



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ  
ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ  
ΑΠΟ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

**ΚΥΡΙΑΚΗ ΜΠΑΝΑΣΙΟΥ**

**Επιβλέπων: ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ**

**Άρτα, Ιανουάριος, 2023**

**APPLICATION OF ADSORPTIVE MATERIALS DERIVED FROM  
LEAVES FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM  
(WASTE) WATER**

**Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή**

Άρτα, 20/01/23

**ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ**

1. Επιβλέπων καθηγητής  
ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ,
2. Μέλος επιτροπής  
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΠΕΖΑ
3. Μέλος επιτροπής  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΤΑΚΙΟΥΤΑΣ

© Μπανάσιου, Κυριακή, 2023.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

## Δήλωση μη λογοκλοπής

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

Μπανάσιου Κυριακή

Υπογραφή



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας αυτής, τον επίκουρο καθηγητή κύριο Αναστόπουλο Ιωάννη για το ευχάριστο κλίμα που είχαν οι συζητήσεις μας, την πολύτιμη βοήθεια, την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια της διεκπεραίωσης της εργασίας καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στους καθηγητές μου, που από την αρχή μέχρι και το τέλος των σπουδών μου προσπάθησαν να μεταλαμπαδεύσουν όλη τους τη γνώση.

Ευχαριστώ τους καλούς μου φίλους για τη βοήθειά και την αμέριστη υποστήριξή τους.

Ευχαριστώ τα αδέρφια μου που με το χιούμορ και τις πλάκες τους έδωσαν μια ευχάριστη νότα στη συγγραφή της πτυχιακής μου.

Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ στους γονείς μου Αχιλλέα και Βαΐα για όλα όσα μου έχουν προσφέρει και που χάρη σε αυτούς πραγματοποιήθηκε η προπτυχιακή μου εργασία.

Σας ευχαριστώ και σας χρωστάω πολλά.

Στη γιαγιά και τον παππού μου,

που έφυγαν νωρίς...

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το νερό αναμφισβήτητα είναι το πολυτιμότερο αγαθό του πλανήτη, αφού αποτελεί συστατικό όλων των οργανισμών. Ωστόσο, η ρύπανση των υδάτων έχει δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η εύρεση και εφαρμογή καινοτόμων, αποδοτικών και χαμηλού κόστους τεχνολογιών για τον καθαρισμό των νερών. Τα βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, χαλκός κ.α) μπορούν να θέσουν την ανθρώπινη υγεία σε κίνδυνο όταν υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ανάμεσα στις μεθόδους απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από το νερό, η προσρόφηση θεωρείται αποτελεσματικότερη, απλή, φθηνή και οικονομική μέθοδος. Μεταξύ των παραδοσιακών προσροφητικών υλικών (ενεργοί άνθρακες, η τύρφη, ο λιγνίτης, ο ζεόλιθος κ.α) η δημιουργία προσροφητικών υλικών από φύλλα παρουσιάζει ενδιαφέρον. Στο πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας οι έρευνες έχουν στραφεί σε προσροφητές από γεωργικά υπολείμματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση φύλλων για απορρύπανση των υδάτων. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η χρήση φύλλων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά και απόβλητα. Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση βρέθηκε ότι α) το pH του διαλύματος, β) η δόση προσροφητή, γ) ο χρόνος επαφής κ.α. είναι σημαντικοί. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφηκαν καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir και το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης. Η μέγιστη προσρόφηση κυμάνθηκε από 1,490 (απομάκρυνση  $Pb^{2+}$  σε φύλλο τσουκνίδας) έως 142,85 (απομάκρυνση  $Cr^{3+}$  σε φύλλο αλόης) mg/g. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η παρασκευή και η εφαρμογή προσροφητικών υλικών από φύλλα μπορούν ικανοποιητικά να απορρυπαίνουν νερά και απόβλητα επιβαρυσμένα με βαρέα μέταλλα.

**Λέξεις-κλειδιά:** Νερό, Βαρέα Μέταλλα, Διαχείριση Αποβλήτων, Προσρόφηση, Ισόθερμες, Μελέτη Κινητικής.



## ABSTRACT

Water is undoubtedly the most precious commodity on the planet, as it is a component of all organisms. However, water pollution has created serious problems for both the environment and human health. For this reason, it is necessary to find and apply innovative, efficient and low-cost technologies for water purification. Heavy metals (lead, mercury, copper, etc.) can pose a risk to human health when present in high concentrations. Among the methods of removing heavy metals from water, adsorption is considered the most effective, simple, cheap and economical method. Among the traditional adsorbent materials (activated carbons, peat, lignite, zeolite, etc.) the creation of adsorbent materials from leaves is of interest. In the context of the Circular Economy, research has turned to adsorbents from agricultural residues. Of particular interest is the use of leaves for water purification. In this study is presented usage of leaves for the removal of heavy metals from (waste) water. Among the factors affecting adsorption, it was found that a) solution pH, b) adsorbent dose, c) contact time, etc. are important. The experimental data were best described by the Langmuir isotherm and the pseudo-second kinetic model. The maximum adsorption ranged from 1.490 ( $\text{Pb}^{2+}$  removal in *Urtica dioica* leaf) to 142.85 ( $\text{Cr}^{3+}$  removal in aloe leaf) mg/g. The results of the study showed that the preparation and application of leaf adsorbents can satisfactorily scavenge water and wastewater contaminated with heavy metals.

**Keywords:** Water, Heavy Metals, Waste Water Treatment, Adsorption, Isotherms, Kinetic Model.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	4
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	9
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ / ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ .....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	11
1. Η σημαντικότητα του νερού .....	12
1.1 Γενικά στοιχεία .....	12
1.2 Χημική δομή.....	12
1.3 Προβλήματα νερού.....	13
1.4 Ρύπανση υδάτων .....	13
1.5 Χρωστικές ουσίες.....	14
1.6 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα.....	15
1.7 Ανεξέλεγκτη απόρριψη αποβλήτων στο νερό.....	15
2. Βαρέα Μέταλλα .....	16
2.1 Γενικά στοιχεία .....	16
2.2 Μόλυβδος (Pb).....	16
2.3 Ψευδάργυρος (Zn).....	17
2.4 Χρόμιο (Cr).....	18
2.5 Κάδμιο (Cd) .....	19
2.6 Κοβάλτιο (Co).....	20
2.7 Χαλκός (Cu).....	21
2.8 Υδράργυρος(Hg) .....	23

3.	Μοντέλα Προσρόφησης .....	25
3.1	Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	25
3.1.1	Μοντέλο Langmuir .....	25
3.1.2	Μοντέλο Freudlich .....	26
3.1.3	Μοντέλο Temkin .....	27
3.1.4	Μοντέλο Dubinin-Radushkevich.....	28
3.2	Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης.....	29
3.2.1	Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης ( Pseudo- First order) .....	29
3.2.2	Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης.....	30
3.2.3	Εξίσωση Elovich.....	30
4.	Μέθοδοι Απορρύπανσης .....	31
4.1	Διαχείριση αποβλήτων (καθαρισμός) .....	32
4.2	Είδη προσροφητικών υλικών .....	35
4.2.1	Ζεόλιθος .....	35
4.2.2	Ενεργός Άνθρακας.....	37
4.2.3	Φλούδες .....	38
4.2.4	Τύρφη .....	39
4.2.5	Λιγνίτης.....	40
4.2.6	Άργιλος και αργιλικά ορυκτά .....	41
4.2.7	Φύκη .....	42
4.2.8	Φύλλα .....	43
5.	Βιβλιογραφικές Ανασκοπήσεις.....	44
5.1	Χρήση φύλλων χουρμαδιάς, ακουάριας, φύλλων από λάχανο, φύλλων <i>Moringa oleifera</i> και φύλλων ινδικής πασχαλιάς για την απομάκρυνση μολύβδου $Pb^{2+}$ .....	45
5.2	Χρήση φύλλων <i>Cochorus olitorius</i> για την απομάκρυνση ψευδαργύρου $Zn^{2+}$ .....	48
5.3	Χρήση φύλλων <i>Urtica dioica</i> για την απομάκρυνση χαλκού $Cu^{2+}$ .....	48
5.4	Χρήση σκόνης φύλλων Αλόης και <i>Ficus auriculata</i> για την απομάκρυνση χρωμίου Cr και Cu...49	49
5.5	Χρήση φύλλων ζαχαροκάλαμου για την απομάκρυνση κοβαλτίου $Co^{2+}$ .....	50

5.6 Χρήση φύλλων λωτού για την απομάκρυνση καδμίου Cd.....	51
5.7 Χρήση σκόνης φύλλων μπαμπού για την απομάκρυνση υδραργύρου Hg <sup>2+</sup> .....	51
6. Συμπεράσματα .....	53
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	55
7.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	55
7.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	iv
7.3 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	vii
7.4 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ .....	xii

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Πίνακας Χρωστικών .....	15
Πίνακας 2 Διαφορές φυσικής- χημικής προσρόφησης .....	34
Πίνακας 3 Ονομασία και χημικός τύπος φυσικών ζεόλιθων [Καπένης, 2013] .....	36
Πίνακας 4 Συγκεντρωτικός πίνακας των υπό μελέτη εργασιών που αναλύονται στην παρούσα πτυχιακή εργασία, και αφορά την προσρόφηση ιόντων μετάλλων από προσροφητικά υλικά που προέρχονται από φύλλα .....	45
Πίνακας 5 Μέγιστη απομάκρυνση φύλλων μπαμπού σε τιμή pH=3 .....	52
Πίνακας 6 Μέγιστη απομάκρυνση φύλλων μπαμπού σε τιμή pH=8 .....	52

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού.....	12
Εικόνα 2. Κερρουσίτης .....	16
Εικόνα 3. Σφαληρίτης από το Baxter Springs, ΗΠΑ.....	17
Εικόνα 4. Χρώμιο .....	18
Εικόνα 5. Κάδμιο .....	19
Εικόνα 6. Κοβάλτιο .....	20
Εικόνα 7. Σκουτερουδίτης με μετάλλευμα κοβαλτίου .....	21
Εικόνα 8. Χαλκός από τη χερσόνησο Keweenaw, ΗΠΑ.....	22
Εικόνα 9. Χάλκινα ηλεκτρικά καλώδια .....	23
Εικόνα 10. Υγρός υδράργυρος .....	23
Εικόνα 11. Τετράεδρο του Κλινοπιτιλόλιθου .....	36
Εικόνα 12. Μορφές ενεργού άνθρακα .....	37
Εικόνα 13. Τύρφη .....	39
Εικόνα 14. Ισόθερμη Langmuir-Freudlich(Doran P.,2013).....	27

## ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ / ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ

Van der Waals: ονομάζουμε τις ασθενείς ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μεμονωμένων ατόμων και μορίων και αποδίδονται στην τυχαία κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο ή μόριο [Νοέμβριος 2012, Λάλια-Καντούρη Μ., Παπαστεφάνου Σ.].

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σημερινή εποχή αναφερόμενοι στην έννοια του περιβάλλοντος μας έρχεται στο νου μια πολυμορφική διάσταση της έννοιας αυτής. Πιο συγκεκριμένα, περιβάλλον ονομάζουμε το σύνολο όλων των παραγόντων που αλληλοεπιδρώντας μεταξύ τους επηρεάζουν τη ζωή του ανθρώπου, την εξέλιξη της κοινωνίας και γενικότερα την ισορροπία ανάμεσα στα οικοσυστήματα. Το περιβάλλον αποτελείται από το έδαφος, το υπέδαφος, όλων των ειδών νερά, τις λίμνες, τα ποτάμια, τον αέρα, τη χλωρίδα και την πανίδα καθώς και όλες τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το νερό από την άλλη αποτελεί σημαντική προϋπόθεση του φαινομένου της ζωής. Το καθαρό νερό θεωρείται κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη της οικονομίας, της εξέλιξης της ζωής, της ύπαρξης γεωργίας και γενικά είναι παράγοντας ζωτικής σημασίας για όλους τους οργανισμούς. Ωστόσο, το νερό αντιμετωπίζει σοβαρά προβλήματα λόγω της κλιματικής αλλαγής, της ανεξέλεγκτης απόρριψης αστικών αποβλήτων, φυτοφαρμάκων, βιομηχανικών χημικών και βαρέων μετάλλων. Η ρύπανση του νερού είναι εξαιρετικής σημασίας τόσο όσο αφορά το νερό ύδρευσης όσο και το νερό άρδευσης. Στο εδαφικό περιβάλλον, οι ρύποι είτε εκπλένονται είτε μπορούν να περάσουν μέσω της τροφικής αλυσίδας στα φυτά. Επομένως, μπορούν μελλοντικά να περάσουν στον άνθρωπο και στα ζώα δημιουργώντας μακροπρόθεσμα θέματα [Κουιμτζής-Φυτιανού-Σαμαρά,1998]. Συνεπώς, τα ρυπασμένα νερά που χρησιμοποιούνται για την άρδευση υποβαθμίζουν τόσο την ποιότητα του εδάφους όσο και του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα, προκαλώντας εν γένει τοξικότητα στους ζωντανούς οργανισμούς.



# 1. Η σημαντικότητα του νερού

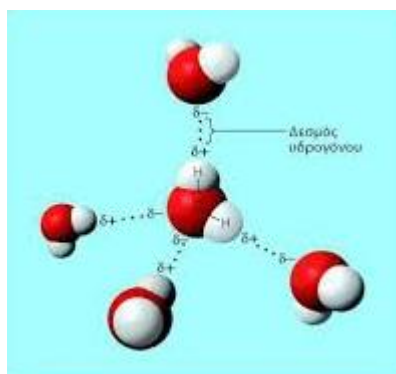
## 1.1 Γενικά στοιχεία

Αν και θεωρείται συνηθισμένο το νερό είναι το πιο αξιοσημείωτο αγαθό. Τα 2/3 του οργανισμού μας αποτελούνται από αυτό και είναι αναγκαίο για να επιβιώσουμε. Αποτελεί βασικό παράγοντα για τη ζωή και την ανάπτυξη. Παρόλα αυτά λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, οι οποίες δρουν καταλυτικά στην ποιότητα του νερού με το να το αλλοιώνουν και να το ρυπαίνουν, δημιούργησε προβλήματα ανεπάρκειας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό καταλαμβάνει το θαλασσινό νερό με ποσοστό 97,39%, ακολουθεί το γλυκό νερό με 2,6% και το υπόλοιπο ποσοστό κατανέμεται σε λίμνες, ποταμούς υπόγεια νερά, πάγους και υδρατμοί [Μοβσεσιάν Ν., 2017].

## 1.2 Χημική δομή

Το μόριο του νερού αποτελείται από ένα άτομο οξυγόνου και δύο άτομα υδρογόνου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Έχει μοριακό τύπο,  $H_2O$ . Τα μόρια του νερού είναι πολύ πολικά, έτσι συχνά έχουν την τάση να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του αρνητικού πόλου του μορίου του οξυγόνου και του θετικού πόλου του υδρογόνου. Χάρη στους δεσμούς υδρογόνου, το νερό παραμένει σε υγρή μορφή [Τομέας Ζωολογίας, Τμήμα Βιολογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ.].



Εικόνα 1 Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού

### 1.3 Προβλήματα νερού

Τα αποθέματα του πόσιμου νερού εξαντλούνται με τέτοιους ρυθμούς μέχρι εξαφανίσεως, με αποτέλεσμα η ανθρωπότητα να πεθαίνει από δίψα. Πέραν της εξαντλήσεως, ένα σοβαρότατο πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η μόλυνση του νερού, κυρίως σε χώρες της Ασίας και Αφρικής που στερούνται το πιο βασικό αγαθό. Στην Αιθιοπία, σχεδόν το 60% του πληθυσμού στερείται πόσιμο νερό και μεγάλο ποσοστό από αυτούς πίνουν νερό από μολυσμένες πηγές, όπως λίμνες και πηγαδάκια. Στο Πακιστάν, μόνο το 17% των φτωχών έχουν πρόσβαση στο πλύσιμο χεριών με σαπούνι και πόσιμο νερό [Fortune Greece-Αυτές είναι οι δέκα χώρες χωρίς καθαρό νερό, 2021].

### 1.4 Ρύπανση υδάτων

Σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και το άρθρο 2, αναφέρουμε τον όρο ρύπανση ως την συνέπεια ανθρωπίνων δραστηριοτήτων άμεση ή έμμεση εισαγωγής στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή για την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από τα υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στην φθορά υλικής ιδιοκτησίας ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Με τον όρο ρύπανση υδάτων, εννοούμε τη μεταβολή (φυσική-βιολογική-χημική) χαρακτηριστικών του νερού που μπορεί να αποβεί άμεσα ή έμμεσα ζημιογόνος για τον άνθρωπο και τους υπόλοιπους οργανισμούς του περιβάλλοντος. Φυσικά για την ρύπανση των υδάτων δεν ευθύνεται κάποιος άλλος, πέραν του ίδιου του ανθρώπου. Συγκεκριμένα, ρύπανση προκαλείται στα νερά από αγροτικές δραστηριότητες, όπως η χρήση φυτοφαρμάκων. Αυτά καταφέρνουν να ρυπαίνουν ύστερα από αποστράγγιση υδάτων, λόγω επιφανειακής απορροής ή επικοινωνίας με υπόγεια ύδατα. Παράλληλα, τεράστιες ποσότητες τοξικών ουσιών, όπως τα πετρελαιοειδή διασπείρονται στα ύδατα με αποτέλεσμα, να βλάπτουν υδρόβιους οργανισμούς. Ακόμη, τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών που χρησιμοποιούν ή παράγουν, συμβάλουν στην εμφάνιση τοξικότητας, συνεπώς και ρύπανσης [Σδράλης Β.,2009].

Οι ρύποι κατηγοριοποιούνται σε 2 κατηγορίες:

1. Ανόργανοι Ρύποι

- Βαρέα μέταλλα : (Hg, Pd, Cd, Cu )

2. Οργανικού Ρύποι

Οι ανόργανοι ρύποι εισάγονται στα νερά με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται τα βαρέα μέταλλα. Τα μέταλλα δεν βιοδιασπώνται και έχουν την ικανότητα, να παγιδεύονται στα υδάτινα συστήματα αποτελώντας σοβαρό κίνδυνο, τόσο για τους υδρόβιους οργανισμούς όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Κάποια από αυτά επιδρούν θετικά στους οργανισμούς καθώς είναι απαραίτητα για φυσιολογικές διεργασίες (Fe, Ni, Cu, Mn). Παρόλα αυτά, υπάρχουν και εκείνα (Hg, Pb, Cd) που προκαλούν τοξικότητες ακόμη και αν βρεθούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Οι οργανικοί ρύποι, εισάγονται στο περιβάλλον μέσω φυσικών και ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις σε αυτό. Σε αυτήν την κατηγορία, κατατάσσονται τα φυτοφάρμακα (οργανοχλωριομένα παρασιτοκτόνα, οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα κ.α.), καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη) και οι χρωστικές [Ρέστα Γ.,2020].

### 1.5 Χρωστικές ουσίες

Χρωστικές ονομάζουμε τις ουσίες που απορροφώντας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος το φως εμφανίζουν συγκεκριμένο χρώμα. Διαυγές χρωστικές λέμε τις ουσίες που εξασθενίζουν ή αλλοιώνουν με την πάροδο του χρόνου είτε με την να παρατεταμένη έκθεση στο φως. Η ταξινόμηση των χρωστικών με βάση την προέλευσή τους χωρίζεται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις φυσικές και τις τεχνητές. Οι φυσικές χρωστικές κατηγοριοποιούνται περαιτέρω στις ανόργανες και στις οργανικές. Οι οργανικές χρωστικές μπορεί να έχουν φυτική ή ζωική προέλευση. Οι ανόργανες χρωστικές μπορούν ή όχι να βασίζονται σε μέταλλα [Anne Marie Helmenstine].

<b>Μεταλλικές Ανόργανες Χρωστικές</b>	
χρωστικές καδμίου	κίτρινο κάδμιο
χρωστικές κοβαλτίου	μπλε κοβαλτίου
χρωστικές χαλκού	αζουρίτης
χρώματα χρωμίου	κίτρινο και πράσινο χρώμιο
<b>Άλλες Ανόργανες Χρωστικές</b>	
χρωστικές άνθρακα	μαύρο άνθρακα
πήλινες γη	οξειδία σιδήρου
χρωστικές ultramarine (lapis lazuli)	ultramarine
<b>Οργανικές Χρωστικές</b>	
Βιολογικής προέλευσης	μωβ Tyrian
Μη Βιολογικής προέλευσης	ματζέντα

Πίνακας 1 Πίνακας Χρωστικών

## 1.6 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα

Προϊόντα που αποτελούνται από ή περιέχουν δραστικές ουσίες και προορίζονται να προστατεύουν φυτά ή φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση των οργανισμών αυτών, να επηρεάζουν τις φυσιολογικές διεργασίες των φυτών, να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, να καταστρέφουν ανεπιθύμητα φυτά ή μέρη φυτών ή να επιβραδύνουν ή να προλαμβάνουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυτών [Ζιώγας Β.Ν., Μαρκόγλου Α.Ν. , 2017- Ειδική έκθεση του ΕΕΣ, 2020].

## 1.7 Ανεξέλεγκτη απόρριψη αποβλήτων στο νερό

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής, η αστικοποίηση και η υπερκατανάλωση οδήγησαν στην σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Ο όγκος των απορριμμάτων μεγάλος, γι αυτό και κρίνεται αναγκαία, η διαχείρισή τους, διότι πέραν της υποβάθμισης του περιβάλλοντος που αυτό συνεπάγεται και τη ρύπανση των υδάτων, η μη διαχείριση των αποβλήτων εμποδίζει και την ανάκτηση πολύτιμων υλικών [Μποσδογιάννη Α. –Παπαθανασόγλου Α. ,2021].

## 2. Βαρέα Μέταλλα

### 2.1 Γενικά στοιχεία

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται σε οποιοδήποτε χημικό στοιχείο με υψηλή πυκνότητα, το οποίο έχει τοξικές ιδιότητες. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως είναι ο ψευδάργυρος θεωρούνται απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στα υδατικά συστήματα και συνεπώς στον ανθρώπινο οργανισμό είτε από βιομηχανικά απόβλητα είτε από απόβλητα καταναλωτών. [Singh κ.α., 2011].

### 2.2 Μόλυβδος (Pb)

Χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82. Έχει γκριζωπό χρώμα και ανήκει στη δέκατη τέταρτη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι μαλακό και εύκαμπτο μέταλλο και κακός ο αγωγός του ηλεκτρισμού. Έχει χαμηλό σημείο τήξεως έτσι λιώνει εύκολα, και είναι μέταλλο ανθεκτικό στη διάβρωση.



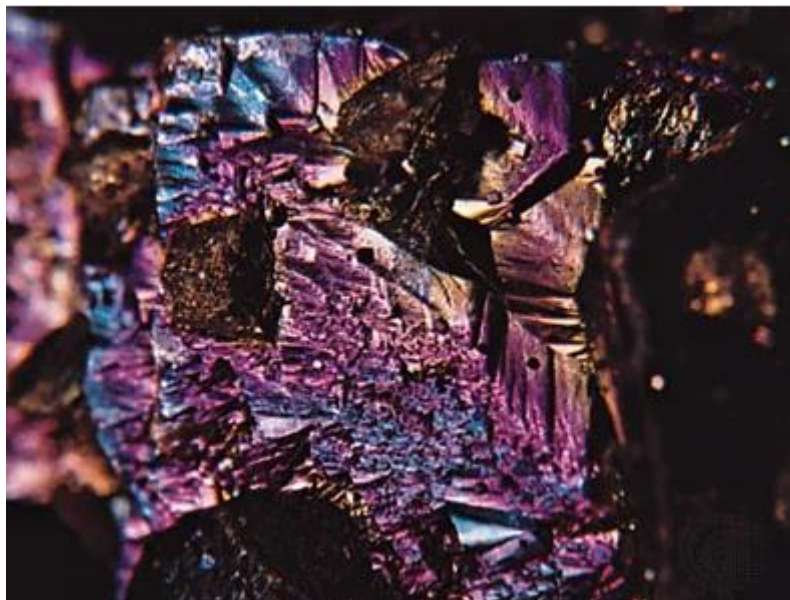
Εικόνα 2. Κερρουσίτης

## Χρήσεις και τοξικότητα

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται ως κάλυμμα σε ηλεκτρικά καλώδια ή ως επένδυση σε σωλήνες λόγω της καλής του αντοχής. Αποτελεί υλικό κατασκευής των μπαταριών και πυρομαχικών. Ταυτόχρονα, σε βαρέα τύπου βιομηχανικά μηχανήματα χρησιμοποιείται για τη μείωση του θορύβου. Πιθανή ανθρώπινη έκθεση του ανθρώπου στο μόλυβδο είναι η εισπνοή, η κατάποση νερού και η επαφή με βαφές. Αυξημένη έκθεση σε αυτόν έχουν οι καπνιστές παθητικοί και μη αφού ο καπνός περιέχει σημαντική ποσότητα από αυτόν. Ο μόλυβδος μαζί με τις ενώσεις που δημιουργεί είναι τοξικός. Τα παιδιά απορροφούν με μεγάλη ευκολία το μόλυβδο σε σχέση με τους ενήλικες. Υψηλές συγκεντρώσεις οδηγούν σε δηλητηριασμό του κεντρικού νευρικού συστήματος, δημιουργώντας προβλήματα όπως εγκεφαλοπάθειες, παράλυση, ανακοπή ακόμη και το θάνατο αν δεν αντιμετωπιστεί εγκαίρως [Δημητριάδης Ε.Α - Κουιμτζής-Σαμαρά, 1998- Mitra, S., κ.α, 2022].

### **2.3 Ψευδάργυρος (Zn)**

Χημικό στοιχείο της δωδέκατης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 30. Έχει γαλαζωπό χρώμα και είναι εύθραυστο στοιχείο σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Τέλος έχει χαμηλό σημείο τήξης και βρασμού.



Εικόνα 3. Σφαληρίτης από το Baxter Springs, ΗΠΑ

## Χρήσεις και τοξικότητα

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον γαλβανισμό σιδήρου και χάλυβα προστατεύοντας τα μέταλλα από τη διάβρωση. Κράματα του ψευδαργύρου αναμιγνυόμενα με χαλκό συνθέτουν τον ορείχαλκο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βαλβίδων νερού και hardware λόγω της μεγαλύτερης αντοχής στη διάβρωση. Ακόμη χρησιμοποιείται για την κατασκευή μπαταριών. Ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τόσο η ανεπάρκεια όσο και ο πληθωρισμός δημιουργεί σημαντικά προβλήματα όπως δερματικές παθήσεις και βλάβη στο πάγκρεας αντίστοιχα [Δημητριάδης Ε.Α- Mitra, S., κ.α, 2022].

## **2.4 Χρόμιο (Cr)**

Χημικό στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24. Έχει χρώμα μεταξύ ασημί και γκρι και είναι ένα μέταλλο με υψηλή αντοχή στη διάβρωση, είναι σκληρό και με υψηλό σημείο τήξης και βρασμού.



**Εικόνα 4. Χρόμιο**

## Χρήσεις και τοξικότητα

Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε κράματα όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας λόγω της μεγάλης του αντοχής στη διάβρωση. Επίσης χρησιμοποιείται ως καταλύτης στη βυρσοδεψία δερμάτων, για την κατασκευή συνθετικών ρουμπινιών λόγω του σμαραγδένιου χρώματος που προσδίδουν άλατα στο γυαλί και το οξείδιο του χρωμίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή μαγνητικής ταινίας. Η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στο χρώμιο πραγματοποιείται μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και της επαφής με το δέρμα. Γενικά τα επίπεδα χρωμίου σε αέρα και νερό είναι χαμηλά, παρόλα αυτά τοξική μπορεί να αποβεί υψηλή ποσότητα εξασθενούς χρωμίου( $\text{Cr}^{6+}$ ) προκαλώντας δερματικά, αναπνευστικά, ανοσοποιητικά προβλήματα καρκίνο του πνεύμονα καθώς και θάνατο. Το τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ) είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία γι'αυτό η έλλειψη και το πλεόνασμα μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα [Baruthio F.,1991- Rafique, M.,κ.α, 2022].

### **2.5 Κάδμιο (Cd)**

Χημικό στοιχείο που ανήκει στη δωδέκατη ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48. Έχει ασημί-λευκό χρώμα και κατατάσσεται στα μέταλλα μετάπτωσης. Το κάδμιο έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Επίσης έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης και βρασμού, αυτό σημαίνει ότι λιώνετε εύκολα.



**Εικόνα 5. Κάδμιο**



## Χρήσεις και τοξικότητα

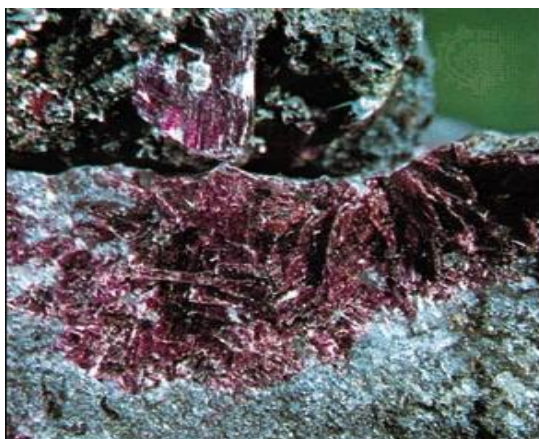
Το κάδμιο έχει μεγάλη συνδυαστικότητα με αρκετά βαρέα μέταλλα δίνοντας κράματα. Συνήθως αυτά χρησιμοποιούνται για συγκόλληση. Επίσης, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ρουλεμάν, λαδομπογιάς, χρωστικών καθώς και σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίας. Είναι ένα πολύ τοξικό μέταλλο και μπορεί να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό με την κατάποση, την εισπνοή ή και από λανθασμένο χειρισμό. Μια σοβαρή ασθένεια που προέρχεται από τη συνεχή έκθεση στο κάδμιο είναι η νόσος itai-itai , προσέβαλε γυναίκες στην Ιαπωνία. Αυτό έχει ως συνέπεια τη νεφρική ανεπάρκεια και τελικά το θάνατο. Ακόμη έχει βρεθεί ότι μπορεί να προκαλέσει καρκίνο καθώς και καρδιακά και ηπατικά προβλήματα [Κουιμτζής-Σαμαρά,1998- Mitra, S., κ.α, 2022 ].

## **2.6 Κοβάλτιο (Co)**

Χημικό στοιχείο της ένατης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 27. Έχει βαθύ μπλε χρώμα και είναι σκληρό και ανθεκτικό μέταλλο στη διάβρωση. Έχει υψηλό σημείο τήξης και βρασμού καθώς και μαγνητικές ιδιότητες.



**Εικόνα 6. Κοβάλτιο**



Εικόνα 7. Σκουτερουδίτης με μέταλλωμα κοβαλτίου

### Χρήσεις και τοξικότητα

Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως χρωστική ουσία. Η μεγαλύτερη ποσότητα κοβαλτίου χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μαγνητικών κραμάτων. Τα κράματα που δημιουργούνται χρησιμοποιούνται στην ιατρική για αντικατάσταση ισχίου ή γόνατος καθώς και στην κατασκευή μπαταριών λίθου που χρησιμοποιούνται σε επαναφορτιζόμενες συσκευές όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Το κοβάλτιο αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την υγεία του ανθρώπου. Σπάνια, ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται σε ραδιενεργό κοβάλτιο, αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση συνεχούς έκθεσης σε ακτινοβολία. Η έκθεση σε υψηλές ποσότητες κοβαλτίου έχει βρεθεί ότι προκαλεί μυοκαρδίτιδες, προβλήματα σε συκώτι και νεφρούς καθώς και τύπους διαφόρων καρκίνων [Διαγνωστική Αθηνών -Look Jen,2015- Mitra, S., κ.α, 2022].

### **2.7 Χαλκός (Cu)**

Χημικό στοιχείο της ενδέκατης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 29. Παρουσιάζει πορτοκαλοκόκκινο χρώμα και είναι ένα μέταλλο μαλακό, εύπλαστο και με υψηλό σημείο τήξης και βρασμού.



Εικόνα 8. Χαλκός από τη χερσόνησο Keweenaw, ΗΠΑ

### Χρήσεις και τοξικότητα

Ο χαλκός συνήθως χρησιμοποιείται για την κατασκευή νομισμάτων. Ενώσεις του χαλκού όπως ο γλωριούχος χαλκός ( $\text{CuCl}_2$ ) χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό ζωοτροφών και ως χρωστική στο γυαλί και τα κεραμικά. Μια άλλη ένωση που σχηματίζει ο χαλκός είναι ο ανθρακικός που χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία. Μία από τις πιο γνωστές ενώσεις του χαλκού είναι ο θειικός χαλκός ( $\text{CuSO}_4$ ) γνωστός και ως μπλε βιτριόλι. Ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται και ως γεωργικό φάρμακο εναντίον μυκήτων και βακτηρίων. Η πιο επικίνδυνη μορφή του χαλκού είναι ο δισθενής ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Χρόνια έκθεση στο χαλκό μπορεί να δημιουργήσει ψυχιατρικές διαταραχές, κατάθλιψη καθώς και εμφράγματα του μυοκαρδίου. Όλα αυτά είναι γνωστά ως νόσος Wilson , η οποία αν δεν αντιμετωπισθεί εγκαίρως μπορεί να αποβεί μοιραία [Δημητριάδης Ε.Α- Rafique, Μ.,κ.α, 2022 ].



Εικόνα 9. Χάλκινα ηλεκτρικά καλώδια

## 2.8 Υδράργυρος(Hg)

Χημικό στοιχείο της δωδέκατης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 80. Παρουσιάζει ασημί χρώμα και είναι το μοναδικό μέταλλο που είναι υγρό στους 25°C. Παγώνει στους -38,83°C (σημείο τήξης) και βράζει 356, 62°C (σημείο βρασμού).



Εικόνα 10. Υγρός υδράργυρος

## Χρήσεις και τοξικότητα

Ο υδράργυρος παλαιότερα χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή υδροξειδίου του νατρίου και του χλωρίου (NaOH & NaCl). Στη σημερινή εποχή βρίσκει εφαρμογή στην χημική βιομηχανία για την κατασκευή καταλυτών. Ο υδράργυρος απαντάται σε 3 μορφές:

- i. Στοιχειακός
- ii. Ανόργανος
- iii. Οργανικός

Και οι 3 μορφές είναι επικίνδυνες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται σε αυτόν είτε μέσω της εισπνοής μολυσμένου αέρα, είτε μέσω της κατάποσης τροφίμων με περίσσεια υδραργύρου. Η πιο τοξική μορφή είναι ο οργανικός υδράργυρος ο οποίος σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε αναισθησία των άκρων, τύφλωση, κώφωση κ.α [Κουιμτζής-Σαμαρά,1998- Mitra, S., κ.α, 2022].

### 3 Μοντέλα Προσρόφησης

#### 3.1 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης μας δείχνουν την ποσοτική σχέση που περιγράφει την αλληλεπίδραση προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και της προσροφημένης συγκέντρωσης. Ονομάζεται ισόθερμη γιατί πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ευρέως γνωστές και εφαρμόσιμες αποτελούν η εξίσωση Langmuir και Freundlich. Παρόλα αυτά σε αυτή την πτυχιακή εργασία θα αναφερθούμε και στην εξίσωση Temkin καθώς και στην εξίσωση Dubinin-Radushkevich.

##### 3.1.1 Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμη του **Langmuir** 1918 στη μη γραμμική και γραμμική μορφή της φαίνεται παρακάτω όπου:

- $Q_e = Q_{max} \frac{k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$
- $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot Q_{max}}$

$Q_e$ : ποσότητα ουσίας που έχει προσροφηθεί από το προσροφητικό υλικό, σε κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένο σε mg/g

$C_e$ : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας και εκφράζεται σε mg/L

$Q_{max}$ : όρος που σχετίζεται με τη μέγιστη προσρόφηση σε mg/g

$K_L$ : συντελεστής που σχετίζεται με τη συγγένεια

Το μοντέλο Langmuir προϋποθέτει μονοστοιβαδική ρόφηση, θεωρώντας πως τα ενεργά κέντρα που πραγματοποιείται η προσρόφηση έχουν την ίδια συγγένεια με την προσροφούμενη ουσία, ενώ ταυτόχρονα κατανέμονται ομογενώς σε όλη την επιφάνεια του προσροφητή [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

### 3.1.2 Μοντέλο Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich σε αντίθεση με την ισόθερμη Langmuir δεν προϋποθέτει τη δημιουργία μονομοριακού επιπέδου και περιγράφει τη συσχέτιση προσρόφησης σε ετερογενείς επιφάνειες, στις οποίες δεν υπάρχει πάντοτε ενεργειακή ισοδυναμία των κέντρων προσρόφησης [Παπαγεωργίου, Σ., 2008- Αναστόπουλος Ι., 2016].

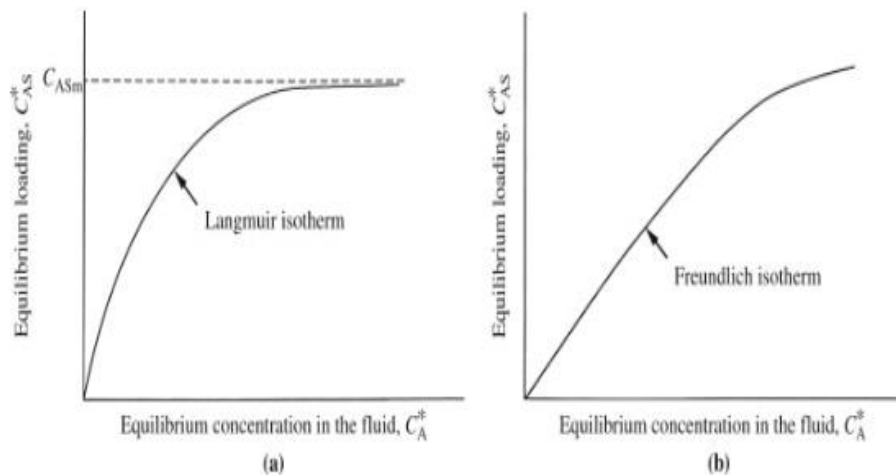
Η ισόθερμη του **Freundlich** (1989) δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις όπου:

- $Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$  (γραμμική μορφή)
- $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$  (μη γραμμική)

$Q_e$ : η προσροφούμενη ποσότητα σε κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg/g

$C_e$ : η συγκέντρωση διαλύματος σε κατάσταση ισορροπίας της εκφρασμένο σε mg/L

$K_f$ :  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$  και  $n$  (αδιάστατος συντελεστής), είναι σταθερές του Freundlich



Εικόνα 11. Ισόθερμη Langmuir-Freudlich (Doran P.,2013)

### 3.1.3 Μοντέλο Temkin

Η ισόθερμη Temkin (Temkin & Pyzhev 1940) λαμβάνει υπόψιν έναν παράγοντα της αλληλεπίδρασης της μεμβράνης (προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας). Το μοντέλο αυτό, υποθέτει ότι η θερμότητα της προσρόφησης (σε συνάρτηση με τη θερμότητα) όλων των μορίων θα μειωνόταν γραμμικά λόγω της αλληλεπίδρασης προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας. Το μοντέλο δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [Dada, A.O κ.α, 2012- Χασκή, Χ. 2018]:

- $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$
- $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$

Όπου:

$q_e$ : η προσροφούμενη ποσότητα σε κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg/g

$C_e$ : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσία εκφρασμένη σε mg/L

$A_T$ : είναι η σταθερά προσρόφησης στην ισορροπία εκφρασμένη σε L/mg



$b_T$ : σταθερά που σχετίζεται με τη θερμότητα προσρόφησης εκφρασμένη σε J/mol

R: παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314J/mol/K)

T: απόλυτη θερμοκρασία (K)

### 3.1.4 Μοντέλο Dubinin-Radushkevich

Η ισόθερμη Dubinin–Radushkevich (1947) χρησιμοποιείται ώστε να υποδείξει τον μηχανισμό προσρόφησης, δηλαδή αν είναι φυσική ή χημική. Μάλιστα οι Dubinin–Radushkevich αναφέρουν πως η καμπύλη της προσρόφησης σχετίζεται με τη δομή προσροφητικού υλικού [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

Η παρακάτω σχέση δίνει την εξίσωση Dubinin–Radushkevich

- $\ln Q = \ln(Q_m) - (\beta \varepsilon^2)$

Όπου:

Q: η προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$Q_m$ : μέγιστο ποσοστό ιόντων που μπορούν να προσροφηθούν ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mol/g)

$\beta$ : συντελεστής συσχετιζόμενος με τη μέση ενέργεια ρόφησης (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)

$\varepsilon$ : δυναμικό Polanyi (kJ/mol/K)

Όπου  $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{ce} \right)$

R: παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314J/mol/K)

T: απόλυτη θερμοκρασία (K)

Η μέση ενέργεια προσρόφησης δίνεται από τη σχέση:

- $E = \left[ \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \right]$

Για τιμές  $E$  μεταξύ 8 και 16 kJ/mol  $f$  η προσρόφηση συντελείται κυρίως με κατιονανταλλαγή ενώ σε τιμές  $E$  μικρότερες από 8 kJ/mol είναι χαρακτηριστικές της φυσικής προσρόφησης.

### 3.2 Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης

Γενικά με τη μελέτη της κινητικής εκτός από τον προσδιορισμό του ρυθμού ρόφησης μπορούν να προκύψουν πληροφορίες σχετικά με τους πιθανούς μηχανισμούς της προσρόφησης [Αναστόπουλος Ι.,2016]. Υπάρχουν διάφορα μοντέλα κινητικής. Αυτά που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι η ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης κινητική καθώς και η εξίσωση Elovich [Φιλίππου Κ.,2020].

#### 3.2.1 Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης ( Pseudo- First order)

Η κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως, γνωστή και ως εξίσωση Lagergren (1898) περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

- $$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Όπου:

$q_e$ : η προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$q_t$ : ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή  $t$  υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$K_1$ : κινητική σταθερά της ψευδο-πρώτης τάξης ((g/ mg min)

$t$ : χρόνος επαφής (min)

### 3.2.2 Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [Ho & McKay, 1999]. Η μορφή της εξίσωσης είναι η εξής:

- $$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Όπου:

$q_e$ : η προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$q_t$ : ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή  $t$  υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$K_2$ : κινητική σταθερά της ψευδο-δεύτερης τάξης (g/ mg min)

$t$ : χρόνος επαφής (min)

### 3.2.3 Εξίσωση Elovich

Περιγράφηκε από τον Zeldowitsch το 1934 και χρησιμοποιείται κυρίως κατά τη χημική προσρόφηση αερίων σε στερεά και σπανιότερα σε υγρά. Η εν λόγω εξίσωση έχει τύπο [Κρητσωτάκης Κ., 2020- Παρχαρίδου, Π. 2020]:

- $$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Όπου:

$q_t$ : ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή  $t$  υλικού εκφρασμένη σε mg/g

$a$ : είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης στα αρχικά στάδια εκφρασμένη σε mg/g min

$\beta$ : σταθερά Elovich που σχετίζεται με την κάλυψη επιφάνειας προσροφητικού και της ενέργειας ενεργοποίησης εκφρασμένη σε g/mg

t: χρόνος επαφής (min)

## 4. Μέθοδοι Απορρύπανσης

Η ανεξέλεγκτη απόρριψη αποβλήτων στο νερό έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη ρύπανση. Ως εκ τούτο κρίνεται απαραίτητη η αξιοποίηση κατάλληλων μεθόδων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υδατικά συστήματα. Από τις πιο γνωστές μεθόδους απορρύπανσης είναι οι εξής:

- i. Χημική κατακρήμνιση
- ii. Διήθηση μέσω μεμβρανών
- iii. Αντίστροφη όσμωση
- iv. Ηλεκτροδιάλυση
- v. Προσρόφηση

## 4.1 Διαχείριση αποβλήτων (καθαρισμός)

- I. Χημική κατακρήμνιση: Ευρέως διαδεδομένη διαδικασία, βρίσκει εφαρμογή στα περισσότερα μέταλλα και ανήκει στις συμβατικές μεθόδους. Αποτελεί φυσική και χημική διεργασία και έχει εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Πρόκειται για διεργασία που μετατρέπει τους ρυπαντές από διαλυτές σε αδιάλυτες μορφές. Χημική κατακρήμνιση πραγματοποιείται ενώσεις του υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ), σε σουλφίδια ( $\text{S}^{2-}$ ) και σε ανθρακικές ενώσεις ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [Μπιτούνης, Ι. Α., 2014].
  
- II. Διήθηση μέσω μεμβρανών: Η χρήση μεμβρανών έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και κυρίως την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Η λειτουργία της διήθησης μεμβρανών είναι οι εξής: Η μεμβράνη εμποδίζει τη διέλευση ορισμένων ουσιών και ταυτόχρονα επιτρέπει την διέλευση άλλων συστατικών. Βάσει του μεγέθους των σωματιδίων υπάρχουν 4 κατηγορίες [Al-Saydeh, S. A. κ.α, 2017-Κόγκος, Π., 2021]
  
- III. Μέθοδος με αντίστροφη ώσμωση (υψηλή συγκέντρωση προς χαμηλή συγκέντρωση)  
  
Ωσμωση: Φαινόμενο, κατά το οποίο μέσω μεμβράνης, έχουμε διέλευση διαλύτη από ένα διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης προς διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης.  
Με την αντίστροφη ώσμωση ασκείται, μεγαλύτερη πίεση της οσμωτικής, με σκοπό ο διαλύτης από μια υψηλή συγκέντρωση να περάσει μέσω μιας μεμβράνης σε χαμηλότερη συγκέντρωση, όταν δεν ασκείται εξωτερική πίεση [Simonič, M. κ.α., 2021].
  
- IV. Ηλεκτροδιάλυση: Ηλεκτροχημική διεργασία διαχωρισμού βασιζόμενη στη μεταφορά ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Βασίζεται δηλαδή στην αρχή ιοντοανταλλαγής με τα ιόντα να κινούνται

κάτω από το ηλεκτρικό δυναμικό, μέσω μεμβράνης [Ταμπάκης, Ι., 2020].

V. Μέθοδος προσρόφησης: Προσρόφηση ονομάζεται η διεργασία διαχωρισμού μειγμάτων, βασιζόμενη στην ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποιες ουσίες, να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους, διάφορα συστατικά του μείγματος. Η ουσία που προσροφάται ονομάζεται προσροφούμενη ουσία ενώ η στερεή φάση πάνω στην οποία συγκεντρώνεται ο ρύπος ονομάζεται προσροφητής. [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

Η διαδικασία της προσρόφησης θεωρείται ιδιαίτερης σημασίας στον τομέα της απορρύπανσης των νερών και αποβλήτων, λόγω του χαμηλού κόστους, της φιλικότητας και της απλότητας προς το περιβάλλον. Η προσρόφηση χωρίζεται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με την αλληλεπίδραση της προσροφούμενης ουσία και του προσροφητή σε φυσική, χημική και ανταλλαγής ιόντων [Ταμπάκης, Ι. , 2020].

i. Φυσική: οφείλεται στην αλληλεπίδραση αδύναμων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων Van der Waals. Τα μόρια που προσροφούνται κινούνται ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια, ενώ το υλικό που προσροφάται μπορεί να δημιουργήσει μονομοριακές στιβάδες που επικάθονται η μία πάνω στην άλλη [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

ii. Χημική: Η χημική απορρόφηση περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση μεταξύ των προσροφητικών ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητικού. Προκαλείται από ισχυρότερες δυνάμεις όπως αυτές που δημιουργούν χημικούς δεσμούς. Η ουσία που προσροφάται πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα και τα μόρια που προσροφούνται δεν κινούνται ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια του [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

iii. Προσρόφηση ανταλλαγής: Χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ μορίων προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας το προσροφητή. Η ιοντοανταλλαγή είναι τον πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της προσροφούμενης ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή λόγω ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο [Παπαγεωργίου, Σ., 2008].

	ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗ
ΤΥΠΟΣ ΔΥΝΑΜΕΩΝ	VAN DER WALS	ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ (Π.Χ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ)
ΡΥΘΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΓΡΗΓΟΡΟΣ	ΑΡΓΟΣ
ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΟΤΗΤΑ	ΠΛΗΡΩΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΗ	ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΗ
ΧΗΜΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΚΑΜΙΑ	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	ΣΕ ΣΧΕΤΚΑ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΜΕΓΑΛΟ ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΣΤΡΩΣΕΩΝ	ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΟ ΣΤΡΩΜΑ	ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΟ ΣΤΡΩΜΑ
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	ΧΑΜΗΛΗ (10-40 KJ mol <sup>-1</sup> )	ΥΨΗΛΗ (20-400 KJ mol <sup>-1</sup> )

Πίνακας 2 Διαφορές φυσικής- χημικής προσρόφησης

## 4.2 Είδη προσροφητικών υλικών

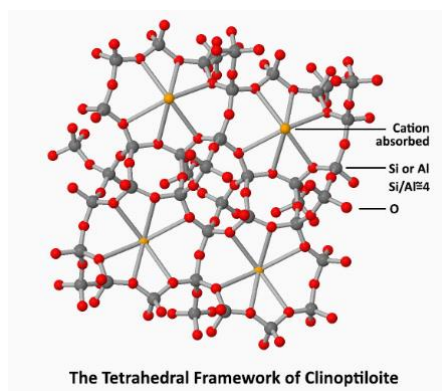
Σε αυτή την ενότητα αναλύονται κάποιες βασικές κατηγορίες ανόργανων και οργανικών προσροφητικών υλικών. Για την επίτευξη της μείωσης της ρύπανσης των εδαφο-υδατικών πόρων έχουν εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία διάφορες ομάδες υλικών (ανόργανων και οργανικών), οι οποίες είναι οι εξής:

- Ζεόλιθος [Ugwu, E. I κ.α, 2022]
- Ενεργός άνθρακας [Jaria, G. κ.α, 2022- Azam, K. κ.α, 2022]
- Φλούδες [Bhatnagar, A. κ.α, 2015]
- Τύρφη [Malik, D. S., 2017]
- Λιγνίτης [Gode, F. κ.α, 2005 και 2006]
- Άργιλος [Uddin, M.K., 2017]
- Φύκη [Anastopoulos, I. κ.α, 2015]

### 4.2.1 Ζεόλιθος

Ζεόλιθοι έχουν μικροπορώδη δομή, ανήκουν στα αργιλοπυριτικά υλικά και αποτελούνται από τετράεδρα [Καρράς Β., 2019]. Εμφανίζουν αρνητικό φορτισμένο πλαίσιο και αυτό αντισταθμίζεται με την παρουσία θετικών κατιόντων. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο. Λόγω της υψηλής τους ικανότητας σε ανταλλαγή κατιόντων θεωρούνται εξαιρετικής σημασίας προσροφητικά υλικά στην επεξεργασία και καθαρισμό του νερού. Ο γενικός τύπος είναι  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]pH_2O$  όπου Μ είναι (Na,K,Li) ή (Ca,Mg,Ba,Sr), n είναι το φορτίο κατιόντος,  $y/x=1-6$ ,  $p/x=1-4$ . Το τετράεδρο του ζεόλιθου καταλαμβάνεται στο κέντρο του από ένα πυρίτιο ή αλουμίνιο ενώ στις κορυφές υπάρχουν τα άτομα οξυγόνου. Η αντικατάσταση του  $Si^{4+}$  από το  $Al^{3+}$  καθορίζει το αρνητικό φορτίο στο πλαίσιο, το οποίο αναπληρώνεται από μονοσθενή δισθενή κατιόντα που υπάρχουν μαζί με το νερό. Το αργιλοπυριτικό πλαίσιο είναι σταθερό και προσδιορίζει τον τύπο της δομής. Φυσικά, η ιοντοανταλλαγή του φυσικού ζεόλιθου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η δομή του πλαισίου, το μέγεθος και το σχήμα των ιόντων, το ιοντικό φορτίο και τη συγκέντρωση του εξωτερικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος [Γρηγοροπούλου Μ., 2020].





Εικόνα 12. Τετράεδρο του Κλινοπτιλόλιθου

Υπάρχουν πολλά είδη φυσικών ζεόλιθων, παρόλα αυτά μπορούν να συντεθούν και στο εργαστήριο. Έτσι έχουμε τους φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους. Παρακάτω φαίνεται πίνακας με τα κυριότερα είδη φυσικών ζεόλιθων. Μεταξύ των ζεόλιθων, ο Κλινοπτιλόλιθος βρίσκεται άφθονος στη φύση και χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους αφού αυτό κυμαίνεται από 0,03-0,12 \$/kg. Ύστερα από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε 2 είδη ζεόλιθου, βρέθηκε να έχουν εξαιρετικής σημασίας προφητική ικανότητα αφού κατάφεραν να έχουν απόδοση 100%. Συγκεκριμένα, σύγκριση μεταξύ του Κλινοπτιλόλιθου και του Χαμπαζίτη έδειξε πως τα 2 αυτά είδη έχουν διαφορετική εκλεκτικότητα σε σχέση με το είδος του βαρέου μετάλλου (Pb,Cd,Cu,Zn,Co) που προσροφούν. [Γιαννόπουλου και Εταιρίδου, 2005].

Ανάκλιμο	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$
Laumontite	$(\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}]\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Εριονίτης	$(\text{K}_2,\text{Ca},\text{Mg},\text{Na})4.5[\text{Al}_8\text{Si}_{27}\text{O}_{27}]28\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	$\text{Na}_{13}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}] 235\text{H}_2\text{O}$
Φιλλιπσίτης	$(0.5\text{Ca},\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] 112\text{H}_2\text{O}$
Χαμπαζίτης	$\text{Ca}_2[\text{A}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]12\text{H}_2\text{O}$
Κλινοπτιλόλιθος	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]20\text{H}_2\text{O}$
Ευλανδίτης	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]24\text{H}_2\text{O}$
Μοντερνίτης	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]28\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 3 Ονομασία και χημικός τύπος φυσικών ζεόλιθων [Καπένης, 2013]

## 4.2.2 Ενεργός Άνθρακας

Μιλώντας για τον ενεργό άνθρακα εννοούμε τη μορφή άνθρακα που έχει υποστεί επεξεργασία. Ενεργός άνθρακας παράγεται από οποιοδήποτε ανθρακούχα ύλη (ξύλο, τύρφη, ορυκτός άνθρακας και διάφορα κλάσματα πετρελαίου). Είναι υλικό με μεγάλο πορώδες και έχει ειδική εσωτερική επιφάνεια 500-2000 m<sup>2</sup>/g. Το γεγονός αυτό είναι που του προσδίδει σημαντικές προσροφητικές ικανότητες. Υπάρχει με 3 μορφές:

- a. Κοκκώδη (GAC)
- b. Κυλινδρική (EAC/ pellet)
- c. Σκόνη (PAC)



Εικόνα 13. Μορφές ενεργού άνθρακα

Η PAC έχει μέγεθος μικρότερο το ενός χιλιοστού, αποτελεί τη φθηνότερη μορφή και είναι εκείνη που χρησιμοποιείται ευρέως στις διαδικασίες υγρής φάσης. Ωστόσο, δεν ανακυκλώνεται και αυτό αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα. Συνήθως προστίθεται σε διαδικασίες επεξεργασίας όπως είναι τα φίλτρα βαρύτητας και οι είσοδοι ακατέργαστου νερού. Η κοκκώδη μορφή από την άλλη έχει μέγεθος μεγαλύτερο απ' αυτήν της σκόνης (0,5-4 mm) και διαθέτει το τεράστιο πλεονέκτημα της ανακύκλωσης και αναγέννησης. Έχει εφαρμογή σε διαδικασίες προσρόφησης αερίων και ατμών. Τέλος, η EAC πήρε το όνομά της από τη κυλινδρική μορφή που έχει, η διάμετρος κυμαίνεται από 0,8-130 mm

ενώ έχει εφαρμογή σε διαδικασίες αέριας φάσης [Μηλιώκας Γ., 2013 Γρηγοροπούλου Μ., 2020].

Μάλιστα σε μια πειραματική διαδικασία οι Netzer και Hughes βρήκαν ότι η κοκκώδη μορφή σε τιμή pH=4 κατάφερε να απομακρύνει περίπου το 93% του Cu από υδατικό διάλυμα. Σε μια άλλη μελέτη η Karnib κ.α. παρακολούθησαν την απομάκρυνση Ni και άλλων επιβλαβών βαρέων μετάλλων και βρήκαν σε συγκέντρωση 30 ppm η % απομάκρυνση ήταν 9, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση που καταγράφηκε ήταν 400 mg/g.

Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους και της μη αναγέννησής του οι ερευνητές έχουν στραφεί σε άλλα οικονομικότερα προσροφητικά υλικά. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται νέες προοπτικές για νέα, οικονομικά, αποτελεσματικά προσροφητικά μέσα προερχόμενα από γεωργικά απόβλητα. [Γρηγοροπούλου Μ., 2020]

### **4.2.3 Φλούδες**

Γεωργικά απόβλητα, όπως οι φλούδες, τα τελευταία χρόνια αποτελούν ένα εναλλακτικό μέσω προσρόφησης βαρέων μετάλλων. Μάλιστα πέραν του γεγονότος ότι είναι ένα χαμηλού κόστους προσροφητικό υλικό, αποτελεί ένα εύκολα διαθέσιμο υλικό και δεν δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον [Μπαρτζώκα Θ., 2022].

Ωστόσο, έχει βρεθεί πως οι τροποποιημένες φλούδες έχουν καλύτερη προσροφητικότητα [Šabanović κ.α., 2016]. Συγκεκριμένα, ο Abdic κ.α, 2017 παρατήρησαν πως η τροποποιημένη φλούδα μανταρινιού κατάφερε να βελτιώσει κατά 40% το ποσοστό απομάκρυνσης για οκτώ βαρέα μέταλλα. Το Cd ήταν εκείνο που εμφάνισε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (97,90%).

#### 4.2.4 Τύρφη

Η τύρφη είναι ένα οργανικό καύσιμο το οποίο σχηματίζεται στο υπέδαφος και περιέχει λιγνίτη, κυτταρίνη, φουλβικά και χουμικά οξέα. Έχει σπογγώδη μορφή ενώ το χρώμα του είναι σκούρο καφέ. Κυρίως χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη, σε χώρες οικονομικά ασθενέστερες. Παρόλα αυτά δεν έχει καλή θερμομαντική ικανότητα γι'αυτό και δεν χρησιμοποιείται ευρέως. Άλλες χρήσεις είναι ως υπόστρωμα, ως λίπασμα και ως προσροφητικό υλικό [Μιχαηλάρης Δ., 2016]. Αποτελεί ένα σχετικά φθηνό υλικό συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα αφού στο εμπόριο κοστίζει 0,023-0,09 \$/kg. [Mohand and Pittman Jr., 2006]. Μάλιστα μια έρευνα των Sharma και Forster (1993) έδειξε πως η τύρφη είχε 6 φορές καλύτερη αποτελεσματικότητα σχέση με τον ενεργό άνθρακα για την απομάκρυνση  $\text{Cr}^{6+}$ . Λόγω των πολικών ομάδων που περιέχει τύρφη παρουσιάζει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων καθώς και υψηλής συμπλοκοποίησης.

Διεξήχθησαν έρευνες ώστε να προσδιοριστεί ο μηχανισμός προσρόφησης της τύρφης. Σύμφωνα με αυτές, η ευτροφική και ολιγοτροφική τύρφη παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων όπως το  $\text{Cu}^{2+}$ , το  $\text{Cd}^{2+}$ , το  $\text{Zn}^{2+}$  και το  $\text{Ni}^{2+}$ . Η ευτροφική περιέχει μεγάλη ποσότητα σε οργανική ουσία ενώ η ολιγοτροφική πιο όξινη. Και οι δυο έχουν 85% χουμικά οξέα και 15% φουλβικά. Η ικανότητα προσρόφησης καθώς και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και της συμπλοκοποίησης εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ, την συγκέντρωση και το τύπος της χρησιμοποιούμενης τύρφης. [Chen κ.α., 1990-Μιχαηλάρης Δ., 2016,]. Ανάμεσα στα δύο είδη τύρφης βρέθηκε πως η ευτροφική έχει υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με την ολιγοτροφική για την αφαίρεση χαλκού από υδατικό διάλυμα ( $Q_{\max}=19,56 \text{ mg/g}$ ). Σε άλλο πείραμα, η χρησιμοποίηση μιας τρίτης μορφής τύρφης (*Sphagnum moss peat*=τύρφη βρύων) για την απομάκρυνση  $\text{Cr}^{6+}$  έδειξε ότι σε τιμή  $\text{pH}=1,5-3$  είχε μέγιστη απομάκρυνση  $Q_{\max}=132 \text{ mg/gr}$ , ενώ φαίνεται πως το συγκεκριμένο είδος έχει καλύτερα αποτελέσματα σε χαμηλή τιμή pH [Μιχαηλάρης Δ., 2016].



[55]

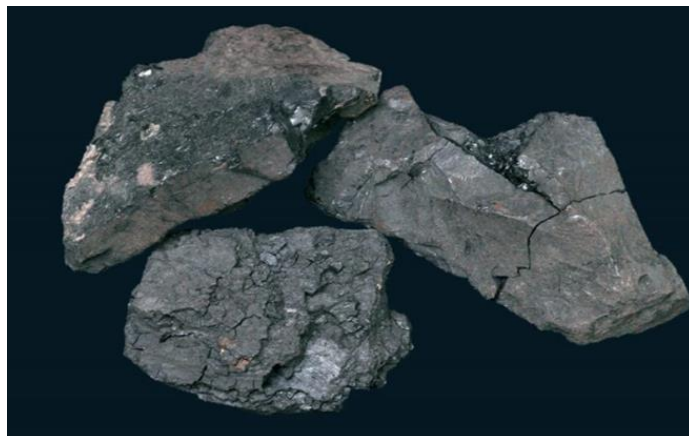
Εικόνα 14. Τύρφη

#### 4.2.5 Λιγνίτης

Ο λιγνίτης αποτελεί ορυκτό καύσιμο και μαζί με τον υποασφαλτικό άνθρακα είναι μέρος της ομάδας <<φαιού άνθρακα>>. Σε σχέση με τον ανθρακίτη, ο λιγνίτης έχει χαμηλή ενέργεια, δηλαδή χαμηλή θερμική ικανότητα. Ωστόσο, είναι από τους λίγους πρωτογενείς πόρους που είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες. Ταυτόχρονα, αποτελεί τη φθηνότερη πηγή σε σχέση με την εισαγωγή άλλων ορυκτών καυσίμων. Ο κύριος σκοπός για τον οποίο χρησιμοποιείται είναι για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Φθηνά υλικά όπως ο λιγνίτης δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας ώστε να χρησιμοποιηθεί ως προφητικό. Ένα από τα πλεονεκτήματα του λιγνίτη είναι η θερμική ικανότητα που συμβάλλει στη δημιουργία σταθερών αποβλήτων [Γιαννόπουλου και Εταιρίδου, 2005]. Πειραματικά αποτελέσματα των Jellali S. κ.α, 2021 έδειξαν πως για την απομάκρυνση Cd χρειάστηκε μόλις ένα λεπτό για να επιτευχθεί 78% προσροφημένων ποσοτήτων. Ο λιγνίτης με την ακατέργαστη μορφή βρέθηκε να είναι καλής προσροφητικής ικανότητας για απλή απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικό διάλυμα.

Σε μια άλλη πειραματική μελέτη, ένα νέο είδος λιγνίτη (τουρκικός λιγνίτης) χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ), μολύβδου ( $\text{Pb}^{2+}$ ) και νικελίου ( $\text{Ni}^{2+}$ ) από υδατικά διαλύματα. Μέγιστη προσρόφηση βρέθηκε να είναι 17,8 mg/g, 56,7 mg/g και 13,0 mg/g αντίστοιχα για το κάθε μέταλλο. Οι συνθήκες pH και θερμοκρασίας ήταν 3,8-5,5 και 20°C αντίστοιχα.



Εικόνα 15. Λιγνίτης

## 4.2.6 Άργιλος και αργιλικά ορυκτά

Για δεκαετίες οι άργιλοι και τα ορυκτά τους χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, βαφών, χρωστικών κ.α από υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν το σημαντικότερο κίνδυνο λόγω της παρουσίας τους στο έδαφος. Σημαντικό πλεονέκτημα της αργίλου είναι τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα που περιέχει δίνοντάς της, τη δυνατότητα να προσελκύει και να συγκρατεί μέσω της προσρόφησης, κατιόντα όπως τα βαρέα μέταλλα. Άλλα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα προσροφητικά υλικά είναι το χαμηλό κόστος, η άφθονη διαθεσιμότητά της, η μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και η εξαιρετικής σημασίας προσροφητικές ικανότητες. Από τα είδη της αργίλου, ο Μοντμοριλονίτης θεωρείται εκείνος με την μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, λόγω των μικρών κρυστάλλων και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που έχει. Η άργιλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με την φυσική είτε με την τροποποιημένη του μορφή. [Bailey, S.E., κ.α, 1999, Uddin M. K., 2017].

Σε μια μελέτη που χρησιμοποιήθηκε η φυσική μορφή της αργίλου για την αφαίρεση χαλκού και ψευδαργύρου, ο βέλτιστος χρόνος για την απομάκρυνσή τους ήταν 5 και 10 λεπτά αντίστοιχα. Η αντίστοιχη μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν υψηλή (160 mg/L) [Veli S. ,2007]. Σε μια άλλη πειραματική μελέτη, παρατηρήθηκε η προσροφητική ικανότητα τροποποιημένου με άνθρακα Μοντμοριλονίτη για την απομάκρυνση καδμίου ( $Cd^{2+}$ ). Αύξηση στην πρόσληψη κατιόντων παρατηρήθηκε με αύξηση της τιμής του pH μεγαλύτερης του 6. Αυτό μάλιστα συνέβη λόγω της σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης  $H^+$  στην επιφάνεια της αργίλου καθώς η επιφάνεια φορτίστηκε αρνητικά σε υψηλότερη τιμή pH [Kausar A., κ.α , 2018].



Εικόνα 15. Μπετονίτης

#### 4.2.7 Φύκη

Τα φύκη χωρίζονται σε 2 μεγάλες κατηγορίες: Αυτές είναι τα μικροφύκη (μονοκύτταρα) και τα μακροφύκη (πολυκύτταρα). Ζουν σε υδάτινα οικοσυστήματα (γλυκού και θαλάσσιου νερού) καθώς και σε χερσαίους βιότοπους [Kazamia E., 2014]. Στην ομάδα των μακροφυκών κατατάσσονται 3 είδη. Τα χλωρόφυτα ή πράσινα φύκη( τα οποία περιέχουν χλωροφύλλη A και B τα συναντάμε τόσο σε γλυκό όσο και σε θαλάσσιο νερό), ροδόφυτα ή κόκκινα φύκη (που περιέχουν χλωροφύλλη A και D καθώς και καροτενοειδή και συναντώνται στο θαλασσινό νερό) και τα φαιοφύκη ή καφέ φύκη (περιέχουν χλωροφύλλη A και C, χαρακτηριστικό γνώρισμα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και κυρίως σε βραχώδεις ακτές).

Τα μικροάλγη είναι μικροσκοπικοί μονοκύτταροι οργανισμοί και έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ηλιακή σε χημική ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης [Priyadarshani I., 2012]. Τα φύκη ως προσροφητικό υλικό αποτελούν λόγω της φιλικότητας προς το περιβάλλον, της υψηλής αποδοτικότητας σε χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ένα εναλλακτικό τρόπο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων [Γιαννόπουλου και Εταιρίδου, 2005].



Εικόνα 16. *Hizikia fusiformis*

Η Pham B. N., et al, 2021 διερεύνησε την εφαρμογή 3 ειδών φυκιών (*Hizikia fusiformis*, *Green gracilaria* και *Codium fragile*) την απομάκρυνση 4 βαρέων μετάλλων ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  και  $Pb^{2+}$ ) από υδατικό διάλυμα. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν 25 °C και σε τιμή pH=4, ενώ καλύτερη προσροφητική ικανότητα έδειξε

να έχει το *Hizikia fusiformis*, το οποίο με περαιτέρω τροποποιήσεις ενίσχυσε την προσροφητική ικανότητα του. Η μέγιστη προσρόφηση ήταν 42,08 ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 44,38 ( $\text{Ni}^{2+}$ ), 45,09 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και 167,73 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) mg/g.

#### 4.2.8 Φύλλα

Σε αυτή την πτυχιακή εργασία μελετήθηκαν προσροφητικά υλικά που προέρχονται από φύλλα με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από νερά. Τα φύλλα είναι άφθονα και μπορούν να αποτελέσουν ένα φθινό και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό, με μεγάλη ικανότητα προσρόφησης.

Στην παρακάτω ενότητα αναλύονται οι εξής παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση: η τιμή του pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία και η δόση προσροφητή.

Υπάρχουν εργασίες όπου η αύξηση της θερμοκρασίας είτε: α) αύξησε την προσρόφηση, β) μείωσε την προσρόφηση, γ) δεν επηρέασε την προσρόφηση και δ) η προσρόφηση αυξήθηκε αρχικά και στη συνέχεια μειώθηκε. Όσον αφορά την επίδραση του χρόνου επαφής, αρχικά η αύξησή του αύξησε την προσρόφηση ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε σταθεροποίηση της προσρόφησης, φθάνοντας τελικά στη χημική ισορροπία. Όσο αφορά την αύξηση της δόσης προσροφητή άλλοτε αύξησε κι άλλοτε μείωσε την προσρόφηση. Γενικά, η τιμή του pH θεωρείται από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που διέπει την προσροφητική διαδικασία [Makeswari et al., 2014]. Σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, τα οποία ανταγωνίζονται τα κατιόντα για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης. Επιπρόσθετα, σε χαμηλές τιμές pH οι ενεργές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού μπορεί να είναι πρωτονιομένες ή ηλεκτρικά ουδέτερες ( $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^{2+}$ ), οι οποίες σε υψηλές τιμές με pH μπορούν να αποπρωτονιωθούν ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η επιφάνεια του προσροφητή να φορτίζεται αρνητικά, συγκρατώντας με αυτόν τον τρόπο τα κατιόντα μέσω της προσρόφησης. Επίσης, όταν η τιμή του pH αυξάνεται, η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου μειώνεται και ως αποτέλεσμα παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης, λόγω της μείωσης του ανταγωνισμού μεταξύ αυτών και των ιόντων μετάλλων [Αναστόπουλος κ.α., 2019]. Στην περίπτωση των



ανιόντων, ισχύει ο αντίθετος μηχανισμός, δηλαδή σε χαμηλές τιμές pH τα ανιόντα προσροφώνται στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια, ενώ σε υψηλές τιμές pH η ένταση της προσρόφησης μειώνεται.

Όσο αφορά τη θερμοκρασία σε μια μελέτη ο Mondal και οι συνεργάτες του, 2013 διαπίστωσαν ότι σε ένα εύρος θερμοκρασιών 293–307 K (19,85–33,85°C) η ικανότητα προσρόφησης του υδραργύρου αυξήθηκε μόνο κατά 3%. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία δεν επηρέασε τόσο πολύ την προσροφητική ικανότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε μια άλλη μελέτη όπου η D. Hymavathi κ.α, 2017 ερεύνησαν την καταλληλότητα σκόνης φύλλων *Ficus benghalensis* για την απομάκρυνση κοβαλτίου από υδατικό διάλυμα. Βρέθηκε ότι, σε θερμοκρασία 303K (29,85°C) απέδωσε 98,73% απομάκρυνση του κοβαλτίου.

## 5 Βιβλιογραφικές Ανασκοπήσεις

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα προσροφητικά υλικά, ο ρύπος που απομακρύνθηκε, τα μοντέλα ισόθερμης και κινητικής που έχουν καλύτερη προσαρμογή, η μέγιστη προσρόφηση, οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καθώς και η ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^0$ ), η ενθαλπία ( $\Delta H^0$ ) και η εντροπία ( $\Delta S^0$ ).

Υλικό	Ρύπος	Ισόθερμη/ Κινητική	Q <sub>max</sub>	Αναφορά	pH, αρχική συγκέντρωση, χρόνος	$\Delta G^0$ , $\Delta H^0$ , $\Delta S^0$
<i>Date leaves</i>	Pb <sup>2+</sup>	Temkin/ Ψευδοδεύτερη τάξη	58,85 mg/g	2011	pH=3-7 10 mg/L 5-180 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Araucaria heterophylla leaves</i>	Pb <sup>2+</sup>	Freudlich/ Ψευδοδεύτερη Τάξη	9,643 mg/g	2018	pH= 2-8 30,17mg/L 5-120 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Cabbage leaves</i>	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir/ Ψευδοδεύτερη Τάξη	6,3070 mg/g	2016	pH= 3-7 0,5 mg/L 5-120 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη
<i>Moringa leaves</i>	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir/ Ψευδοδεύτερη	51,71 mg/g	2021	pH=2-8 38 mg/L	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία

		Τάξη				μειώνεται
<i>Azadirachta indica leaves</i>	Pb <sup>2+</sup>	Freudlich/ Ψευδοδεύτερη τάξη	39,7 mg/g	2021	pH= 1-10  10-90 λεπτά	Αυθόρμητη, ενδόθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Cochorus olitorius leaves</i>	Zn <sup>2+</sup>	Freudlich	11,63mg/g	2019	pH=3-8 5 mg/L 350 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Urtica dioica leaves</i>	Cu <sup>2+</sup>	Langmuir	1,490 mg/g	2017	pH=1-5 10 mg/L 45 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Aloe leaves ash</i>	Cr <sup>2+</sup>	Langmuir/ Ψευδοδεύτερη Τάξη	142,85 mg/g	2012	pH= 2-8 100 mg/L 1-10 λεπτά	Αυθόρμητη, εξώθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Ficus auriculata leaves</i>	Cr <sup>6+</sup>	Sips/ Ψευδοδεύτερη τάξη	13,33 mg/g	2014	pH=2-7 20,40,60,80, 100 mg/L	Αυθόρμητη, ενδόθερμη, η αταξία αυξάνεται
<i>Sugarcane leaf-biomass</i>	Co <sup>2+</sup>	Langmuir	66,7 mg/g	2020	pH=2-7 10-200 mg/L 350 λεπτά	Αυθόρμητη, ενδόθερμη, η αταξία μειώνεται
<i>Persimmon leaves</i>	Cd <sup>2+</sup>	Freudlich/ Ψευδοδεύτερη τάξη	18,25 mg/g	2017	pH=2-10 0,5-20 mg/L 360 λεπτά	Αυθόρμητη, ενδόθερμη, η αταξία αυξάνεται
<i>Bamboo leaves</i>	Hg <sup>2+</sup>	Langmuir/Freudlich/ Ψευδοδεύτερη τάξη	27,11-28,1- 31,05 mg/g	2013	pH=2-10	Αυθόρμητη, ενδόθερμη, η αταξία αυξάνεται

Πίνακας 4 Συγκεντρωτικός πίνακας των υπό μελέτη εργασιών που αναλύονται στην παρούσα πτυχιακή εργασία, και αφορά την προσρόφηση ιόντων μετάλλων από προσροφητικά υλικά που προέρχονται από φύλλα

### 5.1 Χρήση φύλλων χουρμαδιάς, ακουάριας, φύλλων από λάχανο, φύλλων *Moringa oleifera* και φύλλων ινδικής πασχαλιάς για την απομάκρυνση μολύβδου Pb<sup>2+</sup>

- Ο F. Boudrahem κ.α., 2011 μελέτησαν την προσρόφηση του Pb<sup>2+</sup> από φύλλα χουρμαδιάς. Οι αρχικές συνθήκες που μετρήθηκε η προσρόφηση ήταν οι εξής: Αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (10 mg/L), ο χρόνος επαφής του Pb<sup>2+</sup> με τα φύλλα (5-180 min), η τιμή pH του διαλύματος (3-7) και η δόση προσροφητή που κυμάνθηκε από (0,3 έως 1,5 g). Η αύξηση της τιμής του pH από 5 σε 5,8 οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης. Η μέγιστη προσρόφηση (Q<sub>max</sub>) βρέθηκε να είναι 58,85 mg/g (60°C, pH=5,8). Τα πειραματικά μας δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη (Temkin) ή ψευδο-δεύτερης τάξης. Η κινητική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η εντροπία

του συστήματος ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ό τι αυξάνεται η αταξία στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

- Σε άλλη μελέτη η B. Sarada κ.α., 2013 εξέτασαν την απομάκρυνση του  $Pb^{2+}$  από φύλλα ακουάριας. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η εξής: Αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (30,17 mg/L), ο χρόνος επαφής του  $Pb^{2+}$  με τα φύλλα (5-120 min), η τιμή pH του διαλύματος (2-8). Η αύξηση του pH από 2 σε 5 οδήγησε σε αύξηση της προσρόφησης. Η μέγιστη προσρόφηση ( $Q_{max}$ ) βρέθηκε να είναι 13.33 mg/g (39.85°C, pH=5). Τα πειραματικά μας δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Freundlich και το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης (κινητική). Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν αρνητική, αυτό υποδηλώνει ότι μειώνεται η αταξία στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.
- Ο Firas Hashim Kamar κ.α., 2016 χρησιμοποίησαν πούδρα φύλλων από λάχανο για την απομάκρυνση του δισθενούς μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις εξής συνθήκες: α) αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (0,5 mg/L), β) ο χρόνος επαφής (5-120 min) του μετάλλου με τα φύλλα, γ) το pH του διαλύματος (3-7). Στη συνέχεια με αύξηση της τιμής του pH από 3 σε 6 οδήγησε σε αύξηση της απομάκρυνσης. Η μέγιστη προσρόφηση ( $Q_{max}$ ) βρέθηκε να είναι 6.3070 mg/g. Τα πειραματικά μας δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Langmuir και το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αταξία στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού. Σε τιμές pH άνω του 5 η προσρόφηση δεν μελετήθηκε λόγω ενδεχομένης κατακρήμνισης του μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ) σε  $PbOH_2$ . Παρομοίως, μείωση της προσρόφησης σε χαμηλές τιμές pH οφείλεται στον ανταγωνισμό των θετικά φορτισμένων υδρογόνων για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης με το μόλυβδο. Επιπρόσθετα, οι ενεργές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού πρωτονιώνονται με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης, λόγω απωστικών δυνάμεων της θετικά φορτισμένης επιφάνειας με τα ιόντα του Pb. Σε υψηλές τιμές pH, οι ενεργές ομάδες αποπρωτονιώνονται, η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά με

αποτέλεσμα να δεσμεύει το μόλυβδο. Ταυτόχρονα, παρατήρησαν ότι πάνω από το 50% της συνολικής προσρόφησης πραγματοποιήθηκε στα πρώτα 45 λεπτά. Από τα 120 λεπτά επέλθετε ισορροπία και μια περαιτέρω αύξηση δεν θα οδηγήσει σε αύξηση της απομάκρυνσης.

- Η Neethu J. κ.α., 2021 , χρησιμοποίησαν φύλλα *Moringa oleifera* για την απομάκρυνση του δισθενούς μολύβδου από υδατικά διαλύματα. Η αρχική συγκέντρωση του μολύβδου 38 mg/L, η δόση του προσροφητή 1,5 g και η τιμή του pH= 4,7 έδωσαν τη μέγιστη προσρόφηση  $Q_{max}=51,71$  mg/g. Η ισόθερμη Langmuir βρέθηκε ένα περιγράψει ικανοποιητικά την προσρόφηση. Η κινητική προσρόφησης περιγράφεται καλά με το μοντέλο κινητικής της ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν αρνητική, αυτό υποδηλώνει ότι μειώνεται η αταξία στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού και υγρού.
- Το 2021, ο Abubakr E. κ.α. μελέτησαν την απομάκρυνση δισθενούς μολύβδου από τα φύλλα ινδικής πασχαλιάς (*Azadirachta indica*) σε υδατικό διάλυμα. Οι αρχικές συνθήκες που μετρήθηκε η προσρόφηση ήταν οι εξής: Η δόση προσροφητή (0,05-1 gr), ο χρόνος επαφής του μετάλλου (10-90 min ) με τα φύλλα και η τιμή του pH από (1-10) . Η μέγιστη προσρόφηση βρέθηκε να είναι 39,7 mg/g (pH=5). Η αύξηση της τιμής του pH οδήγησε σε μείωση της προφητικής δραστηριότητας. Ωστόσο, σε χαμηλότερες τιμές pH (<5) θα υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των θετικών ιόντων υδρογόνου για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης με το μόλυβδο. Σε τιμές pH άνω του 5 η προσρόφηση δεν μελετήθηκε λόγω ενδεχομένης κατακρήμνισης του μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ) σε  $PbOH_2$ . Επιπρόσθετα, οι ενεργές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού πρωτονιώνονται με αποτέλεσμα αύξηση της προσρόφησης. Όταν οι ενέργειες ομάδες αποπρωτονιώνονται (σε υψηλές τιμές pH), η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα να δεσμεύει το μόλυβδο. Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε με δόση προσροφητή 0,6 g/50 ml ,ενώ η αύξηση της δεν είχε καμία επίδραση στην προσρόφηση. Ταυτόχρονα, η επίδραση του χρόνου ανάδευσης έδειξε ότι τα 40 πρώτα λεπτά ήταν αρκετά για να επιτευχθεί η βέλτιστη προσρόφηση. Τα πειραματικά μας δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Freundlich και το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι η

προσρόφιση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αταξία στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

### 5.2 Χρήση φύλλων *Cochorus olitorius* για την απομάκρυνση ψευδαργύρου $Zn^{2+}$

- Σε μια άλλη μελέτη ο Md Motakabber A. κ.α., 2019 πραγματοποιήθηκε εφαρμογή φύλλων *Cochorus olitorius* με στόχο την απομάκρυνση ψευδαργύρου από υδατικό διάλυμα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφισης σε διαφορετικές τιμές pH για να ελεγχθεί η επίδρασή τους στην ικανότητα προσρόφισης. Η δόση προφήτη ήταν 0,2 g, ο χρόνος επαφής του μετάλλου με τα φύλλα έδειξε ότι η προσρόφιση ήταν γρήγορη τα πρώτα 120 λεπτά ενώ στη συνέχεια επιτεύχθηκε ισορροπία. Η τιμή του pH μετρήθηκε από 3 έως 8, ενώ η μέγιστη προσρόφιση βρέθηκε να είναι ένα 11,63 mg/g σε τιμή pH=6.

Με μείωση της τιμής του pH μειώθηκε και η ικανότητα προσρόφισης ενώ με την αύξηση της τιμής του pH αυξήθηκε για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω (παρουσία/απουσία ιόντων υδρογόνων και πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων της επιφανείας). Σε τιμές pH >6, παρατηρήθηκε κατακρήμνιση του  $Zn^{2+}$  σε  $ZnOH_2$  (υδροξείδιο του ψευδαργύρου). Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου μειώθηκε το % ποσοστό της προσρόφισης. Η ισόθερμη Freundlich βρέθηκε να περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφιση.

### 5.3 Χρήση φύλλων *Urtica dioica* για την απομάκρυνση χαλκού $Cu^{2+}$

- Ο Priyahka T κ.α., 2017 πραγματοποίησαν πειράματα σε φύλλα *Urtica dioica* με στόχο απομάκρυνση δισθενή χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικό διάλυμα. Οι αρχικές συνθήκες ήταν οι εξής. Αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα (10 mg/L), προσροφητική δόση (2 g), ο χρόνος επαφής ήταν 60 λεπτά για τον ψευδάργυρο και 45 λεπτά για το χαλκό ώστε να επιτευχθεί ισορροπία. Η προσρόφιση

μελετήθηκε σε ένα εύρος τιμών pH από 1 έως 5. Το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων αυξήθηκε με την αύξηση της τιμής pH από το 1 έως 5. Ωστόσο, σε χαμηλή τιμή pH παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου τα οποία ανταγωνίζονται τον χαλκό για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης, οδηγώντας έτσι σε μείωση της προσρόφησης. Η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε τιμή pH=5, ενώ με την αύξησή του παρατηρείται μείωση της προσρόφησης. Σύμφωνα με τα πειραματικά μας δεδομένα η μελέτη περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Langmuir. Η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν αρνητική, αυτό υποδηλώνει ότι μειώνεται η αταξία στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

#### 5.4 Χρήση σκόνης φύλλων Αλόης και *Ficus auriculata* για την απομάκρυνση χρωμίου Cr και Cu

- Το 2012, ο Mousavi κ.α., πραγματοποίησαν μελέτη που αφορούσε την απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου και δισθενούς χαλκού. Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν τα πειράματα ήταν οι εξής. Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων (100 mg/L), δόση προσροφητή (0,065 g), ο χρόνος επαφής των μετάλλων με τα φύλλα (1-10 min), η τιμή του pH (2-8). Το μέγιστο % ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε σε τιμή pH =5. Η μέγιστη απομάκρυνση φάνηκε στα πρώτα 6 λεπτά και στη συνέχεια δεν παρατηρήθηκε αύξηση έως τα 10 λεπτά. Η μέγιστη προσρόφηση για το χαλκό ήταν 117,6 mg/g ενώ για το χρώμιο 142,85 mg/g. Η ισόθερμη Langmuir βρέθηκε να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Ο συντελεστής ( $R^2$ ) για το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης ήταν 0,986 για το χρώμιο και 0,997 για το χαλκό. Αυτό υποδηλώνει ότι τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής μελέτης ακολουθούν το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη έδειξε ότι προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη. Η εντροπία ήταν αρνητική αυτό υποδηλώνει ότι μειώνεται η αταξία στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.
- Ο Rangabhashiyam S. κ.α., 2014 χρησιμοποίησαν κονιοποιημένα φύλλα *Ficus auriculata* για την αφαίρεση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε NaOH και HCl (0,1 M). Διεξήχθησαν πειράματα σε

διαφορετική προσροφητική δόση (0,05-1gr), pH (2-7), συγκέντρωση του μετάλλου (20,40,60,80 και 100 mg/L) και θερμοκρασία (303-333 K. Μέγιστη απομάκρυνση ( $Q_{max}=13,33$  mg/gr) παρατηρήθηκε σε τιμή pH=2. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Sips με  $R^2= 0,998$ . Σε τιμή pH=2 και σε διάφορες συγκεντρώσεις του χρωμίου μελετήθηκε η κινητική. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης με συντελεστή  $R^2 = 0,99$ . Σε θερμοκρασία 303 K ή 29,85 °C έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η εντροπία ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αταξία στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

### 5.5 Χρήση φύλλων ζαχαροκάλαμου για την απομάκρυνση κοβαλτίου $Co^{2+}$

- Ο Adigun O. κ.α., 2020 μελέτησαν την απομάκρυνση δισθενή κοβαλτίου από φύλλα ζαχαροκάλαμου. Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν τα πειράματα ήταν οι εξής. Η συγκέντρωση του μετάλλου κυμάνθηκε από 10 έως 200 mg/L, ο χρόνος επαφής (350 min) και εύρος τιμών pH (2-7). Στους 27°C με αύξηση της τιμής του pH από 2 σε 7 παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης. Με την αύξηση της τιμής του pH αυξήθηκε η προσρόφηση για τους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω (παρουσία/απουσία ιόντων υδρογόνων και πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων της επιφανείας). Η ισόθερμη Langmuir βρέθηκε να περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα μας, με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης  $Q_{max}=66,7$  mg/gr και  $R^2= 0,988$ . Ο συντελεστής για το μοντέλο κινητικής ήταν  $R^2=0,977$ . Η διαδικασία ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η εντροπία ήταν αρνητική, αυτό υποδηλώνει ότι μειώνεται η αταξία στη διαφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

## 5.6 Χρήση φύλλων λωτού για την απομάκρυνση καδμίου Cd

- Ο Lee S. κ.α., 2017 πραγματοποίησαν εφαρμογή φύλλων λωτού με σκοπό την απομάκρυνση δισθενή καδμίου υδατικό διάλυμα. Οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν οι εξής. Αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (0,5-20 mg/L), ο χρόνος επαφής του καδμίου με τα φύλλα (360 min) και εύρος τιμών pH (2-10). Τα φύλλα χρησιμοποιήθηκαν με την ακατέργαστη μορφή τους αλλά και ως αποξηραμένα. Το κάδμιο παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης 61,5% με την ακατέργαστη μορφή και 59,8% ως αποξηραμένα φύλλα στα 60 πρώτα λεπτά, ενώ έφτασαν σε ισορροπία μετά τα 240 λεπτά. Ταυτόχρονα, τα αποξηραμένα φύλλα έδωσαν περίπου 20-30% υψηλότερη απομάκρυνση σε σχέση με τα ακατέργαστα. Έτσι για τη μελέτη της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν τα αποξηραμένα φύλλα. Η αύξηση της τιμής του pH επηρέασε την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του καδμίου. Σε χαμηλές τιμές pH (<4) υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, τα οποία ανταγωνίζονται με το κάδμιο για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης. Όμως, καθώς η τιμή του pH αυξάνει, παρατηρείται αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων της επιφανείας και έτσι αυξάνεται η προσρόφηση. Αυτό οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας με τα κατιόντα Cd. Η μέγιστη προσρόφηση βρέθηκε να είναι  $Q_{max}=18,25$  mg/g. Η ισόθερμη Freundlich αντιπροσωπεύει την προσρόφηση με  $R^2= 0,994$ , ενώ το κινητικό μοντέλο που προσαρμόζεται καλύτερα είναι το ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αταξία στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού.

## 5.7 Χρήση σκόνης φύλλων μπαμπού για την απομάκρυνση υδραργύρου $Hg^{2+}$

- Ο Modal κ.α., 2013 μελέτησαν τις επιδόσεις τροποποιημένης και μη σκόνης φύλλων μπαμπού για την απομάκρυνση ιόντων υδραργύρου από υδατικό διάλυμα. Για την έρευνα αυτή, μελετήθηκε ο χρόνος επαφής, η τιμή του pH και η δόση προσροφητή, τόσο στην μη τροποποιημένη όσο και στην τροποποιημένη σκόνη φύλλων. Η



επίδραση του χρόνου επαφής μελετήθηκε σε 3 διαφορετικές προσροφητικές ουσίες. Μεταξύ των τριών διαφορετικών προσροφητικών υλικών ελάχιστη % απομάκρυνση έδωσε η μη τροποποιημένη σκόνη φύλλων μπαμπού με ποσοστό 65%. Ωστόσο, η τροποποιημένη σκόνη φύλλων με ανιονικό τασιενεργό έδωσε 80% απομάκρυνση ενώ 75% η τροποποιημένη σκόνη με μη ιονικό τασιενεργό Triton X-100 στα 60 πρώτα λεπτά. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής δεν αύξησε την προσρόφηση. Η τιμή του pH μελετήθηκε σε εύρος 2 έως 10. Μάλιστα η αύξηση της τιμής του pH αύξησε το ποσοστό προσρόφησης. Σε τιμή pH=3 τα διάφορα υλικά μας είχαν τα παρακάτω ποσοστά απομάκρυνσης:

Μη τροποποιημένα φύλλα μπαμπού	10%
Τροποποιημένα φύλλα με τη χρήση ανιονικού τασιενεργού SDS	16%
Τροποποιημένα φύλλα με τη χρήση μη ιονικού τασιενεργού Triton X-100	12%

Πίνακας 4 Μέγιστη απομάκρυνση φύλλων μπαμπού σε τιμή pH=3

Σε τιμή pH=8 έλαβε χώρα η μέγιστη προσρόφηση με ποσοστό 60%, 80 % και 75% αντίστοιχα. Η δόση προσροφητικού είχε εύρος 1 έως 8 gr/L. Η αύξηση από 1 σε 8 g/L αύξησε το ποσοστό απομάκρυνσης σχεδόν στο διπλάσιο

	1 g/L	8 g/L
Μη τροποποιημένα φύλλα μπαμπού	28%	60%
Τροποποιημένα φύλλα με τη χρήση ανιονικού τασιενεργού SDS	38%	80%
Τροποποιημένα φύλλα με τη χρήση μη ιονικού τασιενεργού Triton X-100	35%	75%

Πίνακας 5 Μέγιστη απομάκρυνση φύλλων μπαμπού σε τιμή pH=8

Η μέγιστη προσρόφηση για τα μη τροποποιημένα φύλλα μπαμπού ήταν 27,11 mg/g ενώ τα τροποποιημένα φύλλα με τη χρήση ανιονικού τασιενεργού SDS και ιονικού τασιενεργού Triton X-100 βρέθηκε να είναι 28,1 και 31,05 mg/g αντίστοιχα.

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση, με συντελεστή  $R^2=0,99$  στην περίπτωση των τροποποιημένων φύλλων με τη χρήση ανιονικού τασιενεργού SDS. Από την άλλη, τα μη τροποποιημένα φύλλα μπαμπού καθώς και τα τροποποιημένα με τη χρήση μη ιονικού τασιενεργού Triton X-100 ακολουθούν καλύτερα την ισόθερμη Freundlich και Temkin, αντίστοιχα. Η κινητική της προσρόφησης περιγράφηκε καλά από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος έδειξε ότι προσρόφηση ήταν αυθόρμητη και ενδόθερμη. Η εντροπία του συστήματος ήταν θετική, αυτό υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αταξία στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού-υγρού.

## **6. Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία**

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν πως η χρήση φύλλων για την απομάκρυνση του βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά για τη δημιουργία προσροφητικών υλικών ώστε να εξυγιάνουν ρυπασμένα νερά και απόβλητα. Από τους βασικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης είναι η τιμή του pH. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα μέγιστη προσρόφηση επιτεύχθηκε σε τιμή pH=5-6. Σε μικρότερες τιμές υπήρξε χαμηλή τιμή προσρόφησης. Πιθανή εξήγηση σε αυτό είναι ότι σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, τα οποία ανταγωνίζονται τα βαρέα μέταλλα για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης. Με αύξηση του pH, μειώνεται ο ανταγωνισμός αφού μειώνονται και τα ιόντα υδρογόνου για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης και παράλληλα αποπρωτονιώνονται οι ενεργές ομάδες επιφανείας με αποτελεσματικά η επιφάνεια να φορτίζεται αρνητικά, δεσμεύοντας έτσι τα κατιόντα βαρέων μετάλλων. Με

περαιτέρω αύξηση της τιμής του pH, παρατηρείται κατακρήμνιση των μετάλλων ως  $M(OH)_2$  (όπου  $M$ =Μέταλλο). Όσο αφορά το χρόνο επαφής με την αύξηση του παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης. Ενώ με περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής επέρχεται σταθεροποίηση και στη συνέχεια ισορροπία. Ταυτόχρονα, η δόση προσροφητή έδειξε πως άλλοτε με την αύξηση αυξάνεται η προσρόφηση και άλλοτε μειώνεται. Η θερμοκρασία αποτέλεσε ιδιαίτερο παράγοντα στη διαδικασία της προσρόφησης αφού άλλοτε η αύξηση της οδήγησε σε αύξηση και άλλοτε σε μείωση. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό της προσρόφησης και συγγένειας των υπό μελέτη μετάλλων με τα προσροφητικά υλικά, που προέρχονται από φύλλα. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir ενώ ακολουθεί η ισόθερμη Freundlich, του Temkin και έπειτα του Sips. Ταυτόχρονα, τα πειραματικά δεδομένα κινητικής βρέθηκε να ακολουθούν το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Τέλος, σε όλες τις μελέτες η προσρόφηση ήταν αυθόρμητη. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα τα φύλλα θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην αποκατάσταση των υδάτων και τον καθαρισμό τους από τα βαρέα μέταλλα. Ωστόσο, κρίνεται αναγκαία η συνεχής μελέτη και διεξαγωγή πειραμάτων για τη δημιουργία ανανεώσιμων προσροφητικών υλικών.

Όσον αφορά τις μελλοντικές εργασίες θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μελέτη που θα αφορά την εφαρμογή των προσροφητικών υλικών που προέρχονται από φύλλα σε πειράματα σε στήλες και σε πραγματικά απόβλητα. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν πειράματα κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, για να μελετηθεί η αναγεννησιμότητα και ο κύκλος ζωής, των υλικών αυτών. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα έχει η μελέτη της επίδρασής τους στην κινητικότητα διαφόρων ρύπων στο εδαφικό περιβάλλον.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### 7.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού

[https://oikotoxicologia.org/wp-content/uploads/2020/05/103cen\\_Lecture3-H2O.pdf](https://oikotoxicologia.org/wp-content/uploads/2020/05/103cen_Lecture3-H2O.pdf)

Εικόνα 2. Κερρουσίτης  $PbCO_3$

[http://195.134.76.37/quali/quali\\_C01\\_Pb.htm](http://195.134.76.37/quali/quali_C01_Pb.htm)

Εικόνα 3. Σφαληρίτης από το Baxter Springs, ΗΠΑ

<https://www.britannica.com/technology/zinc-processing#/media/1/657347/7499>

Εικόνα 4. Χρώμιο

<https://www.dreamstime.com/laboratory-accessories-stock-photo-equipment-silver-background-cr-chemical-element-images-pure-chromium-metal-image222654080>

Εικόνα 5. Κάδμιο

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>

Εικόνα 6. Κοβάλτιο

<https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>

Εικόνα 7. Σκουτερουδίτης με μετάλλευμα κοβαλτίου

<https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>

Εικόνα 8. Χαλκός από τη χερσόνησο Keweenaw, ΗΠΑ

<https://www.britannica.com/science/copper>

Εικόνα 9. Χάλκινα ηλεκτρικά καλώδια

<https://www.britannica.com/science/copper>

Εικόνα 10. Υγρός υδράργυρος

<https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element>

Εικόνα 11. Τετράεδρο του Κλινοπιτλόλιθου

<https://www.mindat.org/min-1082.html>

Εικόνα 12. Μορφές ενεργού άνθρακα

<http://www.mineralsa.gr/activated-carbon/>

Εικόνα 13. Τύρφη

<http://www.planty.gr/substrates.php>

Εικόνα 14. Λιγνίτης

<https://www.sme.gr/portfolio-items/%CE%BB%CE%B9%CE%B3%CE%BD%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82/>

Εικόνα 15. Μπετονίτης

<https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/56-mpedonitis>

Εικόνα 16. Άλγη *Hizikia fusiformis*

<https://www.mindenpictures.com/stock-photo-hiziki-hizikia-fusiformis--kushimoto-kii-peninsula-wakayama-japan-naturephotography-image00445140.html>

Εικόνα            17.            Langmuir-Freudlich            -            Doran            P

## 7.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αγάθου, Δ. (2017). Χρήση ζεόλιθου ως προσροφητικό μέσο για δέσμευση αζώτου από υγρά απόβλητα (Doctoral dissertation).

Αναστόπουλος, Ι. (2016). Εφαρμογή ανακυκλώσιμης βιομάζας ελαιοδένδρων (κλαδεύματα) για τον περιορισμό της ρύπανσης νερών και εδαφών από Pb και Ni: Διερεύνηση φυσικών και μικροβιακών διεργασιών.

Γιαννακουδάκης, Δ. Α. (2010). Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες (No. GRI-2011-6675). Aristotle University of Thessaloniki.

Γιαννοπούλου, Ε. Α., & Εταιρίδου, Κ. Ι. (2005). Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu.

Γρηγοροπούλου, Μ. (2020). Απομόνωση αμινοξέων και χρωστικών ενώσεων με τη χρήση νέων προσροφητικών μέσων από ελαιοπυρήνα και ζεόλιθο.

Ειδική έκθεση: Φυτοφάρμακα - Publications Office of the EU

Ζιώγας Β.Ν., Μαρκόγλου Α.Ν. (2017). Γεωργική Φαρμακολογία 3<sup>η</sup> έκδοση

Ιωαννίδης, Μ. Ν. (2018). Χρωστικές ορυκτές πρώτες ύλες της Κύπρου: ορυκτολογικά, χημικά και χρωματικά χαρακτηριστικά.= Natural pigments of Cyprus: Mineralogical, chemical and color characteristics. Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.

Καρράς, Β. (2019). Αργίλικα ορυκτά και Ζεόλιθοι ως προσροφητικά υλικά στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων.

Κόγκος, Π. (2021). Καινοτόμες τεχνολογίες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Κουμιτζής Θ., Φυτιανού Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (1998). Χημεία Περιβάλλοντος

Κόχιλας, Ξ. (2018). Θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης χρωστικών απο συστήματα αιματίτη-ζεόλιθο-άνθρακα (Bachelor's thesis).

Κρητσωτάκης, Κ. (2020). Κατεργασία και καθαρισμός του νερού με νέα προσροφητικά μέσα.

Μετεντζόγλου, Ε. Σ. (2009). Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου Κοζάνης με τη χρήση καλλιεργούμενων και αυτοφυών φυτών (No. GRI-2009-2417). Aristotle University of Thessaloniki.

Μηλιώκας, Γ. Ν. (2013). Προσομοίωση των κινητικών μοντέλων στην μελέτη της προσρόφησης χρωστικών ουσιών από ενεργό άνθρακα (Bachelor's thesis).

Μιχαηλάρης, Δ. (2016). Διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας υλικών χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα: βιβλιογραφική επισκόπηση.

Μοβσεσιάν, Ν. (2017). Η επιρροή του θαλασσινού, επιτραπέζιου και απιονισμένου νερού στην υφή και στην ποιότητα του ζυμαριού με τη χρήση αλεύρου τύπου 55%, 70% και αλεύρου σίκαλης.

Μπαρτζώκα, Θ. (2022). Εφαρμογή προσροφητικών υλικών που προέρχονται από γεωργικά απόβλητα (φλούδες) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά συστήματα.

Μπαχού, Μ. (2021). Δέσμευση ρύπων από υδατικό περιβάλλον με χρήση νανοσύνθετων ζεόλιθων ως στερεούς προσροφητές.

Μπιτούνης, Ι. Α. (2014). Μέθοδοι επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και εφαρμογή βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών σε μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (Bachelor's thesis).

Μποσδογιάννη Α., Παπαθανασόγλου Α. (2021). Η Ανεξέλεγκτη Διάθεση Αποβλήτων στην Ελλάδα

Νέστορας, Ε. (2019). Φυτοεξυγίανση: Μια αειφορική τεχνολογία αφαίρεσης περιβαλλοντικών ρυπαντών από το έδαφος και το νερό με χρήση φυτών. Η Αποκατάσταση με Φυτοεξυγίανση στην Ελλάδα.

ΟΔΗΓΙΑ 2000/60/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 23ης Οκτωβρίου 2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων

Οικονομίδου, Ε. (2020). Αξιοποίηση φλοΐδας μήλου ως προσροφητικού μέσου για παραγωγή φίλτρων καθαρισμού νερού.

Παγκάλου, Κ. (2021). Η διαχείριση των αποβλήτων ως υπόθεση της Τοπικής Αυτοδιοίκησης: Η ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας. Η περίπτωση του Δήμου Ηρακλείου.

Παπαγεωργίου, Σ. (2008). Μελέτη ρόφησης βαρέων μετάλλων από αλγινικό ασβέστιο προερχόμενο από το φαιοφύκος *Laminaria digitata* (Doctoral dissertation, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ). Σχολή Θετικών Επιστημών).

Παρχαρίδου, Π. (2020). Παρασκευή υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόντων από απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης μανταρινιού (*citrus reticulata*).

Ρέστα, Γ. (2021). Η ρύπανση από γεωργικές δραστηριότητες των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων στην περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.

Σδράλης, Β. (2009). *Ρύπανση υδάτων και εδαφών απο φυτοφάρμακα* (Doctoral dissertation, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας).

Ταμπάκης, Ι. (2020). Καθαρισμός νερού από βαρέα μέταλλα: συμβατικές και προηγμένες μέθοδοι (Bachelor's thesis).

Φιλίππου, Κ. Π. (2020). Προσρόφηση ουρανίου και άλλων (ραδιο) τοξικών μεταλλοϊόντων από υδατικά συστήματα σε εξανθράκωμα πευκοβελονών πριν και μετά από χημική τροποποίηση.

Χασκή, Χ. (2018). Χρήση γεωργικών υπολλειμάτων για την απορρύπανση υδάτων επιβαρυνμένων με Νικέλιο (Ni) (Bachelor's thesis).

Χουσεΐν, Χ. (2019). Επίδραση του Ca στην πυκνότητα αρνητικού επιφανειακού φορτίου του φεροξύτη τετρασθενούς μαγγανίου. Προσρόφηση Cd, Pb (No. GRI-2019-24810). Aristotle University of Thessaloniki.



### 7.3 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdel-Gawad, S. A., & Abdel-Aziz, H. M. (2019). Removal of ethinylestradiol by adsorption process from aqueous solutions using entrapped activated carbon in alginate biopolymer: isotherm and statistical studies. *Applied Water Science*, 9(4), 1-8.

Abdić, Š., Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2018). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International journal of environmental science and technology*, 15(12), 2511-2518.

Abedi, S., Zavvar Mousavi, H., & Asghari, A. (2016). Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(29), 13747-13759.

Adigun, O. A., Oninla, V. O., Babarinde, N. A., Oyedotun, K. O., & Manyala, N. (2020). Characterization of sugarcane leaf-biomass and investigation of its efficiency in removing Nickel (II), Chromium (III) and Cobalt (II) ions from polluted water. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100621.

Al-Amshawee, S., Yunus, M. Y. B. M., Azoddein, A. A. M., Hassell, D. G., Dakhil, I. H., & Hasan, H. A. (2020). Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122231.

Ali, Imran, and V. K. Gupta. "Advances in water treatment by adsorption technology." *Nature protocols* 1.6 (2006): 2661-2667.

Ali, M. M., & Bhakta, J. N. (2020). Biosorption of zinc from aqueous solution using leaves of *Corchorus olitorius* as a low-cost biosorbent. *Water Environment Research*, 92(6), 821-828.

Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., & Zaidi, S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 35-44.

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2015). Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 77-86.

Anastopoulos, I., Robalds, A., Tran, H. N., Mitrogiannis, D., Giannakoudakis, D. A., Hosseini-Bandegharai, A., & Dotto, G. L. (2019). Removal of heavy metals by leaves-derived biosorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 755-766.

Azam, K., Shezad, N., Shafiq, I., Akhter, P., Akhtar, F., Jamil, F., Shafique, S., Park, Y.K. and Hussain, M., 2022. A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes. *Chemosphere*, p.135566.

Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243.

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 33(11), 2469-2479.

Baruthio, F. (1992). Toxic effects of chromium and its compounds. *Biological trace element research*, 32(1), 145-153.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., & Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical engineering journal*, 270, 244-271.

Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Soualah, A. (2011). Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 1804-1812.

Chen, X. H., Gosset, T., & Thévenot, D. R. (1990). Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Research*, 24(12), 1463-1471.

Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.

- Elkhaleefa, A., Ali, I. H., Brima, E. I., Shigidi, I., Elhag, A. B., & Karama, B. (2021). Evaluation of the adsorption efficiency on the removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Azadirachta indica* leaves as an adsorbent. *Processes*, 9(3), 559.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2005). Adsorption of Cr (III) ions by Turkish brown coals. *Fuel Processing Technology*, 86(8), 875-884.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2006). Chromium (VI) adsorption by brown coals. *Energy Sources, Part A*, 28(5), 447-457.
- Gordon, M. (1996). Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hymavathi, D., & Prabhakar, G. (2017). Studies on the removal of Cobalt (II) from aqueous solutions by adsorption with *Ficus benghalensis* leaf powder through response surface methodology. *Chemical Engineering Communications*, 204(12), 1401-1411.
- Jaria, G., Calisto, V., Esteves, V.I. and Otero, M., 2022. Overview of relevant economic and environmental aspects of waste-based activated carbons aimed at adsorptive water treatments. *Journal of Cleaner Production*, p.130984.
- Jayan, N., Bhatlu M, L. D., & Akbar, S. T. (2021). Central composite design for adsorption of Pb (II) and Zn (II) metals on PKM-2 *Moringa oleifera* leaves. *ACS omega*, 6(39), 25277-25298.
- Jellali, S., Azzaz, A. A., Jeguirim, M., Hamdi, H., & Mlayah, A. (2021). Use of lignite as a low-cost material for cadmium and copper removal from aqueous solutions: Assessment of adsorption characteristics and exploration of involved mechanisms. *Water*, 13(2), 164.
- Kamar, F. H., Nechifor, A. C., Nechifor, G., Al-Musawi, T. J., & Mohammed, A. H. (2017). Aqueous phase biosorption of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) onto cabbage leaves powder. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(2).

- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
- Kazamia, E., Riseley, A. S., Howe, C. J., & Smith, A. G. (2014). An engineered community approach for industrial cultivation of microalgae. *Industrial Biotechnology*, 10(3), 184-190.
- Khan, Abdul Sattar Ali. "Theory of adsorption equilibria analysis based on general equilibrium constant expression." *Turkish Journal of Chemistry* 36.2 (2012): 219-231
- Lai, Y. C., Chang, Y. R., Chen, M. L., Lo, Y. K., Lai, J. Y., & Lee, D. J. (2016). Poly (vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters. *Bioresource technology*, 214, 192-198.
- Lee, S. Y., & Choi, H. J. (2018). Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of environmental management*, 209, 382-392.
- Malik, D. S., Jain, C. K., & Yadav, A. K. (2017). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied water science*, 7(5), 2113-2136.
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., ... & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University-Science*, 101865.
- Mondal, D. K., Nandi, B. K., & Purkait, M. K. (2013). Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 891-898.
- Pehlivan, E., & Arslan, G. (2007). Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*, 88(1), 99-106.

- Pham, B. N., Kang, J. K., Lee, C. G., & Park, S. J. (2021). Removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solution using *Hizikia fusiformis* as an algae-based bioadsorbent. *Applied Sciences*, 11(18), 8604.
- Priyadarshani, I., & Rath, B. (2012). Commercial and industrial applications of micro algae—A review. *Journal of Algal Biomass Utilization*, 3(4), 89-100.
- Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 1-15.
- Rafique, M., Hajra, S., Tahir, M. B., Gillani, S. S. A., & Irshad, M. (2022). A review on sources of heavy metals, their toxicity and removal technique using physico-chemical processes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10.
- Rangabhashiyam, S., Nakkeeran, E., Anu, N., & Selvaraju, N. (2015). Biosorption potential of a novel powder, prepared from *Ficus auriculata* leaves, for sequestration of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8405-8424.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050-9066.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Sarada, B., Prasad, M. K., Kumar, K. K., & Murthy, C. H. V. R. (2013). Potential use of leaf biomass, *Araucaria heterophylla* for removal of Pb<sup>2+</sup>. *International journal of phytoremediation*, 15(8), 756-773.
- Semal, Mona & Adhikari, Lokesh & Semwal, Divya & Chauhan, Anita & Mishra, Akash & Kotiyal, Rupali & Semal, Ajay. (2017). A Comprehensive Review on Phytochemistry and Pharmacological Effects of Stinging Nettle (*Urtica dioica*). *Journal of the Australian Traditional-Medicine Society*. 3. 10.2174/2215083803666170502120028.

Simonič, M. (2021). Reverse Osmosis Treatment of Wastewater for Reuse as Process Water—A Case Study. *Membranes*, 11(12)

Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian journal of pharmacology*, 43(3), 246.

The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids Byard Konstantinovich Tovbin

Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.

Ugwu, E. I., Othmani, A., & Nnaji, C. C. (2022). A review on zeolites as cost-effective adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(8), 8061-8084.

Veli, S., & Alyüz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, 149(1), 226-233.

Vieira, Wedja Timóteo, et al. "Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review." *Environmental Chemistry Letters* 18.4 (2020): 1113-1143.

## 7.4 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

[https://environment.ec.europa.eu/index\\_en](https://environment.ec.europa.eu/index_en)

<http://river.bio.auth.gr/language/el/1-%CF%84%CE%BF-%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%BF-%CF%89%CF%83-%CE%BC%CE%B9%CE%B1-%CE%B1%CF%80%CE%BB%CE%B7-%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%B7-%CE%B5%CE%BD%CF%89%CF%83%CE%B7/>

[http://manwater.teiimt.gr/?page\\_id=1093](http://manwater.teiimt.gr/?page_id=1093)

<https://www.renovablesverdes.com/el/importancia-del-agua/>

<https://www.fortunegreece.com/photo-gallery/aftes-ine-i-deka-chores-choris-katharo-nero/>

<https://www.ypethe.gr/archive/rypansi-ydaton>

Ρύπανση Υδάτων | Υ.ΠΕ.ΘΕ. (ypethe.gr)

<https://el.eferrit.com/%CE%BF%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82->

[%CF%87%CF%81%CF%89%CF%83%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-](https://el.eferrit.com/%CF%87%CF%81%CF%89%CF%83%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-)

[%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1/](https://el.eferrit.com/%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1/)

Heavy Metals – Lenntech

<https://www.sciencelearn.org.nz/resources/2785-lead>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>

<https://www.britannica.com/science/zinc>

<https://www.worldofmolecules.com/elements/zinc.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_12%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Cadmium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_12%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cadmium)

<https://study.com/academy/lesson/cadmium-definition-facts-uses.html>

<https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>

<https://www.sciencelearn.org.nz/resources/2827-cobalt>

<https://athenslab.gr/diagnostikes-exetaseis/kovaltio-co-1263>

<http://www.encephalos.gr/full/45-3-03g.htm>

<https://www.britannica.com/science/copper>

<https://www.chemistrylearner.com/copper.html>

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/80/mercury>

<https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element>

[https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Production\\_of\\_lignite\\_in\\_the\\_EU\\_-\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Production_of_lignite_in_the_EU_-_statistics)

<https://el.green-ecolog.com/15338516-classification-of-algae>



