang, H.; Wu, Z. X.; Jia, H. J. Experimental Study on Cryogenic Adsorption of Methane by Activated Carbon for Helium Coolant Purification of High-Temperature Gas-Cooled Reactor. *Annals of Nuclear Energy* 2017, 101, 367–374. <https://doi.org/10.1016/J.ANUCENE.2016.11.030>.
68. Romanos J, Beckner M, Rash T, Firlej L, Kuchta B, Yu P, Suppes G, Wexler C, Pfeifer P. Nanospace engineering of KOH activated carbon. *Nanotechnology*. 2012 Jan 13;23(1):015401. doi: 10.1088/0957-4484/23/1/015401. Epub 2011 Dec 8. PMID: 22156024.
69. It's in smoothies, toothpaste and pizza – is charcoal the new black? | Food | The Guardian <https://www.theguardian.com/lifeandstyle/2017/jun/28/charcoal-blackfood-beauty-fad-instagram-health-claims> (accessed 2022 -02 -27).
70. <https://medlabgr.blogspot.com/2018/06/Activated-carbon.html>

71. H.P.S, Abdul Khalil & Jawaaid, Mohammad & Firoozian, P. & Rashid, Ts. Dr. Umer & Islam, Aminul & Md Akil, Hazizan. (2013). Activated Carbon from Various Agricultural Wastes by Chemical Activation with KOH: Preparation and Characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 7. 1-7. 10.1166/jbmb.2013.1379.
72. Wang, Tonghua & Tan, Suxia & Liang, Changhai. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. *Carbon*. 47. 1880-1883. 10.1016/j.carbon.2009.03.035.
73. Σύνθεση και χαρακτηρισμός υβριδικών πορωδών υλικών για τεχνολογικές εφαρμογές. Μαρία Μπαϊκούση, Ιωάννινα 2011, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
74. Polarz, S.; Smarsly, B. Nanoporous Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2002, 2 (6), 581–612.
75. K.Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York, 1997.
76. Doustkhah, E.; Tahawy, R.; Simon, U.; Tsunoji, N.; Ide, Y.; Hanaor, D.; Hussein Assadi, M. N. Bispropylurea Bridged Polysilsesquioxane: A Microporous MOF-like Material for Molecular Recognition.
77. Effects of drying temperature and ethanol concentration on bipolar switching characteristics of natural Aloe vera-based memory devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 26833], [Water 2021, 13(15), 2024; <https://doi.org/10.3390/w13152024>]
78. Mun, S. P., Cai, Z., Watanabe, F., Agarwal, U. P., & Zhang, J. (2012). Thermal conversion of pine wood char to carbon nanomaterials in the presence of iron nanoparticles. In *Forest Products Journal* (Vol. 62, Issue 6, pp. 462–466). Forest Products Society. [10.13073/FPJ-D-12-00028.1](https://doi.org/10.13073/FPJ-D-12-00028.1)
79. McDonald-Wharry, J. (2021). 2013–2014 Survey of Chars Using Raman Spectroscopy. *C*, 7(3), 63. <https://doi.org/10.3390/c7030063>
80. Σ. Βολιώτης «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», 2η έκδοση, Αθήνα 1980
81. D. A. Skoog, F. Holler and T. A. Nieman. «Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης», 5η έκδοση, Αθήνα 1990. Απόδοση στην Ελληνική Γλώσσα: Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης
82. Φ.Ι.Πομώνης «Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας», Ιωάννινα 2002

Παράρτημα Α

Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

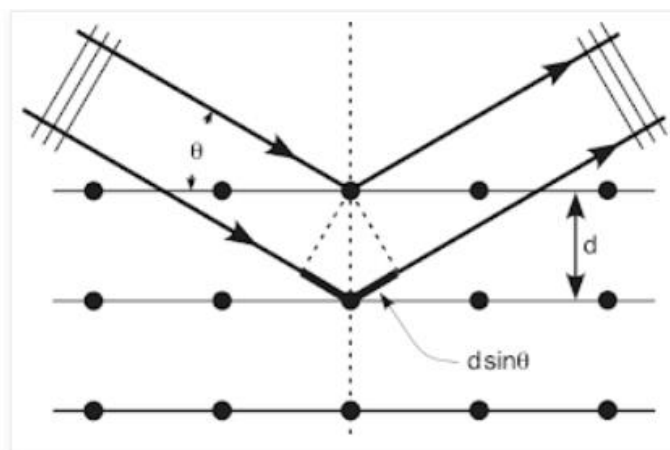
Το φαινόμενο της Περίθλασης Ακτίνων-Χ ανακαλύφθηκε από τον von Laue το 1912, πρόκειται για μια τεχνική απλή και πρακτική, η οποία βοηθάει στην ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων. Η τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε σκόνη δείγματος είναι μοναδική, καθώς είναι η μόνη η οποία μπορεί να δώσει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες για το είδος των ενώσεων από τις οποίες αποτελείται ένα στέρεο δείγμα. Για κάθε κρυσταλλική ουσία το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ είναι μοναδικό, έτσι εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση ανάμεσα στο διάγραμμα του προς μελέτη δείγματος και ενός αυθεντικού δείγματος, έχουμε βέβαιη χημική ταυτοποίηση.

Βασικές Αρχές Λειτουργίας

Οι Ακτίνες- Χ ή ακτίνες Röntgen είναι ηλεκρομαγνητική ακτινοβολία με μικρά μήκη κύματος, μεταξύ 0,1 και 1000Å, η οποία παράγεται έπειτα από επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συμβαίνουν στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων. Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τρόποι παραγωγής Ακτίνων-Χ όταν πρόκειται για ανάλυση:

- i. Με βομβαρδισμό μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.
- ii. Με έκθεση ουσίας σε πρωτογενή δέσμη Ακτίνων- Χ με σκοπό την παραγωγή δευτερογενούς δέσμης φθορισμού Ακτίνων- Χ.
- iii. Με εκπομπή Ακτίνων- Χ από ραδιενεργή πηγή.
- iv. Από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου (μόνο τρία εργαστήρια στις ΗΠΑ έχουν αυτές τις πηγές).

Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας Χ με τα ηλεκτρόνια της ύλης προκαλεί σκέδαση. Με την πρόσπτωση των ακτίνων- Χ στον κρύσταλλο γίνεται συμβολή, η οποία μπορεί να είναι είτε ενισχυτική είτε καταστρεπτική, των σκεδαζόμενων ακτίνων, διότι οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι της ίδια τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα αυτού του είδους σκέδασης έρχεται η περίθλαση της ακτινοβολίας. Με την πρόσπτωση μιας δέσμης ακτίνων- Χ πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια υπό μία γωνία θ , ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων και η υπόλοιπη δέσμη εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου πάλι ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται και το άλλο τμήμα εισέρχεται στο τρίτο στρώμα κ.ο.κ. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, οι ακτίνες Χ ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση $\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d}$, αυτή η σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Bragg στην οποία n είναι η τάξη της αρμονικής, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων. Σε κάθε άλλη γωνία υπάρχει καταστρεπτική συμβολή.



Εικόνα Α.1: Περίθλαση Ακτίνων-Χ από ένα κρύσταλλο

Οι εντάσεις από τις περιθλώμενες ακτίνες έχουν τη δυνατότητα να αποτυπωθούν πάνω σε ένα φίλμ ή να μετρηθούν από έναν ανιχνευτή Ακτίνων-Χ. Η σχηματική απεικόνιση των εντάσεων αποτελούν το διάγραμμα της περίθλασης, το οποίο περιλαμβάνει μερικές ή δεκάδες χιλιάδες ανακλάσεις.

Τεχνική καταγραφής διαγραμμάτων περίθλασης

Η κλασική μέθοδος καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης είναι η φωτογραφική. Το συνηθέστερο όργανο για τον σκοπό αυτό είναι η κάμερα σκόνης Debye – Scherrer.

Το δείγμα τρίβεται σε λεπτή σκόνη όπου οι μικροκρύσταλλοι προσανατολίζονται τυχαία, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg για όλες τις δικτυωτές αποστάσεις. Στην περίπτωση όμως της μελέτης της κρυσταλλικής δομής απαιτούνται μονοκρύσταλλοι επειδή πρέπει να είναι γνωστός ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων ως προς τη διεύθυνση της δέσμης των ακτίνων Χ.

Το δείγμα που είναι σε μορφή σκόνης τοποθετείται σ' ένα λεπτό γυάλινο σωλήνα ή απλώνεται με λίγη κόλλα σ' ένα πλαστικό φιλμ (οξική κυτταρίνη). Ακτίνες Χ από μια λυχνία Coolidge αφού περάσουν από ένα φίλτρο, παράγουν μια μονοχρωματική δέσμη. Το μέρος της μη περιθλώμενης δέσμης απορροφάται, ενώ οι περιθλώμενες ακτίνες παίρνουν ένα κωνικό σχήμα. Μέρος αυτής της δέσμης πέφτει σ' ένα φωτογραφικό φιλμ που βρίσκεται τυλιγμένο κυκλικά στο εσωτερικό τοίχωμα της κάμερας. Έτσι το διάγραμμα περίθλασης εμφανίζεται σε μια σειρά από ομόκεντρα τόξα, που οι ακτίνες τους προσδιορίζονται από τη γωνία περίθλασης θ , και τη δικτυωτή απόσταση d . Αν λ και θ είναι γνωστά, οι τιμές του d υπολογίζονται από την εξίσωση του Bragg. Συνήθως η ταυτοποίηση των κρυστάλλων βασίζεται στη σύγκριση των αποστάσεων d και των σχετικών εντάσεων με τις καρτέλες γνωστών ενώσεων. Τα μοντέρνα φασματομέτρα των ακτίνων Χ είναι αυτοματοποιημένα με ενσωματωμένους ηλεκτρονικούς ανιχνευτές σάρωσης. Ένας υπολογιστής μπορεί να ελέγχει όλη τη λειτουργία και να συγκρίνει τα αποτελέσματα με τα δεδομένα γνωστών ενώσεων που είναι καταχωρημένα στη μνήμη του. [80,81]

Ποροσιμετρία – Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας

Βασικές Αρχές

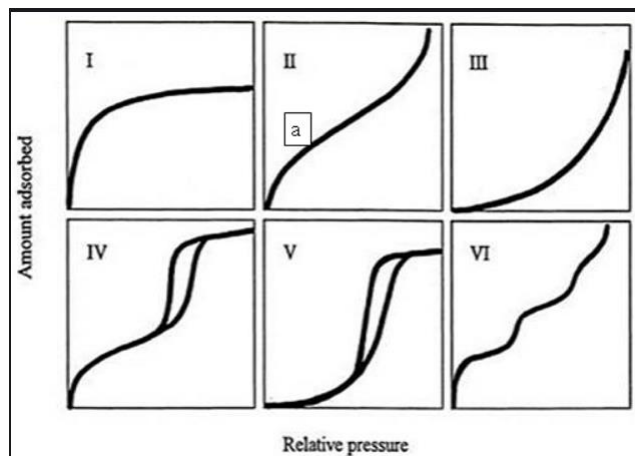
Ορισμένα υλικά, φυσικά ή συνθετικά, έχουν μια ικανότητα δέσμευσης μορίων ή ατόμων υγρού ή αερίου στην επιφάνειά τους. Χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Στην περίπτωση που η δέσμευση οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals (20-50 kJ/mol) που είναι ασθενείς έχουμε φυσική προσρόφηση, ενώ σε περίπτωση ισχυρών χημικών δεσμών (200-400 kJ/mol) έχουμε χημική προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό, αυτό σημαίνει ότι έχει άμεση εξάρτηση από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα του προσροφημένου υγρού ή αερίου που μπορεί να δεσμευτεί σε αυτή. Ως επιφάνεια δεν ορίζουμε τόσο την εξωτερική όσο την εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας καθώς και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού γίνεται μέσω μιας διαδικασίας η οποία βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνειά του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στρωματικά στην επιφάνεια, όταν η επιφάνεια καλυφθεί από ένα στρώμα μορίων του αερίου δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια υπολογίζεται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου καθώς αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειας του, το μέγεθος των πόρων υπολογίζεται από τον συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

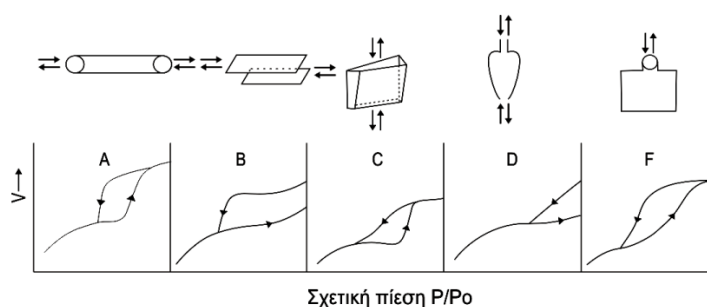
Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσως, 155 υπό σταθερή θερμοκρασία. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων κατά IUPAC:

- I. Τυπική ισόθερμη μικροπορώδων στερεών με σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος που αναμένεται στη χημειορόφηση
- II. Φυσική προσρόφηση από μη πορώδη στερεά, αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονοστρώματος
- III. Παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου - προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος
- IV. Παρατηρείται στη περίπτωση όπου μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος (α) σχηματίζεται και δεύτερο
- V. Είναι σχετική με την III μόνο που αυτή τείνει σε κάποιο σημείο κορεσμού
- VI. Εμφανίζεται στη περίπτωση προσρόφησης αζώτου πάνω σε special carbon



Εικόνα Α.2 : Ισοθερμες προσρόφησης- εκρόφησης

Τέλος, ο βρόχος υστέρησης που εμφανίζεται στη IV και V είναι χαρακτηριστικός της παρουσίας μεσοπόρων. Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων. Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_0 από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Εικόνα Α.3: Γεωμετρική μορφή πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόγχου υστέρησης της ισοθέρμου προσρόφησης- εκρόφησης

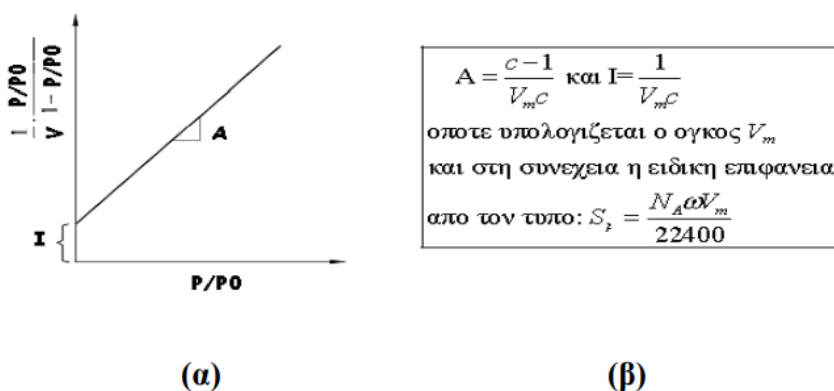
Μέθοδος BET

Η μέθοδος των Brunauer, Emmet και Teller (BET) είναι ένα μοντέλο επιτυχές το οποίο εξηγεί πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Αυτή η θεωρία είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος. Με δεδομένο τη μη

ύπαρξη περιορισμού στο πλήθος των μονοστρώματων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η εξίσωση του Langmuir, $\frac{1}{V} = \frac{1/P}{K \cdot V_m} + \frac{1}{V_m}$. Έτσι, προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \frac{P}{P_0}$$

Όπου P η μερική πίεση του προσροφούμενου, P_0 η πίεση κορεσμού, V ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Κάνοντας τη γραφική παράσταση που φαίνεται στην Εικόνα 4α υπολογίζεται με βάση τη μέθοδο που φαίνεται στην Εικόνα 4β η ειδική επιφάνεια.



Εικόνα Α.4: (α) ένα παράδειγμα ισόθερμου BET, (β) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N_A ο αριθμός Αβογαδρό και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

Μέθοδος BJH

Από το φαινόμενο της υστέρησης στην ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης προκύπτουν πληροφορίες για το μέγεθος (ακτίνα r_p , επιφάνεια S_p , όγκος V_p) και την κατανομή του μεγέθους των πόρων, με βάση τη μέθοδο των Barret, Joyner και Halenda (BJH). Οι μακροπόροι προσδιορίζονται με ποροσιμετρία Hg και οι μεσοπόροι με ποροσιμετρία N_2 . Στη ποροσιμετρία N_2 από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισοθέρμου.

Μέθοδος t-plot

Μία άλλη μέθοδος υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας είναι η μέθοδος t-plot. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται σύγκριση της ισόθερμου του προς εξέταση στερεού με

την ισόθερμο ενός πρότυπου στερεού. Χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο ένα δείγμα που δεν έχει καθόλου μικροπόρους και μεσοπόρους η μορφή της ισοθέρμου του θα εξαρτάται μόνο από την επιφάνειά του.[82]

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) και Σταθμική Ανάλυση (TG)

Με τη θερμική ανάλυση γίνεται μέτρηση των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνήθως μετράται η ενθαλπία, η θερμοχωρητικότητα, η μάζα ή ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Χάρη στα σύγχρονα συστήματα είναι εφικτή η μελέτη υλικών όπως τα γυαλιά, τα πολυμερή, τα κεραμικά, τα οξείδια, τα μέταλλα και τα κράματα. Με τη θερμική ανάλυση μπορούμε να προσδιορίσουμε τα στάδια της θερμικής διάσπασης, τις μετατροπές φάσεων και τα αντίστοιχα διαγράμμά τους.

Οι κύριες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) και η Σταθμική Ανάλυση (TG). Αυτές οι δύο τεχνικές διαφέρουν όσον αφορά τις μετρούμενες παραμέτρους. Στο DTA μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς, όσο αυτά υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Στο TG καταγράφεται η μάζα του δείγματος όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Και οι δύο τεχνικές είναι απαραίτητες τόσο στον ποιοτικό έλεγχο όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα.

Για τη διαφορική θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται ένα υλικό αναφοράς, πρόκειται για μια ουσία η οποία είναι αδρανής όπως οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια. Σε κυψελίδες από πλατίνα τοποθετείται μερικά mg από την προς μέτρηση ουσία και το υλικό αναφοράς. Οι κυψελίδες στη συνέχεια, τοποθετούνται σε δύο θερμοζεύγη, του δείγματος (S) και του υλικού αναφοράς (R), σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο θάλαμο. Ένας μικροϋπολογιστής μετατρέπει τα σήματα εξόδου από τα θερμοζεύγη σε θερμοκρασία και διαφορά θερμοκρασίας ΔT ($T_{\text{αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$). Προκύπτει ένα διάγραμμα από τη θερμοκρασία του δείγματος (τετμημένη) και τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT (τεταγμένη), γνωστό ως θερμογράφημα.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στο θερμογράφημα μπορεί να οφείλονται σε φυσικές διεργασίες ή χημικές αντιδράσεις, οι οποίες προκαλούν μεταβολή στη θερμοκρασία του δείγματος. Τα μέγιστα δηλώνουν εξώθερμες διεργασίες ή αντιδράσεις σε αντίθεση με τα ελάχιστα που δηλώνουν τις ενδόθερμες. Στις φυσικές εξώθερμες διεργασίες ανήκουν η κρυστάλλωση και η προσρόφηση ενώ στις ενδόθερμες η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Στις χημικές αντιδράσεις, οι εξώθερμες απαρτίζονται από την οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις, ενώ οι ενδόθερμες από την αφυδάτωση, την αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και τη διάσπαση [81].

Φασματοσκοπία IR

Βασικές Αρχές

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) είναι από τις σημαντικότερες τεχνικές καθώς έχει πολλές εφαρμογές. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό έως και τα μικροκύματα (0,78-100 μm) και απαρτίζεται από τρεις υποδιαίρεσεις, την εγγύς υπέρυθρη (0,78-2,5 μm), τη μέση υπέρυθρη (2,5-50 μm) και την άπω υπέρυθρη (50-100 μm). Η περιοχή που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η μέση υπέρυθρη (mid-IR).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται:

- ✚ Για οργανική ποσοτική ανάλυση στη χημική βιομηχανία.
- ✚ Για ανίχνευση ατομικών δεσμών σε ανόργανο πλέγμα.
- ✚ Για ταυτοποίηση χημικών ενώσεων.
- ✚ Για παροχή πληροφοριών για τη μοριακή δομή των οργανικών ενώσεων.

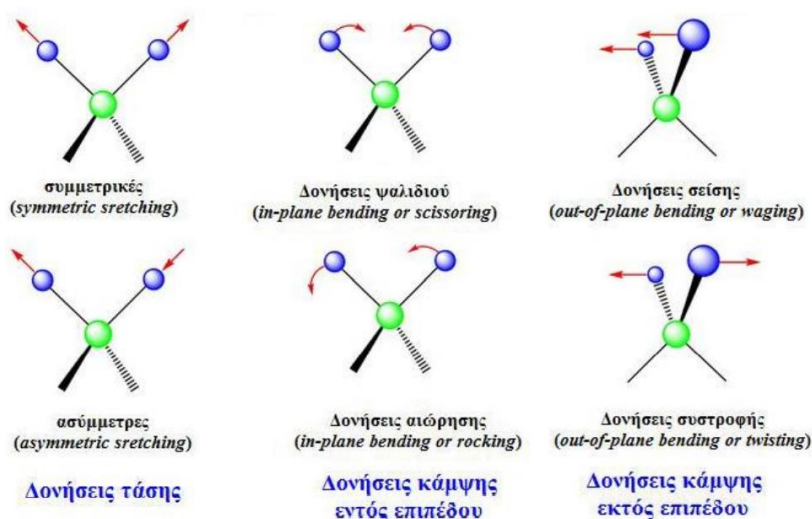
Τα φάσματα IR βασίζονται στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας και ερμηνεύονται θεωρώντας ότι οφείλονται σε ποικίλες ενεργειακές μεταβολές. Κάθε μόριο περιέχει εσωτερική ενέργεια, $E_{\text{εσ}}$, εκτός της κινητικής ενέργειας $E_{\text{κ}}$ η οποία δεν ενδιαφέρει τις φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης, η οποία είναι το άθροισμα των κβαντισμένων ενεργειών, δηλαδή της ηλεκτρονιακής ενέργειας $E_{\text{η}}$, της δονητικής ενέργειας ή αλλιώς ενέργειας ταλάντωσης $E_{\text{δ}}$ και της περιστροφικής ενέργειας $E_{\text{π}}$. Αυτές οφείλονται στη δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων, στη δόνηση και στην περιστροφή των μορίων αντίστοιχα. Έτσι, τελικά ισχύει η σχέση: $E_{\text{εσ}} = E_{\text{η}} + E_{\text{δ}} + E_{\text{π}}$.

Εν γένει, με τη διέλευση πολυχρωματικής ακτινοβολίας μέσα από μια ουσία απορροφώνται μόνο οι ακτινοβολίες των οποίων τα φωτόνια έχουν ενέργειες αντίστοιχες με τις ενεργειακές απαιτήσεις του μορίου, ώστε να διεγερθεί και να μεταβεί από μια κατάσταση εσωτερικής ενέργειας σε άλλη με υψηλότερη ενέργεια. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην υπέρυθρη περιοχή δεν προκαλεί μεταβολή στη δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων παρά μόνο διεγέρσεις δονήσεως και περιστροφής των μορίων.

Για να μπορέσει να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία ένα μόριο απαραίτητη προϋπόθεση είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά τη διάρκεια της δονήσεως, σε αντίθετη περίπτωση η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο πιο μεγάλη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο πιο ισχυρή είναι και η απορρόφηση. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να ανιχνεύσει μόνο μόρια με πολικούς δεσμούς (που έχουν διπολική ροπή), διότι όταν δονούνται ή περιστρέφονται ομοπυρηνικά διατομικά μόρια δεν γίνεται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή, έτσι τέτοια μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Τα φάσματα IR εξαρτώνται από τη διευθέτηση των ατόμων στο χώρο, τη μάζα τους και την ισχύ των μεταξύ τους δυνάμεων.

Δύο είναι οι βασικές μορφές δονήσεων, οι δονήσεις τάσης ή έκτασης (ν) και οι δονήσεις κάμψης (δ). Η δόνηση τάσης χαρακτηρίζεται από συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική. Η δόνηση κάμψης χαρακτηρίζεται από

μεταβολή στη γωνία που σχηματίζουν δύο δεσμοί μεταξύ τους και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών, ψαλιδοειδής, λικνιζόμενη, παλλόμενη ή συστρεφόμενη. Ένα μόριο το οποίο αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα μπορούν να επιτευχθούν όλα τα είδη των δονήσεων.



Εικόνα Α.5 : Είδη δονήσεων

Από τη θεωρία προκύπτει ότι ο αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση της γεωμετρίας του μορίου και του αριθμού των ατόμων του. Ωστόσο, στην πράξη ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπεράυθρου μιας ουσίας είναι διαφορετικός από τον θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό γίνεται είτε διότι ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές, είτε επειδή δύο δονήσεις μπορεί να έχουν ακριβώς την ίδια συχνότητα, είτε επειδή κάποια ταινία φάσματος μπορεί να είναι εκτός της περιοχής λειτουργία του φασματομέτρου, είτε διότι οι συχνότητες δύο δονήσεων μπορεί να διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους, όπου το φασματόμετρο δεν μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες. Όμως υπάρχει πιθανότητα να εμφανίζονται και πρόσθετες ταινίες απορρόφησης, όπως οι υπερτονικές με συχνότητα πολλαπλάσια της συχνότητας μιας βασικής δόνησης, όπως οι συνδυασμού με συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά δύο ή περισσότερων βασικών δονήσεων, όπως οι συζεύξεις που προέρχονται από τις δονήσεις δύο γειτονικών ομάδων που δονούνται με ενιαίο τρόπο και όχι χωριστά και άλλες.

Τα χαρακτηριστικά μιας ατομικής δόνησης τάσης μπορούν να προσεγγισθούν με τη χρήση ενός μηχανικού μοντέλου, το οποίο αποτελείται από δύο μάζες ενωμένες με ένα ελατήριο. Μια διατάραξη σε μια από τις δύο μάζες κατά μήκος του άξονα του ελατηρίου θα έχει ως αποτέλεσμα μια δόνηση, η οποία ονομάζεται απλή αρμονική κίνηση. Αν θεωρήσουμε τη δόνηση μιας μάζας προσκολλημένης σε ελατήριο το οποίο κρέμεται από ένα σταθερό σημείο και η μάζα μετατοπισθεί κατά μήκος του άξονα του ελατηρίου κατά μία απόσταση y από τη θέση ισορροπίας της, η δύναμη επαναφοράς F είναι ανάλογη της μετατόπισης (νόμος του Hook). Δηλαδή: $F = -ky$, όπου y είναι η μετατόπιση του ελατηρίου από τη θέση ισορροπίας.

Οι συχνότητες των δονήσεων εξαρτώνται κυρίως από τις μάζες των δονούμενων ατόμων και από την ισχύ του μεταξύ τους δεσμού, ενώ επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από τα γειτονικά τους άτομα. Έτσι η συχνότητα δονήσεως ν μπορεί να υπολογιστεί, κατά προσέγγιση, με βάση την εξίσωση ενός απλού αρμονικού ταλαντωτή:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

Όπου $\pi=3,1416$, κ η σταθερά ισχύος δεσμού και μ η ανηγμένη μάζα

$\mu = \frac{m_1+m_2}{m_1m_2}$, m_1 , m_2 οι μάζες των ατόμων που συμμετέχουν στο χημικό δεσμό.

Σε συνδυασμό της παραπάνω εξίσωσης με την εξίσωση $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, προκύπτει ότι:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\frac{m_1+m_2}{m_1m_2}}}$$

Τεχνική καταγραφής φασμάτων

Η πιο συχνή και απλή τεχνική που χρησιμοποιείτε για τη καταγραφή του φάσματος υπερύθρου οποιουδήποτε στερεού ανόργανου ή οργανικού είναι η τεχνική των πιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κατά την παρασκευή των πιεσμένων δισκίων, περίπου 1 mg κονιοποιημένου δείγματος αναμειγνύεται με 10 mg KBr, αποξηραμένου και υψηλής καθαρότητας, και συμπιέζεται σε υδραυλική πρέσα με υψηλή πίεση 5 έως 10 τόνων. Έτσι λαμβάνεται ένα δισκίο υψηλής διαπερατότητας, που τοποθετείται σε ειδική υποδοχή στο φασματομέτρο υπερύθρου. Οι λόγοι που χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των δισκίων KBr, είναι: i) το KBr είναι χημικά αδρανές και δεν αντιδρά συνήθως με τις ουσίες του δείγματος, ii) δεν απορροφά στην περιοχή του μέσου υπερύθρου και iii) έχει την ιδιότητα της «ψυχρής ροής», δηλαδή, εάν εφαρμοστεί σε αυτό αρκετή πίεση, αποκτά ιδιότητες διαφανούς ή ημιδιαφανούς υλικού όπως η ύαλος [81].

Περιοχές απορρόφησης IR

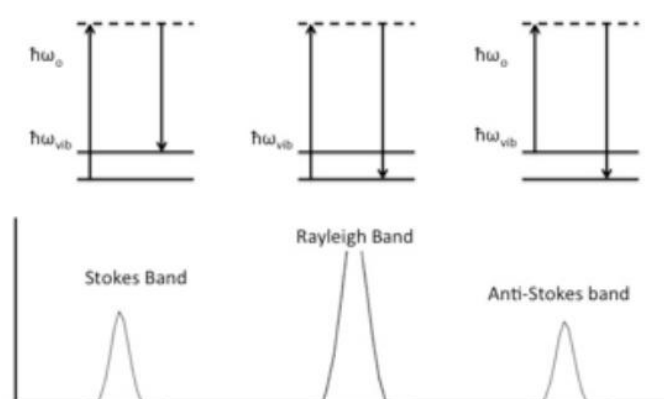
Ένα φάσμα IR κατά την ερμηνεία του μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις περιοχές. Οι περιοχές αυτές είναι οι εξής:

- 4000-2500 cm^{-1} : Αφορά την απορρόφηση απλών δεσμών που σχηματίζονται από το υδρογόνο και άλλα στοιχεία, όπως O-H, N-H, C-H.
- 2500-2000 cm^{-1} : Αφορά την απορρόφηση τριπλών δεσμών, όπως $C \equiv C$ & $C \equiv N$.
- 2000-1500 cm^{-1} : Αφορά την απορρόφηση διπλών δεσμών, όπως $C = C$ & $C = O$.
- 1500-400 cm^{-1} : Αυτή η περιοχή συχνά αποτελείται από πολλές διαφορετικές, περίπλοκες ζώνες, που ονομάζονται περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων. Σπάνια χρησιμοποιείται για την αναγνώριση συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων.

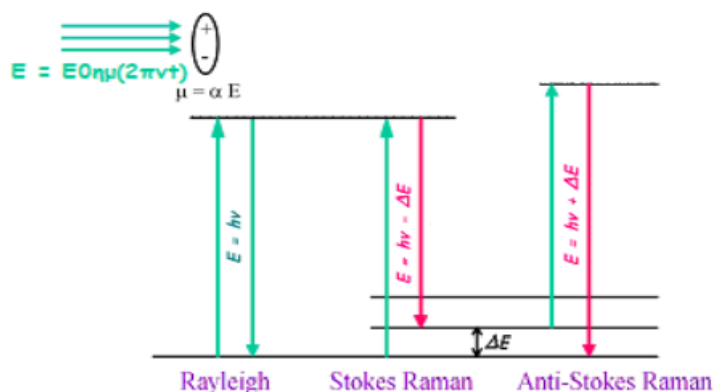
Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman είναι από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές, που προσφέρουν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. Στηρίζεται όπως όλες οι φασματοσκοπίες, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και πιο συγκεκριμένα στο φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας από την ύλη.

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται μια ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή όταν περάσει μέσα από το δείγμα υπόκειται εκτός των άλλων, απορρόφηση, ανάκλαση κτλ, και σε δύο είδη σκέδασης, τη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Raman. Η ενέργεια που σκεδάζεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας (σκέδαση Raman). Η σκέδαση Raman, που πρώτη φορά παρατηρήθηκε από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman το 1928, διακρίνεται στη σκέδαση Stokes και τη σκέδαση anti-Stokes. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Το μήκος κύματος της σκέδασης Rayleigh είναι ακριβώς αυτό της πηγής και επομένως είναι σημαντικά πιο ισχυρή από τα άλλα δύο είδη.



Εικόνα Α.6: Σύγκριση έντασης σκέδασης Rayleigh με σκεδάσεων Raman



Εικόνα Α.7: Προέλευση σκέδασης Rayleigh και σκεδάσεων Raman

Από κβαντομηχανική άποψη, όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας ν και ενέργειας $h\nu$ (h είναι σταθερά Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης αυτά διεγείρονται σε ενεργειακές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας από την αρχική τους κατά $h\nu$. Κατά την αποδιέγερση τους, αν συμβεί να επανέλθουν στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ενέργεια $h\nu$ (ίδια με την ενέργεια της πηγής), οι συγκρούσεις μεταξύ φωτονίου και μορίων χαρακτηρίζονται ως ελαστικές (χωρίς απώλεια ενέργειας) και πρόκειται για τη σκέδαση Rayleigh. Σε αντίθετη περίπτωση που οι συγκρούσεις χαρακτηρίζονται ανελαστικές πρόκειται για τη σκέδαση Raman. Αν τα μόρια αρχικά βρίσκονταν στη θεμελιώδη κατάσταση και επιστρέψουν στην πρώτη διεγερμένη εκπέμποντας ενέργεια $h\nu - \Delta E$ είναι σκέδαση Stokes, ενώ αν βρίσκονταν σε κάποια διεγερμένη κατάσταση και επιστρέψουν σε μια χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση από την αρχική τους εκπέμποντας ενέργεια $h\nu + \Delta E$ είναι σκέδαση anti-Stokes. Στη δεύτερη περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η διαφορά ενέργειας, ΔE , μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου δίπολου, μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί και δίνεται από τον τύπο: $\mu = \alpha E$, όπου α είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης (polarizability) του μορίου ή πολωσιμότητα. Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου)

ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση: $E = E_0 \sin 2\pi\nu t$, το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν : $\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu t$.

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση σκέδασης Rayleigh. Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση. Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας.

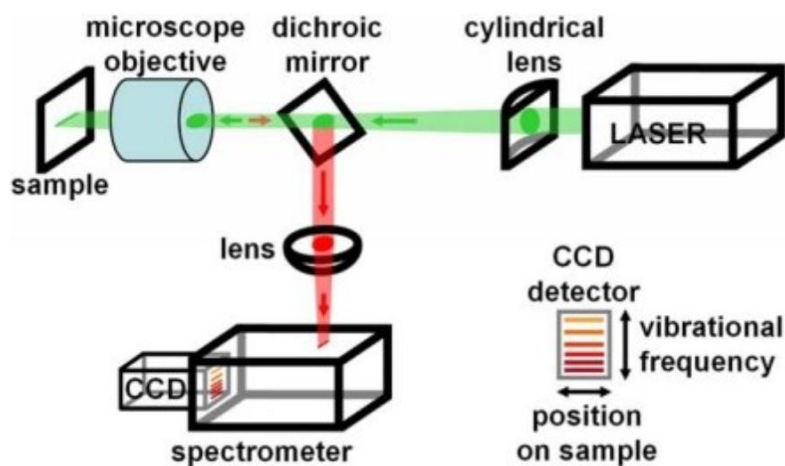
Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το O_2 , το H_2 κλπ, που δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, εξετάζονται με φασματοσκοπία Raman γιατί παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

Τεχνική καταγραφής φασμάτων

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται πηγές ακτίνων λέιζερ που δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό τμήμα και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Οι ακτίνες λέιζερ, λειτουργούν σε χαμηλές συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος, έτσι με τον τρόπο αυτό η σκέδαση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί να γίνει μελέτη του φάσματος Raman μέχρι και την περιοχή των 20cm^{-1} (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR).

Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης. Η ακτινοβολία, ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν [81].



Εικόνα Α.8: Διαγραμματική παρουσίαση της διαμόρφωσης των συσκευών στο φασματοφωτόμετρο Raman

Παράρτημα Β

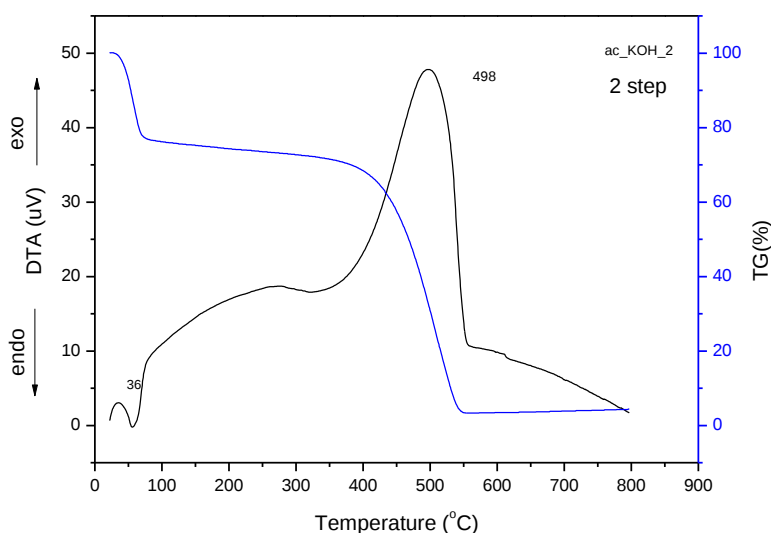
Πίνακας Β.1: Επιπλέον δείγματα στα οποία δεν έγιναν οι αναλύσεις λόγω της χαμηλής απόδοσης στερεού προϊόντος

Όνομα	Αναλογία	Φούρνος	Στάδια	Reflux	Βαθμοί (°C)	Ισχύς (Watt)	Προϊόν
ac_ZnCl_mw_6	1:1	Μικροκύματα	1	Όχι	700	Max	Άνθρακας
ac_ZnCl_mw_7	2:1	Μικροκύματα	1	Όχι	700	Max	Άνθρακας
ac_ZnCl_mw_8	1:1	Μικροκύματα	2	Όχι	700	Max	Άνθρακας
ac_ZnCl_mw_9	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	700	Max	Άνθρακας
ac_ZnCl_mw_10	2:1	Μικροκύματα	1	Ναι	650	300-600	Άνθρακας
ac_ZnCl_mw_11	1:1	Μικροκύματα	2	Όχι	500	Max	Στάχτη
ac_KOH_6	1:1 (μορφή σούπας, aloe+gel)	Σωληνωτός	1	Όχι	800	Max	Στάχτη

Παράρτημα Γ

- Συμβατική πυρόλυση

Στα διαγράμματα DTA/TG (%) του ac_KOH_2 (εικόνα Γ.1), που είναι το υλικό που παρασκευάστηκε με δύο στάδια θέρμανσης, η εξώθερμη κορυφή της καύσης του άνθρακα εμφανίζεται στους 498 °C, περίπου στην ίδια θερμοκρασία με το διάγραμμα του ac_KOH_1.



Εικόνα Γ.1 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_2

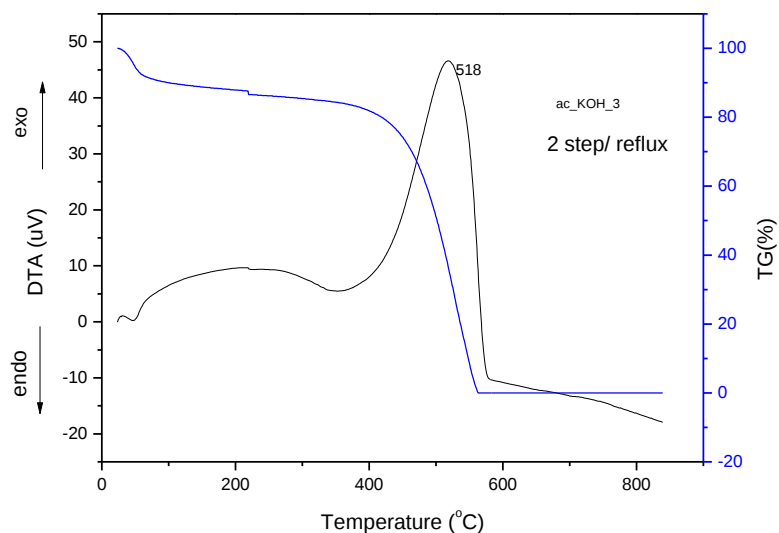
Πίνακας Γ.1: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_2

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-75	365-560	560-800
Απώλεια μάζας (%)	22,8	67,6	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-

Στο υλικό ac_KOH_3 (εικόνα Γ.2), όπου το KOH προστέθηκε στην βιομάζα με την διαδικασία του reflux, παρατηρείται ότι η εξώθερμη κορυφή της καύσης του άνθρακα εμφανίζεται σε ~ 20 °C υψηλότερη θερμοκρασία, στους 518 °C.

Στο διάγραμμα DTA του υλικού ac_KOH_4 (εικόνα Γ.3), που αφορά το υλικό που προήλθε από τα φύλλα της αλόης μαζί με τζελ, εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές στους 300 °C και στους 524 °C, που αντιστοιχούν στην καύση δύο μορφών άνθρακα που πιθανόν σχηματίστηκαν από το τζελ, η πρώτη, και από τα φύλλα η δεύτερη. Η λιγότερο γραφιτική δομή καίγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την πιο γραφιτική.

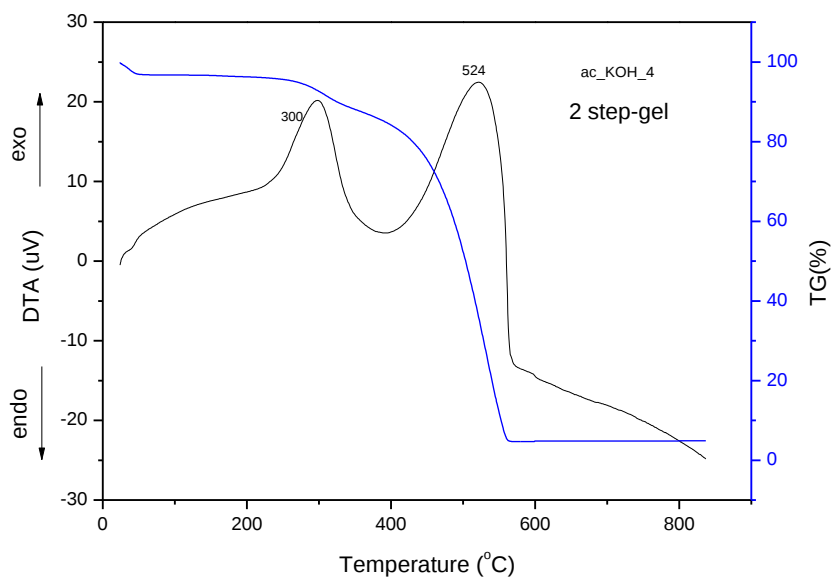
Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το διάγραμμα DTA του ac_ZnCl_1 (εικόνα Γ.4), με τις δύο εξώθερμες κορυφές να εμφανίζονται 291 °C και στους 519°C.



Εικόνα Γ.2 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_3

Πίνακας Γ.2: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_3

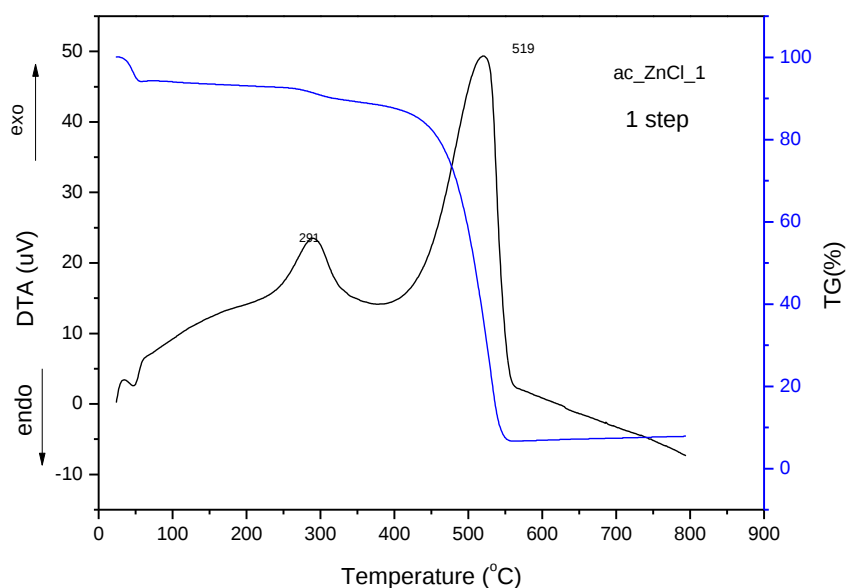
	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-137	343-578	578-800
Απώλεια μάζας (%)	11	84,5	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-



Εικόνα Γ.3 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_KOH_4

Πίνακας Γ.3: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_KOH_4

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III	Περιοχή IV
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-55	250-350	390-575	575-800
Απώλεια μάζας (%)	3,17	7,54	80,47	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	Καύση άνθρακα	-



Εικόνα Γ.4 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_1

Πίνακας Γ.4: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_1

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III	Περιοχή IV
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-60	250-330	390-560	560-800
Απώλεια μάζας (%)	5,8	2,9	81,3	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	Καύση άνθρακα	-

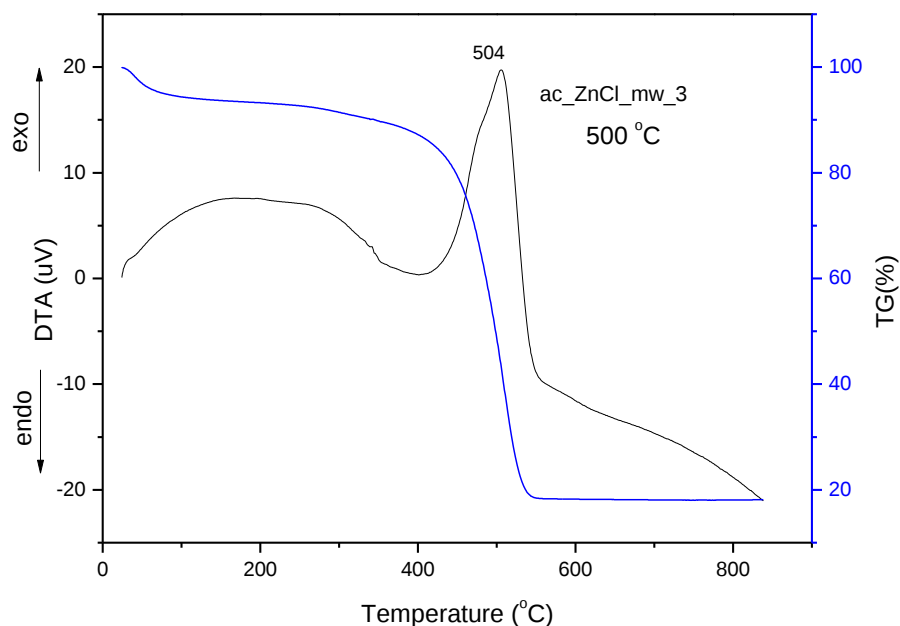
- Πυρόλυση με μικροκύματα

Στο διάγραμμα DTA του υλικού ac_ZnCl_mw_3 (εικόνα Γ.5) εμφανίζεται μια εξώθερμη κορυφή στους 504°C, η οποία οφείλεται στην καύση του άνθρακα που έχει σχηματιστεί.

Στο διάγραμμα DTA του υλικού ac_ZnCl_mw_4 (εικόνα Γ.6), η εξώθερμη κορυφή της καύσης του άνθρακα, εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, στους

544°C. Το υλικό αυτό πυρολύθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα προηγούμενα τρία υλικά, στους 600 °C και συνεπώς ο άνθρακας που σχηματίστηκε σε αυτή τη περίπτωση θα είναι περισσότερο γραφитικός.

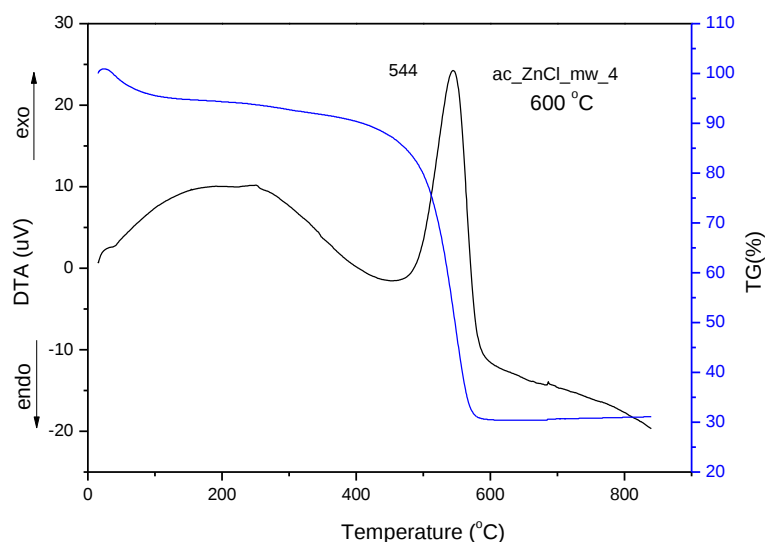
Στο διάγραμμα DTA του υλικού ac_ZnCl_mw_5 (εικόνα Γ.7), που παρασκευάστηκε στους 400 °C αλλά διαφέρει από το ac_ZnCl_mw_2 στο ότι δεν έχει υποστεί reflux για την προσθήκη του ZnCl₂, η εξώθερμη κορυφή της καύσης του άνθρακα, εμφανίζεται σε περίπου ίδια θερμοκρασία με το ac_ZnCl_mw_2.



Εικόνα Γ.5 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος ac_ZnCl_mw_3

Πίνακας Γ.5: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_3

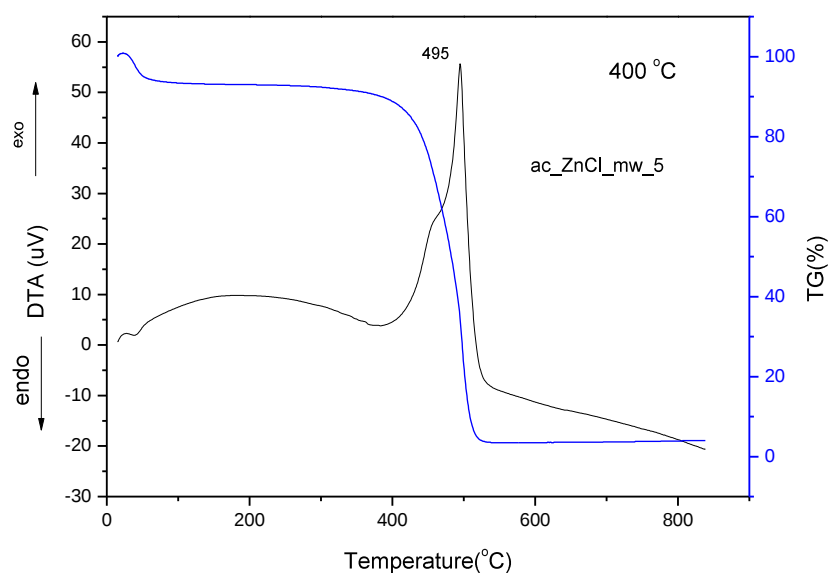
	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-120	370-570	570-800
Απώλεια μάζας (%)	5,98	70,73	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-



Εικόνα Γ.6 : Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος *ac_ZnCl_mw_4*

Πίνακας Γ.6: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος *ac_ZnCl_mw_4*

	Περιοχή Ι	Περιοχή ΙΙ	Περιοχή ΙΙΙ
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-125	327-618	618-800
Απώλεια μάζας (%)	5	61,8	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-



Εικόνα Γ.7: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DTA/TG(%) του δείγματος *ac_ZnCl_mw_5*

Πίνακας Γ.7: Ανάλυση διαγραμμάτων DTA/TG του δείγματος ac_ZnCl_mw_5

	Περιοχή I	Περιοχή II	Περιοχή III
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	0-90	340-560	560-800
Απώλεια μάζας (%)	6,5	88,1	0
Αιτία	Αφυδάτωση	Καύση άνθρακα	-

