



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΜΠΛΕ
ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΥΔΡΑΣ ΦΛΟΙΟΥ
ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ**

ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ ΑΡΕΤΗ

ΚΑΤΣΑΟΥΝΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:

ΜΠΕΖΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΑΡΤΑ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στην κυρία Μπέζα Παρασκευή και στον κύριο Αναστόπουλο Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η ικανότητα της προσρόφησης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (MB), χρησιμοποιώντας σαν προσροφητικό υλικό, πούδρα από φλοιό πορτοκαλιού. Έγιναν μετρήσεις διαφορετικών συγκεντρώσεων στα υδατικά διαλύματα της χρωστικής και εξετάστηκε ο τρόπος που επηρεάζει τη διαδικασία της προσρόφησης η δόση του προσροφητή, μεταβάλλοντας τη μάζα του.

Αρχικά έγινε γενική αναφορά στις πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος, που είναι πολλές και με μεγάλη έκταση. Αυτός είναι και ο λόγος, που οι επιστήμονες στρέφονται σε μεθόδους καθαρισμού των υδάτινων κυρίως πόρων, με τη χρήση γεωργικών αποβλήτων, που δεν έχουν κόστος.

Μελετήθηκε η δομή της χρωστικής, η σύστασή της, και κατά πόσο είναι επικίνδυνη για το περιβάλλον, τον άνθρωπο και όλους τους ζώντες οργανισμούς. Αναφέρθηκαν οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες για τον καθαρισμό της χρωστικής και τα προσροφητικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί. Δόθηκε έμφαση στα γεωργικά απόβλητα, που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές, καθώς και οι παράγοντες που επηρέασαν την προσρόφηση (θερμοκρασία, pH, ποσότητα προσροφητικού και χρόνος παραμονής του προσροφητή στο διάλυμα της χρωστικής).

Αναλύθηκε ο ορισμός της προσρόφησης, τα είδη, και οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich.

Στο πειραματικό μέρος, έγινε αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας και ακολούθησε γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων, που αφορούσαν τη μεταβολή δόσης προσροφητή σε διαφορετικά υδατικά διαλύματα της χρωστικής καθώς και πως επηρέασε η χρήση χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην προσρόφηση της χρωστικής.

ABSTRACT

In this thesis, the adsorption capacity of the methylene blue (MB) dye was studied, using orange peel powder as an adsorbent. Measurements were made of different concentrations in the aqueous solutions of the dye and the way in which it affects the adsorption process, the dose of the adsorbent, by changing its mass, was examined.

Initially, a general reference was made to the sources of environmental pollution, which are numerous and extensive. This is also the reason why scientists are turning to methods of purifying water resources mainly using agricultural waste, which have no cost.

The structure of the pigment, its composition, and whether it is dangerous for the environment, humans and all living organisms were studied. The methods that have been used in studies for the purification of the pigment and the adsorbent materials that have been used are reported. Emphasis was placed on the agricultural wastes, which were used as adsorbents, as well as the factors that affected the adsorption (temperature, pH, amount of adsorbent and time of residence of the adsorbent in the dye solution).

Adsorption definition, species, and Langmuir and Freundlich isotherms were analyzed.

In the experimental part, there was a detailed description of the process and followed by a graphical representation of the results, which related to the change of adsorbent dose in different aqueous solutions of the dye as well as how the use of sodium chloride (NaCl) in the dye adsorption affected the adsorption.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : Ρύπανση.....	1
1.1: Παρουσίαση ρύπανσης κατά τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος	1
1.2 Ανάλυση των ειδών ρύπανσης.....	2
1.2.1: Θαλάσσια ρύπανση.....	2
1.2.2: Ατμοσφαιρική ρύπανση	4
1.2.3: Ρύπανση των υδάτων.....	7
1.2.3.1: Ρύπανση από θρεπτικά	8
1.2.3.1.1: Νιτρικά Ιόντα.....	10
1.2.3.1.2: Φωσφορικά ιόντα	11
1.2.3.1.3: Αμμωνιακά ιόντα	13
1.2.4: Ρύπανση εδάφους.....	14
1.2.4.1: Βιομηχανική ρύπανση.....	16
1.2.4.1.1: Ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	16
1.2.4.1.1.1: Βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά νερά.....	17
1.2.4.1.1.2: Βαρέα μέταλλα σε Θαλάσσια περιβάλλοντα	18
1.2.4.1.1.3: Βαρέα μέταλλα σε δίκτυα ύδρευσης	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : Ανασκόπηση για το Μπλε του Μεθυλενίου: Ιδιότητες, Χρήσεις, Τοξικότητα.....	21
2.1 : Εισαγωγή.....	21
2.2: Ιδιότητες του μπλε του μεθυλενίου	24
2.3: Χρήσεις και εφαρμογές του μπλε του μεθυλενίου	26
2.4: Τοξικότητα του μπλε του μεθυλενίου	27
2.5: Μέθοδοι απομάκρυνσης του μπλε του μεθυλενίου	28
2.5.1 Μηχανισμοί προσρόφησης	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : Αγροτικά υπολείμματα για την προσρόφηση χρωστικών	31
3.1 Εισαγωγή.....	31
3.2 Γενική αναφορά	32
3.2.1 Προσροφητικά που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία	33
3.2.1.1 Ενεργός άνθρακας.....	33
3.2.1.2. Μη συμβατικά προσροφητικά χαμηλού κόστους	33
3.2.1.3. Βιοπροσροφητικά.....	33
3.2.1.4 Απόβλητα και υποπροϊόντα από τη γεωργία και βιομηχανία.....	34
3.2.1.5. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα.....	35
3.3 Κατηγορίες φλοιών αγροτικών υπολειμμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση χρωστικών.....	35
3.4 Φλοιός πορτοκαλιού	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : Προσρόφηση.....	39
4.1 Ορισμός προσρόφησης.....	39
4.2 Είδη προσρόφησης.....	39
4.2.1 Φυσική προσρόφηση.....	39
4.2.2 Χημική προσρόφηση.....	40
4.2.3 Ιοντοανταλλακτική προσρόφηση.....	40
4.3 Ισόθερμες προσρόφησης.....	41
4.3.1 Ισόθερμη του Langmuir.....	41
4.3.2 Ισόθερμη του Freundlich.....	42
4.4 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης.....	43
4.4.1 Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης.....	45
4.4.2 Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης.....	45
4.5 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης.....	46
4.6 Προσοροφητικά υλικά.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : Πειραματικό μέρος.....	49
5.1 Εισαγωγή.....	49
5.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού της χρωστικής.....	53
5.2.2: Προσδιορισμός της χρωστικής.....	53
5.2.3 Φασματομετρική ανάλυση.....	54
5.2.4 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.....	56
5.2.5: Επίδραση δόσης προσροφητή.....	57
5.2.6 Χρήση χλωριούχου νατρίου (NaCl) , ως διαλύτης της χρωστικής.....	59
5.2.7 Μοντέλα βιορόφησης.....	60
5.3 Αποτελέσματα.....	61
5.4 Συμπεράσματα.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Ρύπανση

1.1: Παρουσίαση ρύπανσης κατά τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό

Περιβάλλοντος

Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (ΕΟΠ), η ρύπανση μεταβάλλει τα στοιχεία του περιβάλλοντος, όπως ο αέρας, το νερό, το έδαφος, με τρόπο που μπορεί να τα καταστήσει επιβλαβή για τον άνθρωπο ή τη φύση. Στους διάφορους τύπους ρύπων περιλαμβάνονται τα χημικά, η σκόνη, ο θόρυβος και η ακτινοβολία. Οι ρύποι αυτοί έχουν διαφορετικές πηγές. Κάποιες από τις πηγές τους είναι εκτεταμένες, όπως οι μεταφορές και η γεωργία και κάποιες άλλες συνδέονται με έναν συγκεκριμένο τόπο, όπως είναι μια βιομηχανία ή μια μονάδα παραγωγής ενέργειας.

Οι ρύποι που εκλύονται σε ένα σημείο, ενδέχεται να αποδειχθούν επιζήμιοι, όχι μόνο σε τοπικό επίπεδο, αφού «ταξιδεύουν» σε μεγάλες αποστάσεις. Η έκδοση του 2020 του ΕΟΠ, εκφράζει τη ρύπανση μέσα από διάφορα πρίσματα, που σχετίζονται με τη δράση του οργανισμού και την ευρωπαϊκή νομοθεσία.



Εικόνα 1: Απεικόνιση της ρύπανσης στην έκθεση του ΕΟΠ

Σύμφωνα με τον ΕΟΠ:

- Οι μη βιώσιμες γεωργικές πρακτικές, έχουν σαν αποτέλεσμα τη μόλυνση του εδάφους, των υδάτων, της ατμόσφαιρας και των τροφίμων, την υπερεκμετάλλευση των φυσικών πόρων, καθώς και την απώλεια της βιοποικιλότητας και την υποβάθμιση του συστήματος.
- Ο αγροτικός τομέας ευθύνεται για ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των εκπομπών αμμωνίας στην Ευρώπη, και για ποσοστό της τάξης του 20% περίπου των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων πλην του μεθανίου, όπως του βενζολίου και της αιθανόλης.
- Η οικιακή θέρμανση είναι σημαντική πηγή ρύπανσης . Τα εμπορικά, διοικητικά και οικιακά κτήρια, ευθύνονται για το 52% των εκπομπών λεπτών σωματιδίων. Τα νοικοκυριά είναι επίσης πηγή απόρριψης ρύπων στο νερό.
- Η παραγωγή αποβλήτων και η ελλιπής διαχείρισή τους, συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση, και επηρεάζουν τα οικοσυστήματα. Οι χώροι αποβλήτων και η παράνομη απόρριψη, δημιουργούν περεταίρω κινδύνους, συμπεριλαμβανομένων της μόλυνσης του εδάφους και της αύξησης των θαλάσσιων απορριμμάτων.
- Η παραγωγή και η διανομή της ενέργειας, είναι οι κύριες πηγές εκπομπής οξειδίων του θείου (SO_x) , και σημαντικές πηγές εκπομπής οξειδίων του αζώτου (NO_x)
- Η οδική κυκλοφορία είναι η πλέον εκτεταμένη πηγή περιβαλλοντικού θορύβου, ενώ τα επιβλαβή επίπεδα θορύβου, επηρεάζουν πάνω από 100 εκατομμύρια άτομα στην Ευρώπη.
- Οι μεταφορές ευθύνονται για το 45% περίπου των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην Ευρώπη και για ένα σημαντικό ποσοστό των συνολικών εκπομπών όλων των βασικών ρύπων [1].

1.2 Ανάλυση των ειδών ρύπανσης

1.2.1: Θαλάσσια ρύπανση

Το θαλάσσιο περιβάλλον έχει επηρεαστεί αρνητικά από τους ρύπους, ιδιαίτερα στις παράκτιες ζώνες, όπου οι επιπτώσεις των μολυσμένων υδάτων στους ανθρώπους, τα ζώα και τα φυτά είναι πιο έντονα αισθητές. Ενώ η εργαστηριακή ανάλυση είναι απαραίτητη για

τον εντοπισμό πολλών ρύπων, η τηλεσκόπηση από αεροπλάνα και δορυφόρους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εντόπιση και την παρακολούθηση των απορρίψεων πετρελαίου και χημικών, τοξικών φυκιών και θερμικής ρύπανσης. Το πετρέλαιο είναι τοξικό για τα ψάρια και τα υδάτινα είδη. Η παρατεταμένη έκθεση επηρεάζει την αναπαραγωγή, την ανάπτυξη και τη διατροφή της υδρόβιας ζωής, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Μια πολύ μικρή ποσότητα πετρελαίου μπορεί να σκοτώσει ένα πουλί. Και όμως, υπάρχουν πολλές άλλες μορφές θαλάσσιας ρύπανσης, δεν είναι μόνο το θέμα του πετρελαίου.

Τα ατυχήματα μεγάλων σκαφών μπορούν επίσης να προκαλέσουν χημικούς ρύπους ή να χαθεί φορτίο τους στη θάλασσα. Η θαλάσσια ρύπανση μπορεί επίσης να προκληθεί εσωτερικά μακριά από το έδαφος μακριά από τη θάλασσα, από τις τοξικές ουσίες που ρίχνονται στα ποτάμια. Αφού όλα τα ποτάμια καταλήγουν τελικά στη θάλασσα, εκεί καταλήγουν και οι ουσίες που συμπεριλαμβάνονται στο νερό.

Οι μεταβολές στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσουν άλγη τα οποία θα αναπτυχθούν και θα εξαπλωθούν. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να σχετίζονται με την ποιότητα του νερού, τη θερμοκρασία, τα θρεπτικά συστατικά, το φως του ήλιου, ή άλλους παράγοντες. Ορισμένα από αυτά τα φύκια ίσως είναι επιβλαβή για τη θαλάσσια ζωή εξαντλώντας το οξυγόνο από τους ζώντες οργανισμούς ή απελευθερώνοντας τοξίνες [2].



Εικόνα 2: Ρύπανση που προκάλεσε δεξαμενόπλοιο στην Αλεξανδρούπολη

Σύμφωνα με το πλαίσιο του διεθνούς δικαίου, οι πηγές της θαλάσσιας ρύπανσης ορίζονται ως εξής:

- Χερσαίες πηγές και δραστηριότητες,
- Θαλάσσιες μεταφορές και άλλες θαλάσσιες δραστηριότητες όπως η αλιεία και η υδατοκαλλιέργεια,
- Η σκόπιμη ρίψη,

- Οι δραστηριότητες στο θαλάσσιο βυθό, συμπεριλαμβανομένων αυτών που βρίσκονται κοντά στο έδαφος και οι παράκτιες,
- Ατμοσφαιρικές πηγές. (Ηνωμένα Έθνη: Άτλαντας των Ωκεανών) [3].

1.2.2: Ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ατμοσφαιρική ρύπανση βλάπτει την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον. Στην Ευρώπη, οι εκπομπές πολλών ατμοσφαιρικών ρύπων έχουν μειωθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας στην περιοχή. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων παραμένουν σε υπερβολικά υψηλό επίπεδο και τα προβλήματα ποιότητας του αέρα εξακολουθούν να υπάρχουν. Σημαντικό ποσοστό του ευρωπαϊκού πληθυσμού κατοικεί σε περιοχές, ιδιαίτερα σε πόλεις, όπου παρουσιάζονται υπερβάσεις στα πρότυπα ποιότητας του αέρα: το όζον, το διοξείδιο του αζώτου και τα αιωρούμενα σωματίδια, ενέχουν σοβαρούς κινδύνους για την υγεία. Πολλές χώρες έχουν υπερβεί ένα ή περισσότερα από τα όρια εκπομπών του 2010 για τέσσερις σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Ως εκ τούτου, το θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης παραμένει σημαντικό.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα τοπικό πρόβλημα όλης της Ευρώπης και του βόρειου ημισφαιρίου. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εκλύονται σε μία χώρα ενδέχεται να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα και να επιδεινώσουν ή να καταστήσουν κακή την ποιότητα του αέρα, σε μια άλλη περιοχή. Τα αιωρούμενα σωματίδια, το διοξείδιο του αζώτου και το όζον αναγνωρίζονται πλέον κατά κανόνα ως οι τρεις σημαντικότεροι ρύποι από την άποψη των επιπτώσεων στην υγεία. Η μακροχρόνια και οξεία έκθεση σε αυτούς τους ρύπους ενδέχεται να προκαλέσει επιπτώσεις κυμαινόμενης βαρύτητας για την υγεία, από προσβολή του αναπνευστικού συστήματος έως πρόωρο θάνατο. Περίπου 90% του ευρωπαϊκού αστικού πληθυσμού εκτίθεται σε συγκεντρώσεις ρύπων που υπερβαίνουν τα όρια ποιότητας του αέρα τα οποία κρίνονται επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Παραδείγματος χάριν, τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα έχει υπολογισθεί ότι μειώνουν το προσδόκιμο ζωής στην ΕΕ κατά περισσότερο από οχτώ μήνες. Το βενζο-πυρένιο είναι καρκινογόνος ρύπος που προκαλεί ολόένα και μεγαλύτερη ανησυχία και, σε ορισμένες αστικές περιοχές, ιδιαίτερα της κεντρικής και νότιας Ευρώπης, βρίσκεται σε συγκεντρώσεις πάνω από το όριο που έχει τεθεί για την προστασία της ανθρώπινης υγείας.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση καταστρέφει επίσης το περιβάλλον μας.

- Η οξίνιση (μείωση της τιμής του pH των υδάτων) μειώθηκε σημαντικά την περίοδο 1990-2010 σε περιοχές της Ευρώπης με ευαίσθητα οικοσυστήματα που έχουν υποστεί όξινες εναποθέσεις πλεονάζοντος θείου και αζωτούχων ενώσεων.
- Ο ευτροφισμός, ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα που οφείλεται στην απόρριψη πλεονάζοντων θρεπτικών στοιχείων στα οικοσυστήματα, σημείωσε μικρότερη πρόοδο. Η έκταση των ευαίσθητων οικοσυστημάτων που προσβάλλονταν από το πλεονάζον ατμοσφαιρικό άζωτο μειώθηκε ελάχιστα μεταξύ του 1990 και του 2010.
- Οι ζημιές σε καλλιέργειες προκαλούνται από έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Οι περισσότερες γεωργικές καλλιέργειες εκτίθενται σε επίπεδα όζοντος που υπερβαίνουν τον μακροπρόθεσμο στόχο της ΕΕ για την προστασία της βλάστησης. Περιλαμβάνεται κυρίως σημαντικό τμήμα των γεωργικών περιοχών, ιδιαίτερα στη νότια, κεντρική και ανατολική Ευρώπη.

Η ποιότητα του αέρα της Ευρώπης δεν βελτιώνεται πάντα με βάση τη γενική μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι λόγοι για το εν λόγω φαινόμενο είναι πολύπλοκοι:

- δεν υπάρχει πάντα σαφής γραμμική σχέση ανάμεσα στις μειούμενες εκπομπές και τις συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων στον αέρα,
- το πρόβλημα της μεταφοράς ατμοσφαιρικών ρύπων σε μεγάλη απόσταση από άλλες χώρες του βόρειου ημισφαιρίου στην Ευρώπη οξύνεται διαρκώς.

Ως εκ τούτου, εξακολουθούν να απαιτούνται στοχοθετημένες προσπάθειες μείωσης των εκπομπών για περαιτέρω προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος στην Ευρώπη.

Υπάρχουν διάφορες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης:

- καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οι μεταφορές, η βιομηχανία και τα νοικοκυριά,
- βιομηχανικές διεργασίες και χρήση διαλυτών, για παράδειγμα σε βιομηχανίες χημικών και ορυκτών,
- γεωργία,
- διαχείριση αποβλήτων, και

- ηφαιστειογενείς εκρήξεις, κονιορτός (μεγάλη ποσότητα σκόνης, που τη σηκώνει ο αέρας), εκνέφωση θαλάσσιου άλατος και εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από εργοστάσια είναι παραδείγματα φυσικών πηγών εκπομπών.

Ο μακροπρόθεσμος στόχος της ΕΕ είναι η επίτευξη επιπέδων ποιότητας αέρα που δεν οδηγούν σε απαράδεκτες επιπτώσεις ή κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον. Η ΕΕ δρα σε πολλά επίπεδα για τη μείωση της έκθεσης σε ατμοσφαιρική ρύπανση μέσω της νομοθεσίας, της συνεργασίας σε τομείς που ευθύνονται για την ατμοσφαιρική ρύπανση επίσης με διεθνείς, εθνικές, περιφερειακές αρχές και μη κυβερνητικούς οργανισμούς, καθώς και μέσω της έρευνας. Οι πολιτικές της ΕΕ αποσκοπούν στη μείωση της έκθεσης σε ατμοσφαιρική ρύπανση με μείωση των εκπομπών και καθορισμό ορίων και στοχοθετημένων τιμών για την ποιότητα του αέρα. Στο τέλος του 2013, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ενέκρινε την προτεινόμενη δέσμη μέτρων για την ποιότητα του καθαρού αέρα η οποία περιλαμβάνει νέα μέτρα για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.



Εικόνα 3: ΟΗΕ: Η ατμοσφαιρική ρύπανση αφαιρεί 7 εκατομμύρια ζωές ετησίως

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος (ΕΟΠ) είναι το κέντρο δεδομένων για την ατμοσφαιρική ρύπανση της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Υποστηρίζει την εφαρμογή της νομοθεσίας της ΕΕ που συνδέεται με τις εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα και την ποιότητα του αέρα. Ο ΕΟΠ συνεισφέρει επίσης στην αξιολόγηση των πολιτικών της ΕΕ για την ατμοσφαιρική ρύπανση και στην ανάπτυξη μακροπρόθεσμων στρατηγικών για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα στην Ευρώπη.

Η δραστηριότητα του ΕΟΠ εστιάζει στην:

- δημοσιοποίηση δεδομένων για την ατμοσφαιρική ρύπανση,

- τεκμηρίωση και αξιολόγηση των τάσεων στην ατμοσφαιρική ρύπανση και των σχετικών πολιτικών και μέτρων στην Ευρώπη, και στη
- διερεύνηση των συσχετίσεων και των συνεργιών ανάμεσα στην ατμοσφαιρική ρύπανση και τις πολιτικές σε διάφορους τομείς, όπως οι εξής: κλιματική αλλαγή, ενέργεια, μεταφορές και βιομηχανία [4].

Το 2015 ο ΟΗΕ υιοθέτησε τη Συμφωνία του Παρισιού, η οποία έθετε το πλαίσιο των προσπαθειών για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Ο Γκουτέρες προειδοποίησε πως ακόμη και αυτές οι δράσεις, που συμφωνήθηκαν, ενδεχομένως να μην είναι τελικά αρκετές. Παράλληλα υπενθύμισε την πρόσφατη μελέτη, που έδειξε ότι 1 εκατομμύριο είδη στον πλανήτη απειλούνται με εξαφάνιση, ενώ αναφερόμενος στην πρόσφατη επίσκεψή του στο Νότιο Ειρηνικό, είδε «από πρώτο χέρι τις σοβαρές και επιδεινούμενες επιπτώσεις της παγκόσμιας κλιματικής έκτακτης ανάγκης» [5].



Εικόνα 4: *Όπου δεν δραστηριοποιείται πολύ ο άνθρωπος, το περιβάλλον είναι καθαρό*

1.2.3: Ρύπανση των υδάτων

Με τον όρο ρύπανση υδάτων εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς αλλά και τις βιομηχανικές διαδικασίες και τις συνθήκες ζωής [6].



Εικόνα 5: Ρύπανση ποταμού από βιομηχανικά απόβλητα

Πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούν να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα των ποταμών μας, των λιμνών, των θαλασσών και του υδροφόρου ορίζοντα. Η ποιότητα των υδάτων επηρεάζεται άμεσα από απορρίψεις, όπως από εργοστάσια ή σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, τις ονομαζόμενες «σημειακές πηγές ρύπανσης». Μπορεί επίσης να επηρεαστεί από ρύπανση που προέρχεται από διάχυτες πηγές, όπως θρεπτικά συστατικά και φυτοφάρμακα από γεωργικές δραστηριότητες και ρύπους που αποδεσμεύονται από τη βιομηχανία στην ατμόσφαιρα και οι οποίοι στη συνέχεια πέφτουν στη γη και στη θάλασσα, την ονομαζόμενη «διάχυτη ρύπανση». Η κύρια σημειακή πηγή της ρύπανσης των υδάτων προέρχεται από απόβλητα και από την επεξεργασία λυμάτων, ενώ για τη διάχυτη ρύπανση, οι κύριες πηγές είναι η γεωργική δραστηριότητα και οι μονάδες παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα (μέσω της ατμόσφαιρας). Επισημαίνεται ότι ενώ οι σταθμοί επεξεργασίας λυμάτων προσδιορίζονται ως «σημειακή πηγή», δεν αποτελούν την πραγματική πηγή, καθώς η επεξεργασία τους αφορά τα οικιακά λύματα [7].

1.2.3.1: Ρύπανση από θρεπτικά

Η θρεπτική ρύπανση είναι ένας τύπος ρύπανσης του νερού που συμβαίνει όταν η παρουσία πάρα πολλών θρεπτικών συστατικών προκαλεί περιβαλλοντική βλάβη. Η πιο κοινή επίδραση αυτού του τύπου ρύπανσης είναι ο θάνατος των ψαριών και άλλων υδρόβιων ζώων. Η θρεπτική ρύπανση προκαλείται συχνά από την απελευθέρωση αζώτου ή φωσφόρου σε ένα υδάτινο σώμα. Αυτά δεν είναι άμεσα τοξικά για τα ψάρια, αλλά δρουν διαταράσσοντας την οικολογική ισορροπία μέσω μιας πολύπλοκης

διαδικασίας. Η απορροή αζώτου και φωσφόρου συνδέεται με τις γεωργικές πρακτικές, κάτι που είναι ένας λόγος που οι αγροτικές περιοχές είναι οι πιο συχνές περιοχές ρύπανσης με θρεπτικά συστατικά.



Εικόνα 6: Ρύπανση από θρεπτικά συστατικά που προκαλείται από την επιφανειακή απορροή του εδάφους και του λιπάσματος κατά τη διάρκεια μιας καταιγίδας

Το να υπάρχουν πάρα πολλά θρεπτικά συστατικά είναι επιβλαβές γιατί προκαλεί την υπερανάπτυξη της υδρόβιας φυτικής ζωής, ιδιαίτερα των φωτοσυνθετικών φυκιών. Όταν διεγείρεται από την παρουσία περίσσειας θρεπτικών συστατικών, αυτά τα φύκια μπορούν να σχηματίσουν χαλάκια στην επιφάνεια του νερού. Όταν τα επιφανειακά φύκια πεθαίνουν, παράγεται λιγότερο οξυγόνο στο νερό επειδή τα φύκια κάτω από την επιφάνεια δεν λαμβάνουν αρκετό ηλιακό φως. Εάν υπάρχει μεγάλη ζήτηση οξυγόνου σε ένα τέτοιο υδάτινο σώμα, τα επίπεδα οξυγόνου μπορεί να πέσουν σε σημείο, που τα ψάρια και άλλα υδρόβια ζώα αρχίζουν να πεθαίνουν. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ευτροφισμός όταν συμβαίνει φυσικά, και τεχνητός ευτροφισμός όταν προκαλείται από ανθρωπογενείς θρεπτικές πηγές.

Η περίσσεια αζώτου και φωσφόρου που προκαλούν θρεπτική ρύπανση είναι συνήθως αποτέλεσμα αγροτικής δραστηριότητας. Το άζωτο χρησιμοποιείται στα λιπάσματα και υπάρχει στα ζωικά απόβλητα που προέρχονται από τις ζωοτροφές. Ο φώσφορος είναι επίσης ένα συστατικό των λιπασμάτων της γεωργίας ή των επεξεργασμένων λυμάτων. Συνήθως αυτά τα στοιχεία, που είναι απαραίτητα για τη ζωή, απαντώνται φυσικά, μόνο σε περιορισμένες ποσότητες. Με τον ίδιο τρόπο που αυτά τα λιπάσματα αυξάνουν την ανάπτυξη των καλλιεργειών, μπορούν να προκαλέσουν την

ανάπτυξη ή την υπερανάπτυξη φυκιών που σχετίζονται με περιπτώσεις ρύπανσης από θρεπτικά συστατικά [8].

1.2.3.1.1: Νιτρικά Ιόντα

Το νιτρικό ιόν είναι η σταθερή μορφή του οξειδωμένου αζώτου των NO_3^- . Τα NO_3^- παίζουν ουσιώδη ρολό στην αύξηση των φυτικών οργανισμών, κυρίως ως συστατικό των πρωτεϊνών. Η παρουσία όμως NO_3^- σε υψηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά και υπόγεια νερά είναι δυνατό να θέσει σε κίνδυνο και τον άνθρωπο με την κατανάλωση ποσίου νερού και διαφόρων τροφίμων με υψηλή συγκέντρωση NO_3^- .

Τα νιτρικά διαλύονται εύκολα στο νερό και έχουν βρεθεί στη βροχή, στο χιόνι, στους ποταμούς, στις λίμνες, στη θάλασσα και στα πορώδη πετρώματα όπως είναι τα ανθρακικά και τα αμμώδη. Το πόσιμο νερό που προέρχεται από τις ανωτέρω πηγές παρουσιάζει μια σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης των NO_3^- τα τελευταία 40 έτη. Αυτή η αύξηση συμπίπτει με την αύξηση της χρήσης των αζωτούχων λιπασμάτων στη γεωργία [9].

Το πρόβλημα των νιτρικών (NO_3^-) θα πρέπει να ονομάζεται πρόβλημα νιτροδών (NO_2^-) διότι τα NO_2^- είναι αυτά που επηρεάζουν αρνητικά την υγεία των ανθρώπων. Τα νιτρικά αντιθέτως χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των τροφίμων. Τα NO_3^- μετατρέπονται σε NO_2^- με την παρουσία μικροοργανισμών σε περιβάλλον έλλειψης οξυγόνου. Αυτό μπορεί να συμβεί στο έδαφος, στο νερό και στο ανθρώπινο σώμα.



Εικόνα 7: Ένα παράδειγμα στο Τενεσί για το πώς το έδαφος από γονιμοποιημένα χωράφια μπορεί γρήγορα να μετατραπεί σε απορροή δημιουργώντας μια ροή θρεπτικών ουσιών που ρέει σε ένα τοπικό υδάτινο σώμα.

Τα NO_3^- στο ανθρώπινο σώμα δεν είναι τοξικά. Στην Ιατρική χρησιμοποιούνται με την μορφή του NH_4NO_3 για την θεραπεία της πέτρας των νεφρών των ανθρώπων. Τα NO_3^- γίνονται πρόβλημα όταν μετατρέπονται σε NO_2^- , και όταν αυτό συμβαίνει είναι δυνατή η εμφάνιση ασθενειών όπως η μεθαιμογλοβιναιμία και ο καρκίνος του στομάχου.

Τα νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται κυρίως στην παρασκευή λιπασμάτων. Η εντατικοποίηση της αγροτικής παραγωγής οδήγησε στη χρήση, μετά το 1950 τεράστιων ποσοτήτων λιπασμάτων που περιείχαν άζωτο με την μορφή των νιτρικών ιόντων. Τα νιτρικά ιόντα είναι προϊόν της αποικοδόμησης των πρωτεϊνών στο νερό. Τα φυτά δεν αξιοποιούν το σύνολο του προστιθέμενου αζώτου και σε συνδυασμό με την μεγάλη διαλυτότητα των νιτρικών ιόντων στο νερό αυτά παρασύρονται προς τα βαθύτερα υδροφόρα στρώματα. Εκεί αν επικρατούν αερόβιες συνθήκες παραμένουν σαν νιτρικά ενώ αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες ανάγονται σε νιτρώδη ιόντα αλλά η διαδικασία αυτή μπορεί να φτάσει και μέχρι πλήρους μετατροπής σε μοριακό άζωτο (απονιτροποίηση).

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά νερά είναι σχετικά χαμηλή (0-18mg/l) αλλά όταν υπάρχουν εισροές από στραγγίσματα γεωργικών εκμεταλλεύσεων, οι συγκεντρώσεις μπορεί να φτάσουν σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα [10].

Σε υπόγεια νερά που δεν επηρεάζονται από εντατικές γεωργικές εκμεταλλεύσεις οι συνήθεις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων είναι μερικά mg/l.

1.2.3.1.2: Φωσφορικά ιόντα

Στα επιφανειακά νερά και στα απόβλητα, ο φώσφορος απαντάται σε πολλές μορφές, πιο συχνά με τη μορφή ορθοφωσφορικών (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) και πολυορθοφωσφορικών ιόντων και ως οργανικός φώσφορος, δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Όταν τα νερά είναι καθαρά, τα ορθοφωσφορικά ιόντα ανιχνεύονται σε μικρές ποσότητες. Τα ιόντα αυτά προέρχονται κυρίως από τις βροχές και από την διάβρωση ορθοφωσφορικών πετρωμάτων [11].

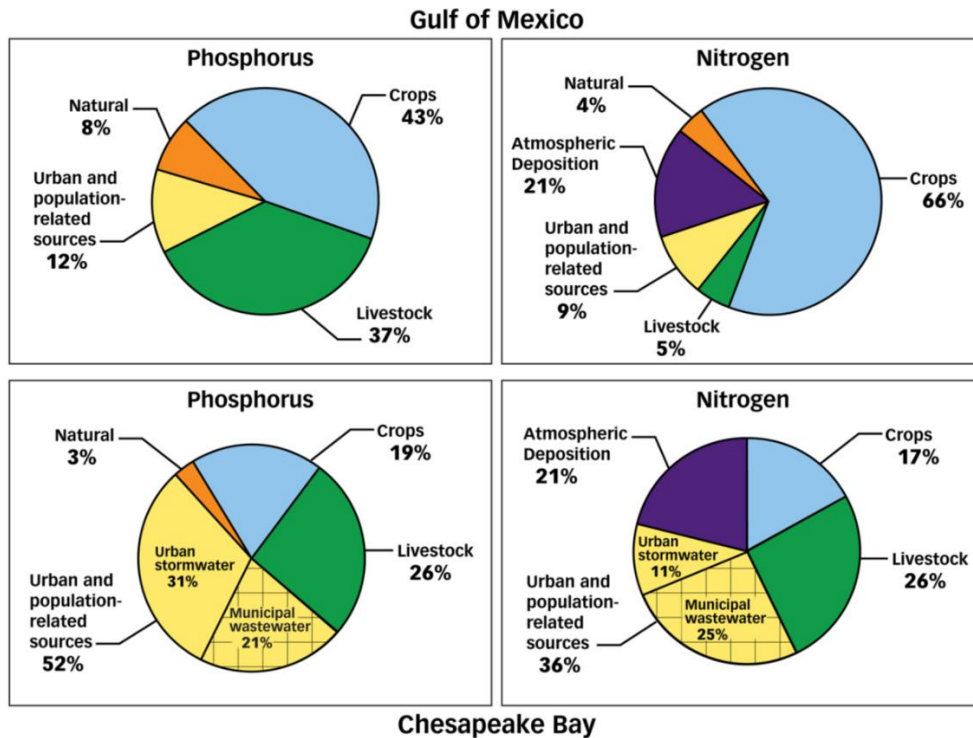
Η παρουσία του φώσφορου στα επιφανειακά νερά, οφείλεται σε πολλές πηγές φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης:

- Απορρυπαντικά οικιακής ή βιομηχανικής χρήσης περιέχουν πολυφωσφορικά ιόντα για την αποσκλήρυνση του νερού. Έτσι καταλήγουν στους επιφανειακούς αποδέκτες, επιβαρυνόμενα με σημαντικές ποσότητες φωσφόρου.
- Φωσφορούχα λιπάσματα που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες, δεν δεσμεύονται ποσοτικά από τα φυτά ή το έδαφος και έτσι οι εκπλύσεις εδαφών περιέχουν και αυτές σημαντικά φορτία φωσφόρου.
- Οργανικός φώσφορος, δημιουργείται κυρίως και από βιολογικές διαδικασίες. Περιέχεται στα περιττώματα και υπολείμματα τροφών.

Ο φώσφορος είναι το βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών και η έλλειψή του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη της πρωτογενούς παράγωγης σε μια υδατική μάζα. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου καταγράφονται υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου, παρουσιάζεται το φαινόμενο του ευτροφισμού, το οποίο αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο πρόβλημα σε ποταμούς, λίμνες, και παράκτιες περιοχές [11].

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της διαδικασίας είναι η λεγόμενη νεκρή ζώνη που εμφανίζεται κάθε χρόνο στον Κόλπο του Μεξικού. Η νεκρή ζώνη προκαλείται από άζωτο που μεταφέρεται στον Κόλπο από τον ποταμό Μισισσιπή. Ο Μισισσιπής αποστραγγίζει μεγάλο μέρος της γης στις Μεσοδυτικές Ηνωμένες Πολιτείες, μια περιοχή γνωστή για τις γεωργικές της δραστηριότητες και τη γεωργία. Στον Κόλπο του Μεξικού, το επιπλέον άζωτο προκαλεί άνθιση φυκιών, τα οποία πεθαίνουν και εξαντλούν το οξυγόνο στο νερό. Ψάρια και οστρακοειδή που δεν μπορούν να ξεφύγουν από τη ζώνη, πεθαίνουν.

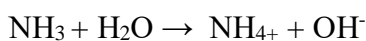
Ενώ μπορεί να είναι δύσκολο να τερματιστούν όλες οι περιπτώσεις ρύπανσης με θρεπτικά συστατικά, η διαχείριση τέτοιων περιπτώσεων περιλαμβάνει τη διασφάλιση, ότι πάρα πολλά θρεπτικά συστατικά δεν εισέρχονται στην πλωτή οδό. Ορισμένοι τρόποι για να πραγματοποιηθεί αυτό είναι η μείωση ή ο καλύτερος έλεγχος της χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων, η χρήση σαπουνιού που δεν περιέχει φωσφορικά άλατα και η βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας νερού [8].



Εικόνα 8: Η γεωργία είναι η κύρια πηγή ρύπανσης από θρεπτικά συστατικά στον Κόλπο του Μεξικού. Στον κόλπο Chesapeake, η γεωργία είναι μια σημαντική πηγή, μαζί με τις αστικές περιοχές και την ατμοσφαιρική εναπόθεση.

1.2.3.1.3: Αμμωνιακά ιόντα

Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να βρίσκεται υπό την μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) ή ελεύθερης αμμωνίας (NH_3), ανάλογα με το pH του διαλύματος, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση ισορροπίας:



Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση του αμμωνίου είναι χαμηλή και συνήθως κάτω από 0,5 mg/l. Ωστόσο, σε υπόγεια νερά που το υπέδαφος είναι πλούσιο σε ουσίες ή περιέχει στρώματα πλούσια σε σίδηρο, το αμμώνιο μπορεί να ανέλθει στα 1-3 mg/l. Σε νερό από πολύ βαθιούς υδροφορείς έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μέχρι και 50 mg/l.

Η αμμωνία είναι προϊόν αποσύνθεσης των φυτικών και ζωικών πρωτεϊνών και απορριμμάτων. Σχηματίζεται ακόμα από την διάσπαση της ουρίας και του ουρικού οξέος. Με δεδομένο ότι πολλά λιπάσματα περιέχουν αμμωνία και ενώσεις αμμωνίας η

έκπλυση των χωραφιών μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο νερό [11].

Το αμμώνιο δεν επηρεάζει την υγεία στις συνήθεις συγκεντρώσεις που απαντάται στο πόσιμο νερό (συνήθως κάτω από 0,5 mg/l) αλλά ούτε και σε υψηλότερες. Συνήθως αυξημένες συγκεντρώσεις γίνονται αντιληπτές με την οσμή. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, στη χώρα μας, η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση αμμωνιακών στο πόσιμο νερό είναι 0,5mg/l [10].

1.2.4: Ρύπανση εδάφους

Η ρύπανση του εδάφους είναι αόρατη στο ανθρώπινο μάτι, αλλά διακυβεύει την ποιότητα των τροφίμων που τρώμε, το νερό που πίνουμε και τον αέρα που αναπνέουμε και θέτει σε κίνδυνο την υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Οι περισσότεροι μολυσματικοί παράγοντες προέρχονται από δραστηριότητες όπως οι βιομηχανικές διεργασίες και οι εξορύξεις, η κακή διαχείριση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, οι μη βιώσιμες γεωργικές πρακτικές, τα ατυχήματα που κυμαίνονται από μικρές χημικές διαρροές έως ατυχήματα σε πυρηνικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας και τις πολλές επιπτώσεις των ένοπλων συγκρούσεων.

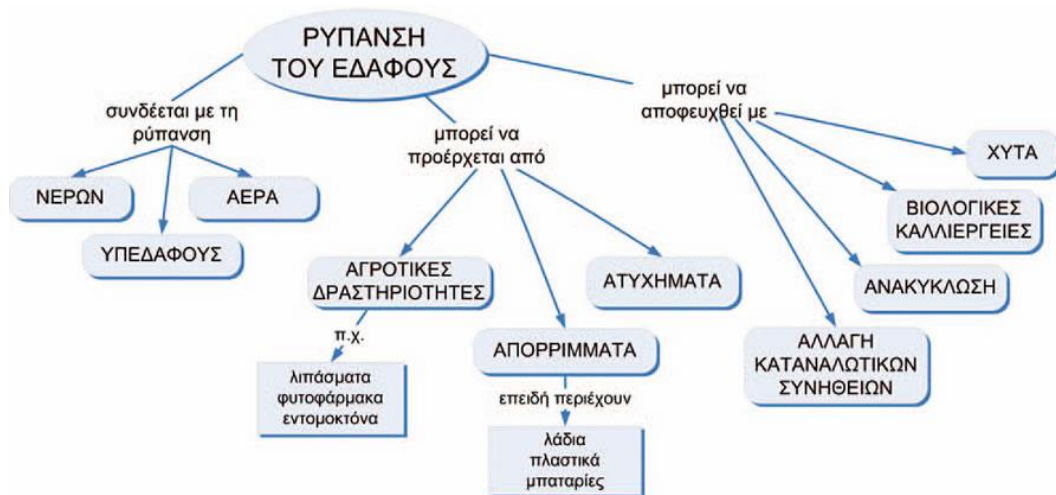
Η ρύπανση δεν γνωρίζει σύνορα. Οι μολυσματικές ουσίες εξαπλώνονται σε χερσαία και υδρόβια οικοσυστήματα και πολλές διαχέονται παγκοσμίως μέσω της ατμόσφαιρας. Επιπλέον, αναδιανέμονται εξαιτίας της παγκοσμιοποιημένης οικονομίας μέσω των αλυσίδων τροφίμων και παραγωγής [12].



Εικόνα 9: Η εντατική καλλιέργεια της γης με συνεχή αύξηση της κατανάλωσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, οδηγεί στην αλλοίωση του εδάφους και στην ελάττωση της εδαφικής γονιμότητας

Η ρύπανση του εδάφους προέρχεται κυρίως από:

- λιπάσματα και φυτοφάρμακα,
- στερεά απόβλητα (απορρίμματα),
- βιομηχανικά απόβλητα,
- ραδιενεργά κατάλοιπα,
- όξινη βροχή



Εικόνα 10: Συνοπτικά η ρύπανση του εδάφους

Η παγκόσμια παραγωγή βιομηχανικών χημικών προϊόντων διπλασιάζεται κάθε χρόνο από τις αρχές του 21^{ου} αιώνα και ανέρχεται σε 2,3 δισ. τόνους, σύμφωνα με την έκθεση, και προβλέπεται σχεδόν να διπλασιαστεί ξανά έως το 2030. Κάτι που σημαίνει ότι η ρύπανση του εδάφους αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω. Μεταξύ 2000 και 2017 η χρήση φυτοφαρμάκων αυξήθηκε κατά 75%, με περίπου 109 εκατ. τόνους συνθετικών λιπασμάτων αζώτου να χρησιμοποιούνται παγκοσμίως μόνο το 2018.



Εικόνα 11: Σωστή διαχείριση όχι μόνο των φυτοφαρμάκων, αλλά και των συσκευασιών τους.

Το μέλλον των εδαφών φαίνεται ζοφερό και η κατάστασή τους είναι εξίσου σημαντική με την έκτακτη ανάγκη για το κλίμα και την καταστροφή του φυσικού κόσμου πάνω από το έδαφος, σύμφωνα με τους επιστήμονες που συνέταξαν μια άλλη έκθεση του ΟΗΕ για τη βιοποικιλότητα του εδάφους, η οποία δημοσιεύθηκε τον Δεκέμβριο του 2021. Από τη Βιομηχανική Επανάσταση, περίπου 135 δισεκατομμύρια τόνοι εδάφους έχουν χαθεί από τις καλλιεργήσιμες εκτάσεις και, δεδομένου ότι χρειάζονται χιλιάδες χρόνια για τη δημιουργία των εδαφών, απαιτείται επείγουσα προστασία και αποκατάσταση των εδαφών που παραμένουν, ανέφεραν οι επιστήμονες [12].

1.2.4.1: Βιομηχανική ρύπανση

Αποτελούν τις υγρές βιομηχανικές απορροές (νερό ή παραπροϊόντα) που σχετίζονται με την παραγωγική διαδικασία της βιομηχανίας. Η βιομηχανική ρύπανση που επιβαρύνει τα νερά της Ελλάδας είναι:

- Οργανική, με επιπτώσεις στην κατανάλωση οξυγόνου των νερών, όπως από τις βιομηχανίες τροφίμων που είναι ανεπτυγμένες στην Ελλάδα (βιομηχανίες παστερίωσης γάλατος, σφαγεία).
- Ρύπανση με θρεπτικά, με επιπτώσεις την εμφάνιση ευτροφισμού στα νερά όπως από βιομηχανίες λιπασμάτων ή βιομηχανίες.
- Ρύπανση με βαρέα μέταλλα, όπως από χημικές βιομηχανίες και βυρσοδεψεία.
- Θερμική ρύπανση από νερά ψύξης.

1.2.4.1.1: Ρύπανση από βαρέα μέταλλα

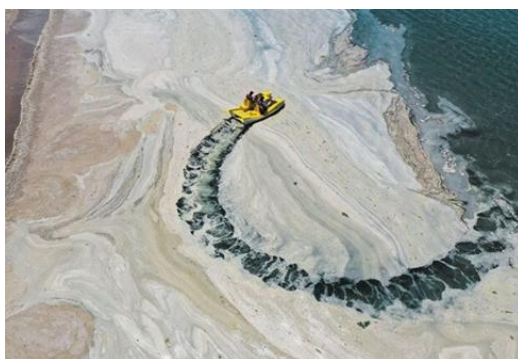
Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Όταν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα.

Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση. Τοξικά και επικίνδυνα είναι και

ορισμένα μεταλλοειδή, όπως είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το τελλούριο και το αντιμόνιο. Τα στοιχεία αυτά εξετάζονται μαζί με τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα έχουν ταξινομηθεί από την εθνική ακαδημία επιστημών των Η.Π.Α., με βάση την τοξικότητά τους στα ψάρια, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσώρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο, με την εξής σειρά:

$Hg > Cd > Ag > Ni > Pb > As > Sn > Zn$

Τα βαρέα μέταλλα δεν δημιουργούνται, ούτε ανοικοδομούνται από βιολογικές διεργασίες, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Επίσης μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη [13].



Εικόνα 12: *Θαλάσσια βλέννα: Βιομηχανική ρύπανση και κλιματική κρίση επιδεινώνουν την οικολογική καταστροφή.*

1.2.4.1.1.1: Βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά νερά

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Οι πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων σχετίζονται τόσο με τις φυσικές διεργασίες όσο και με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι βασικές φυσικές διεργασίες που συμβάλλουν στην ρύπανση αυτή, είναι η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών καθώς και η έκπλυση των εδαφών. Οι διεργασίες αυτές ελέγχονται σημαντικά από βιολογικούς και μικροβιολογικούς παράγοντες. Οι ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων οφείλονται κυρίως στις μεταλλουργικές δραστηριότητες, στις βιομηχανίες και στα αστικά λύματα. Τα κυριότερα ιχνοστοιχεία – μέταλλα που ρυπαίνουν με την παρουσία τους τα ύδατα είναι τα ακόλουθα: As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Se, Sr & Zn.

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα δεν παραμένουν σε διαλυτές μορφές για μεγάλο χρονικό διάστημα στα νερά, αλλά βρίσκονται κυρίως σαν αιωρούμενα κolloειδή ή προσροφώνται στην οργανική ουσία και την άργιλο ή απορροφώνται από τις ρίζες των υδρόβιων φυτών. Το φυτοπλαγκτόν και τα ανώτερα υδρόβια φυτά συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους, εκλεκτικά, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα νερά να ελαττώνονται κάποιες εποχές και να αυξάνεται η διαλυτότητά τους κατά τη σήψη των φυτών [11].

1.2.4.1.1.2: Βαρέα μέταλλα σε Θαλάσσια περιβάλλοντα

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια σημαντική μορφή ρύπανσης για το θαλάσσιο περιβάλλον εξαιτίας της τοξικότητάς τους, αν και δεν είναι ορατή και σχετίζονται με πλήθος ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους απαντάται στη χημική βιομηχανία όπως: βιομηχανίες παράγωγης χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κ.λπ., όπου χρησιμοποιούν ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Επίσης, πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης, σημαντικές ποσότητες χαλκού, οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψύξης.

Ακόμη η χρήση μολυβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολυβδου στην ατμόσφαιρα, που ακολούθως, μέσω των νερών της βροχής, οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στη θάλασσα.

Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων (που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων), από τη χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κ.λπ.

Η καύση των απορριμμάτων είναι ένας ακόμη τρόπος εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων καταλήγουν μέσω των νερών της βροχής στην θάλασσα.

Ένα μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στη θάλασσα οφείλεται και σε φυσικές πηγές. Κυρίως πρόκειται για διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα [14].

Τα βαρέα μέταλλα που έχουν βιολογικό ενδιαφέρον διαιρούνται σε δυο κατηγορίες:

α) Στα μέταλλα τα όποια σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα στο μεταβολισμό των οργανισμών, αλλά σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικά.

β) Στα μέταλλα όπως, ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, το σελήνιο και το αρσενικό που είναι τοξικά ακόμα και σε μικρές ποσότητες [15].

Τα θαλάσσια πτηνά που τρέφονται από ψαριά τα όποια περιέχουν υδράργυρο συσσωρεύουν το μέταλλο αυτό στο συκώτι και τα φτερά τους, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σοβαρά οι φυσιολογικές τους λειτουργίες ή να προκαλείται θάνατος. Αντιθέτως τα θαλάσσια θηλαστικά (π.χ. φώκιες, δελφίνια) διαθέτουν ένα φυσικό μηχανισμό αποτοξίνωσης εναντίον του υδραργύρου, που οφείλεται στην παράγωγή της αντιτοξικής ουσίας από το σελήνιο που περιέχεται στους ιστούς τους και τον προσβαλλόμενο με τη διατροφή τους μεθυλικό υδράργυρο.

Το κάδμιο συσσωρεύεται στους ιστούς των θαλάσσιων φυτών και ζώων. Οργανισμοί οι όποιοι συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες καδμίου είναι κυρίως τα μαλάκια. Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο μέταλλο για τα θαλάσσια ζώα και κυρίως για τα αρθρόποδα, τα γαστερόποδα και τα κεφαλόποδα, στα όποια η αναπνευστική χρωστική του αίματος, η αιμοκυανίνη περιέχει χαλκό. Οι οργανισμοί αυτοί, όταν ζουν σε περιοχές που ρυπαίνονται από χαλκό, συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες του μετάλλου αυτού στο ήπαρ και το πάγκρεας, αλλά και στο μυϊκό ιστό. Αντίθετα ο χαλκός θεωρείται ως ένα από τα πλέον τοξικά μέταλλα για τους θαλάσσιους οργανισμούς και έχει παρατηρηθεί ότι η πρόσληψη του σε μεγάλες ποσότητες έχει προκαλέσει το θάνατο του πλαγκτόν, των ιχθύων, και των οργανισμών που διαβιούσαν σε περιοχές με έντονη ρύπανση από αυτό το μέταλλο. Ο χαλκός μέσω θαλάσσιας διατροφής σπάνια είναι επικίνδυνος για τη δημόσια υγεία [16].

1.2.4.1.1.3: Βαρέα μέταλλα σε δίκτυα ύδρευσης

Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να εμφανιστούν και στο πόσιμο νερό όχι σε μεγάλες συγκεντρώσεις αλλά σε συγκεντρώσεις που μπορούν να θεωρηθούν αξιοπρόσεκτες. Τα βαρέα μέταλλα που μπορεί να εμφανιστούν στο πόσιμο νερό είναι ο χαλκός και ο μόλυβδος και αυτό οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης τους στα δίκτυα σωληνώσεων. Όταν δεν υπάρχει καλή συντήρηση, η φθορά των σωληνώσεων έχει σαν αποτέλεσμα να

εμφανίζονται, αυτών των μετάλλων συγκεντρώσεις πιο μεγάλες από τις προβλεπόμενες αλλά και πάλι συνήθως αυτές είναι κάτω από τα επιθυμητά όρια που ορίζονται από το Κράτος και την Ευρωπαϊκή Ένωση [11].

Συνοψίζοντας, η μη διαθεσιμότητα καθαρού πόσιμου νερού είναι ένα από τα σημαντικά ζητήματα υγείας στη σύγχρονη εποχή. Οι βιομηχανικές βαφές είναι μία από τις κυρίαρχες χημικές ουσίες που καθιστούν το νερό ακατάλληλο για πόση. Μια από αυτές είναι το μπλε του μεθυλενίου (MB), που είναι τοξικό, καρκινογόνο και μη βιοαποδομήσιμο και μπορεί να προκαλέσει σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία και την περιβαλλοντική ασφάλεια. Συνήθως απελευθερώνεται σε φυσικές πηγές νερού, οι οποίες γίνονται απειλή για την υγεία των ανθρώπων και των ζωντανών οργανισμών. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης μιας φιλικής ως προς το περιβάλλον, αποδοτικής τεχνολογίας για την αφαίρεση του MB από τα λύματα. Έχουν επίσης μελετηθεί οι μελλοντικές προοπτικές χρήσης του MB σε βιομηχανική κλίμακα [17].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : Ανασκόπηση για το Μπλε του Μεθυλενίου:

Ιδιότητες, Χρήσεις, Τοξικότητα

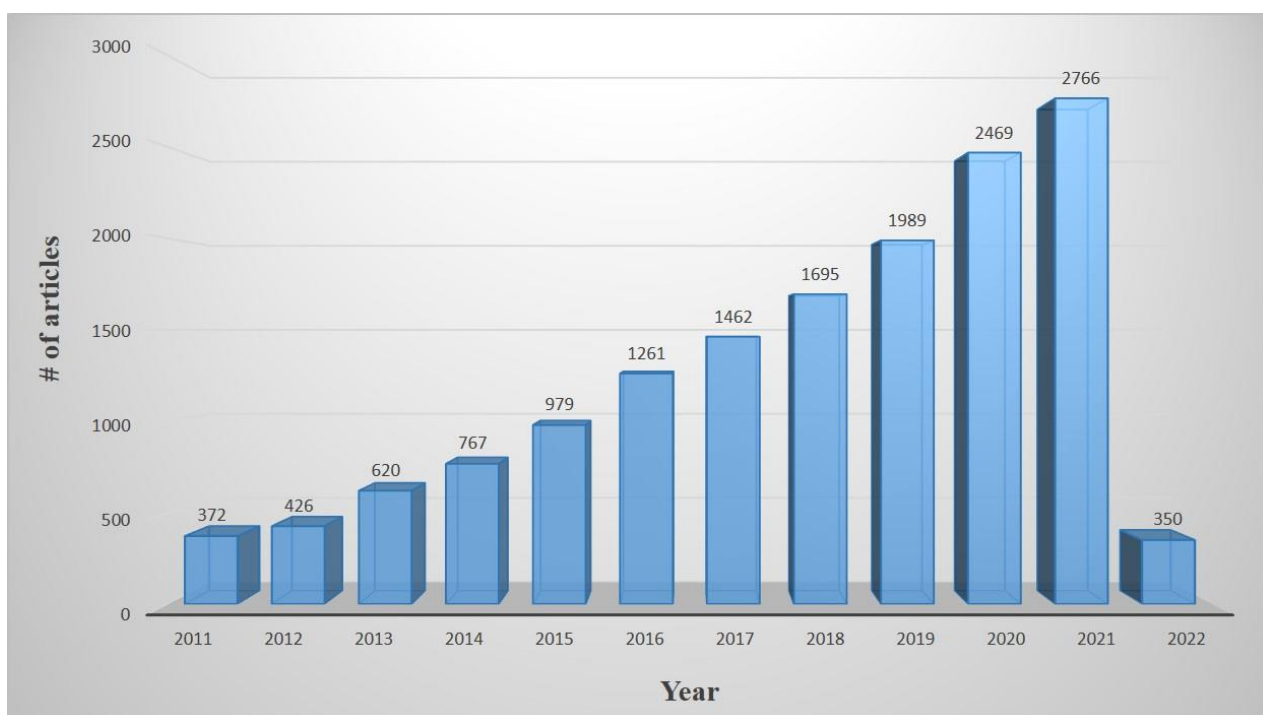
2.1 : Εισαγωγή

Οι βαφές είναι έγχρωμες αρωματικές οργανικές ενώσεις που απορροφούν το φως και μεταδίδουν χρώμα στην ορατή περιοχή. Έχουν αναφερθεί περισσότερες από 100.000 εμπορικές βαφές παγκοσμίως, που ανέρχονται σε περίπου 7×10^8 kg έως 1×10^9 kg /έτος. Ο Ουίλιαμ Χένρι Πέρκιν ανακάλυψε την πρώτη συνθετική βαφή το 1856, ονομάζοντάς την Mauveine (μια οργανική ανιλίνη βαφή) [4]. Οι βαφές εφαρμόζονται στα υποστρώματα για να τους δώσουν μόνιμο χρώμα, το οποίο μπορεί να αντέχει κατά την έκθεση σε νερό, φως, οξειδωτικά μέσα, ιδρώτα και μικροβιακή επίθεση. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, διάφορες βαφές χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές βιομηχανίες, όπως η κλωστοϋφαντουργία, τα τρόφιμα, το καουτσούκ, οι εκτυπώσεις, τα καλλυντικά, τα φάρμακα, τα πλαστικά, στο σκυρόδεμα και τη βιομηχανία χαρτιού για πολλαπλούς σκοπούς. Αυτές οι βιομηχανίες παράγουν τεράστιες ποσότητες λυμάτων, που περιέχουν καρκινογόνες και τοξικές βαφές, που μολύνουν το νερό, το οποίο καθίσταται ακατάλληλο για κατανάλωση από τον άνθρωπο. Μεταξύ αυτών των βιομηχανιών, η κλωστοϋφαντουργία είναι η βιομηχανία που καταναλώνει τις περισσότερες βαφές, οι οποίες είναι εξαιρετικά σύνθετες ενώσεις, που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες.

Ένα από τα υλικά με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στη βιομηχανία βαφής είναι το μπλε του μεθυλενίου (MB), που χρησιμοποιείται συνήθως για χρωματισμό μεταξιού, μαλλιού, βαμβακιού και χαρτιού. Η βάση δεδομένων Scopus δείχνει ότι το MB χρησιμοποιείται ευρέως για διάφορες εφαρμογές. Ο αριθμός των άρθρων σχετικά με την αποικοδόμηση της χρωστικής MB αυξάνεται συνεχώς από το 2010 – 2020, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 14) [17].

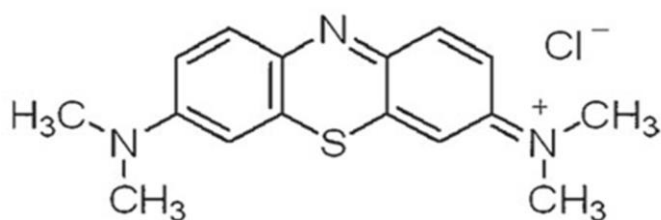
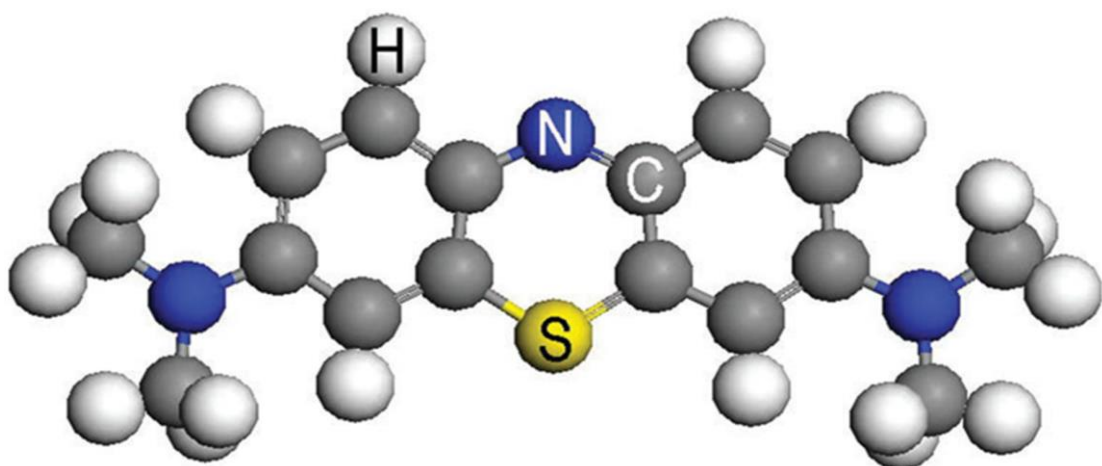


Εικόνα 13: Ογκομετρική φιάλη διαλύματος μπλε του μεθυλενίου

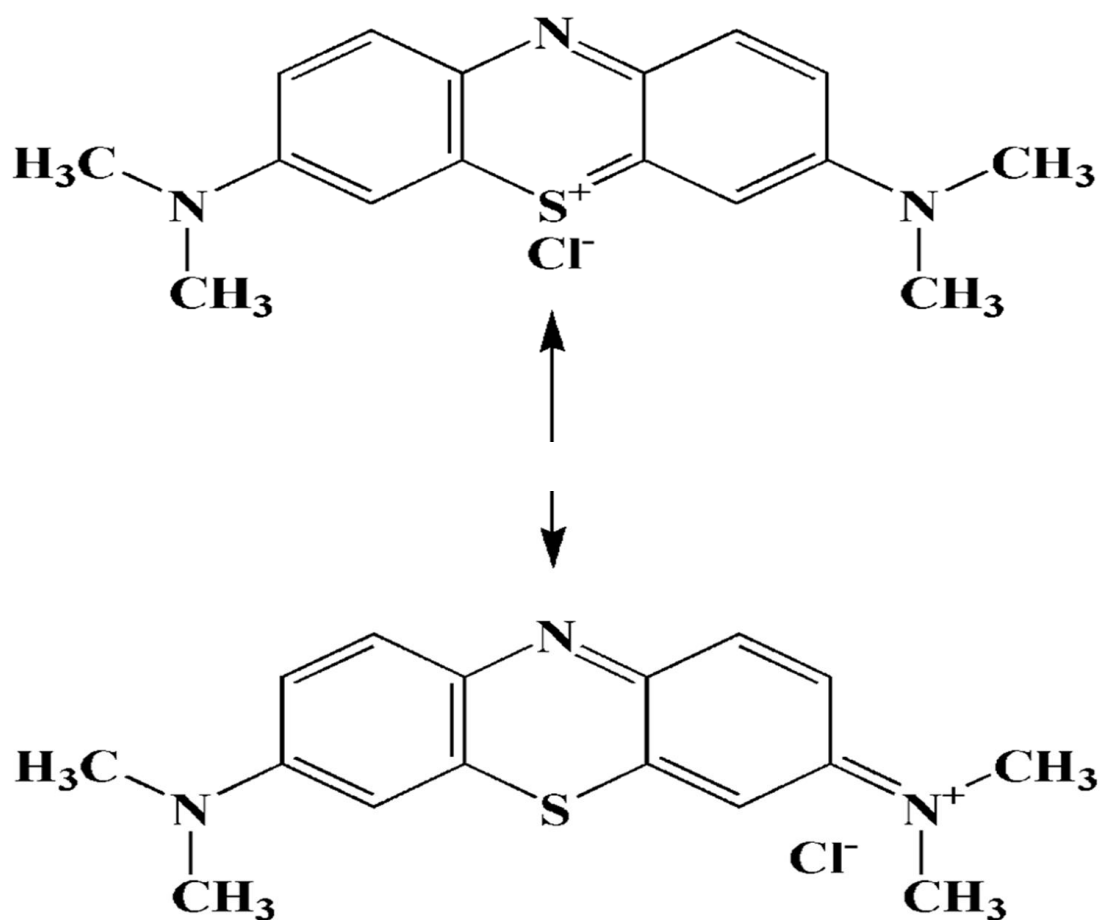


Εικόνα 14: Ετήσια συχνότητα άρθρων, όπως υποδεικνύεται από τη βάση δεδομένων Scopus στις 12 Ιανουαρίου 2022 (Αναζήτηση με λέξη-κλειδί «αποδόμηση χρωστικής μπλε του μεθυλενίου»).

Το MB είναι μια αρωματική ετεροκυκλική βασική χρωστική με μοριακό βάρος 319,85 g mol^{-1} . Το MB είναι μια πολύ γνωστή κατιονική και πρωτογενής χρωστική θειαζίνης με μοριακό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, που έχει λ_{max} 663nm. Είναι πολύ υδατοδιαλυτό, και έτσι μπορεί να σχηματίσει ένα σταθερό διάλυμα με νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Το MB υπάγεται στην κατηγορία των χρωστικών πολυμεθίνης με αμινο-αυτόχρωμη μονάδα και είναι θετικά φορτισμένη ένωση. Η χημική του ονομασία, σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), είναι [3,7-δισ(διμεθυλαμινο) φαινοθειαζίνη χλωριούχο τετραμεθυλοθειονίνη, με χρωματικό δείκτη (CI) 52015. Το μοντέλο και η δομή του μορίου του MB παρουσιάζονται στην εικόνα 15, ενώ οι διαφορετικές δομές συντονισμού του δίνονται στην εικόνα 16. Το MB είναι ένας δείκτης οξειδοαναγωγής και όχι δείκτης pH. Το MB συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Heinrich Caro στο 1800 [17].



Εικόνα 15: Το μοντέλο και η δομή της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου



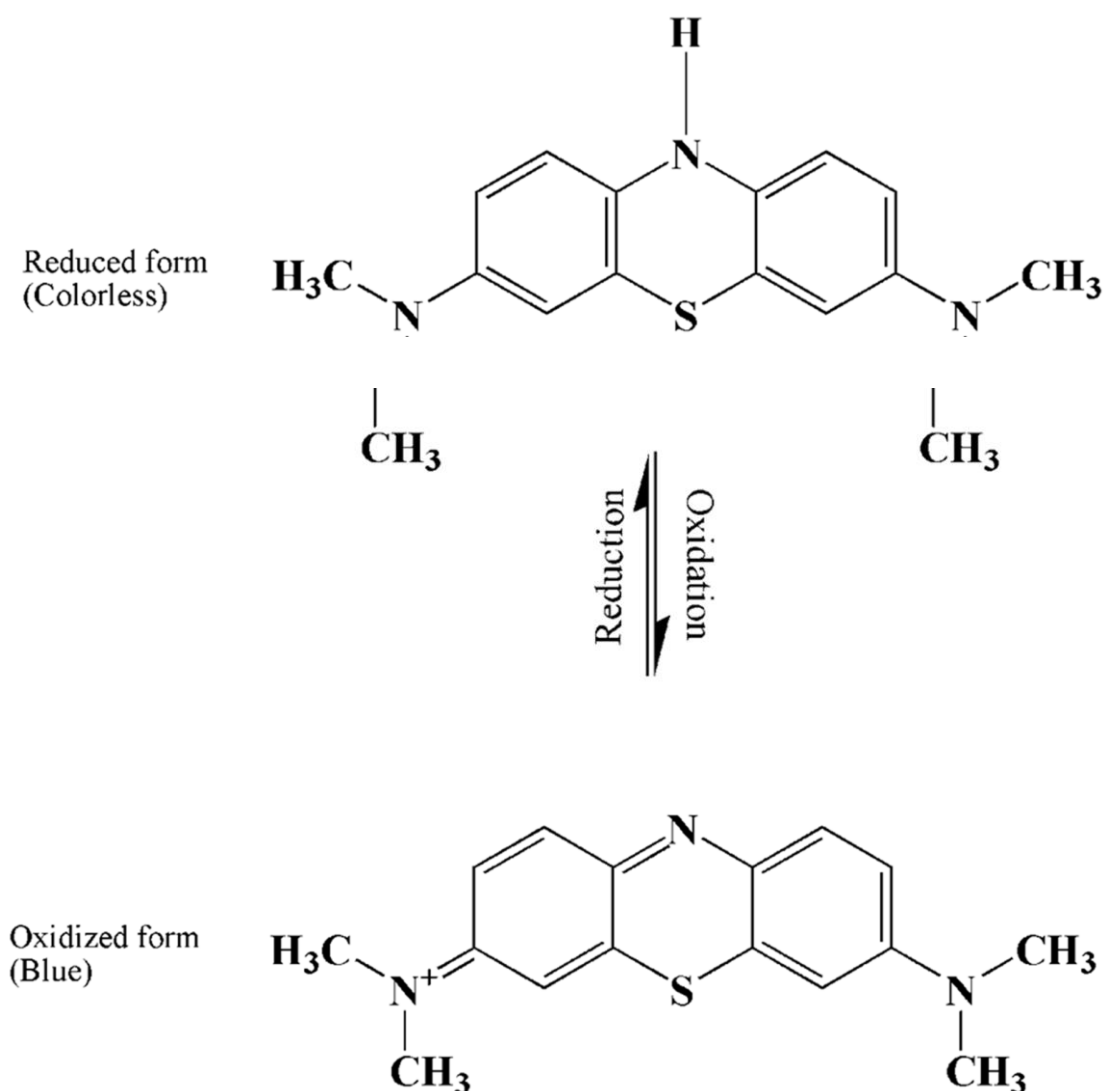
Εικόνα 16: Διαφορετικές δομές του μπλε του μεθυλενίου

2.2: Ιδιότητες του μπλε του μεθυλενίου

Το MB είναι μια στερεή, άοσμη, σκούρα πράσινη σκόνη σε θερμοκρασία δωματίου και αποδίδει ένα διάλυμα μπλε χρώματος όταν διαλυθεί σε νερό. Το MB έχει μοριακή διάχυση (Dmol) από $4,7 \times 10^6$ (cm²/s) στους 25 C°. Το μήκος του μορίου του MB είναι 13,82 Å ή 14,47 Å, και το πλάτος είναι περίπου 9,5 Å. Η χρωστική MB έχει pKa = 3,8. Είναι διαλυτό σε μεθανόλη, 2-προπανόλη, νερό, αιθανόλη, ακετόνη και οξικό αιθυλεστέρα. Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 43,6 g/L στους 25 C°. Το σημείο τήξης (Tm) του MB εκτείνεται από 100C° έως 110C°.

Το MB έχει χαρακτηριστικό βαθύ μπλε χρώμα σε οξειδωμένη κατάσταση και είναι άχρωμο στην αναγόμενη μορφή. Η δομή και των δύο μορφών παρουσιάζεται στην εικόνα 17. Το χρώμα του εξαρτάται από τις χρωμοφόρους και αυξόχρωμες ομάδες του. Η χρωμοφόρος ομάδα του MB είναι το συζευγμένο σύστημα N-S στον κεντρικό αρωματικό ετερόκυκλο, ενώ η αυξόχρωμη ομάδα είναι ομάδες που περιέχουν N με ηλεκτρόνια μονού

ζεύγους στον δακτύλιο βενζολίου. Σε μελέτες φωτοαποικοδόμησης και προσρόφησης, η UV-ανάλυση του MB είναι πολύ σημαντική, καθώς σχεδόν όλοι οι υπολογισμοί μετρούνται από τα UV-ορατά φάσματα του. Το φάσμα απορρόφησης του MB αποκαλύπτει την πιο έντονη κορυφή απορρόφησης στα 664 nm περίπου που σχετίζεται με ένα μονομερές, με κορυφή στα 612 nm περίπου που αποδίδεται στο διμερές MB. Δύο επιπλέον ζώνες εμφανίζονται στην περιοχή υπεριώδους με κορυφές γύρω στα 292 και 245nm (συσχετίζονται με υποκατεστημένους δακτυλίους βενζολίου). Αυτές οι κορυφές απορρόφησης σταδιακά μειώνονται, καθώς η αντίδραση φωτοαποικοδόμησης προχωρά.



Εικόνα 17: Οξειδωμένη και αναγόμενη μορφή του MB.

2.3: Χρήσεις και εφαρμογές του μπλε του μεθυλενίου

Το MB είναι ένα ελκυστικό μόριο με διάφορες ιδιότητες χρήσιμες για βιοϊατρικές εφαρμογές και χρησιμοποιείται ως αποτελεσματικός θεραπευτικός παράγοντας για τη θεραπεία της αναιμίας, της ελονοσίας και της νόσου Barrett του οισοφάγου. Το MB έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στην ιατρική και την κτηνιατρική για αρκετές διαγνωστικές και θεραπευτικές διαδικασίες.

Το MB ήταν το πρώτο συνθετικό ανθελονοσιακό που χρησιμοποιήθηκε στα τέλη του 19^{ου} και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενάντια σε όλους τους τύπους ελονοσίας και μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως ευαισθητοποιητής στη χλωροκίνη. Η χρωστική MB χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του καρκίνου. Χρησιμοποιείται ευρέως ως ένας φωτοευαισθητοποιητικός παράγοντας για φωτοδυναμική αδρανοποίηση των ιών RNA (συμπεριλαμβανομένου του HIV, της ηπατίτιδας B και των ιών ηπατίτιδας C) στο πλάσμα. Πρόσφατες μελέτες έχουν αναφέρει ότι το MB έχει ευεργετικά αποτελέσματα στη βελτίωση της μνήμης και στη νόσο του Αλτσχάιμερ. Επί του παρόντος, χρησιμοποιείται κλινικά σε ένα ευρύ φάσμα φαρμάκων που θεραπεύουν καταστάσεις όπως π.χ. μεθαιμοσφαιριναιμία, ουρολοιμώξεις, ψωρίαση, σε χειρουργικές επεμβάσεις θυρεοειδούς, χημειοθεραπείες και εγκεφαλοπάθειες που προκαλούνται από την ιφωσφαμίδη. Η χρωστική MB χρησιμοποιήθηκε ως βασική ένωση για την ανάπτυξη τρικυκλικών αντικαταθλιπτικών (χλωροπρομαζίνη). Επίσης χρησιμοποιείται για την ανίχνευση νευροενδοκρινών όγκων, όπως το ινσουλίνωμα.

Η χρωστική MB έχει πολλές εφαρμογές σε κλωστοϋφαντουργία, φαρμακευτική, χαρτί, βαφές, βιομηχανίες εκτύπωσης, φάρμακα και τρόφιμα. Είναι η πιο κοινή βαφή στην κλωστοϋφαντουργία και θεωρείται μία από τις πιο δημοφιλείς χρωστικές ουσίες ρούχων. Το MB προσκολλάται σταθερά στους ενδιάμεσους χώρους των βαμβακερών ινών και στερεώνεται σταθερά στα υφάσματα στην κλωστοϋφαντουργία.

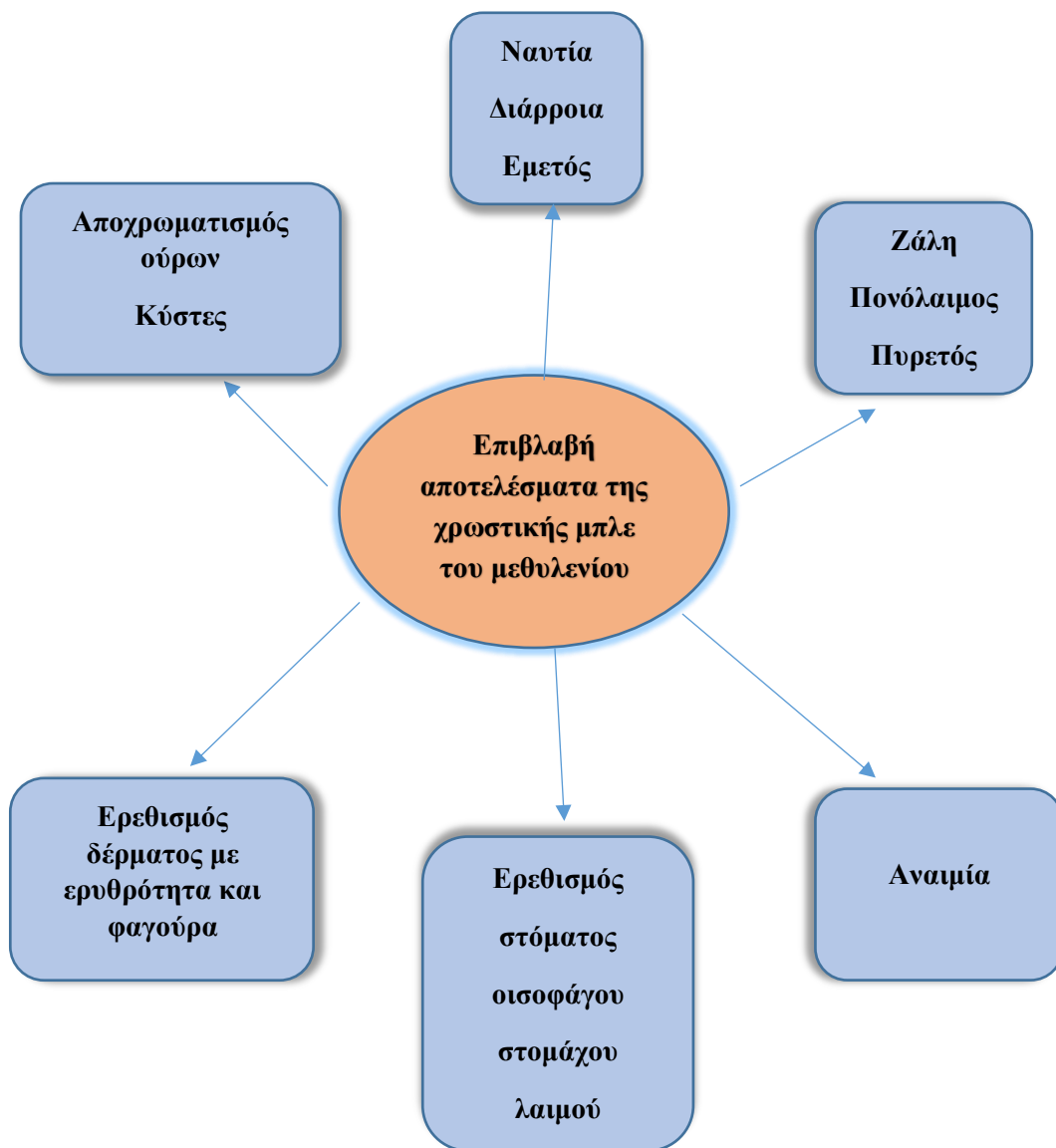
Επίσης χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της διόγκωσης των πετρωμάτων, που χρησιμοποιείται ως γρήγορη δοκιμή που αξιολογεί την ποιότητα της άμμου στα χυτήρια. Η χρωστική MB χρησιμοποιείται και ως φωτοευαισθητοποιητής, ένας δείκτης οξειδωσης-αναγωγής, ένας οπτικός δείκτης οξειδοαναγωγής στην αναλυτική χημεία [17].

2.4: Τοξικότητα του μπλε του μεθυλενίου

Οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας συνήθως απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες χρωστικών MB σε φυσικές πηγές νερού, που αποτελεί απειλή για την υγεία των ανθρώπων και των μικροβίων. Η χρωστική MB είναι επιβλαβής στην ανθρώπινη υγεία πάνω από μια ορισμένη συγκέντρωση λόγω της σημαντικής τοξικότητάς του. Το MB είναι τοξικό, καρκινογόνο και μη βιοαποδομήσιμο και μπορεί να προκαλέσει σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία και καταστροφικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Προκαλεί αρκετά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία όπως αναπνευστική ανεπάρκεια, κοιλιακές διαταραχές, τύφλωση και ψυχικές διαταραχές. Προκαλεί επίσης ναυτία, διάρροια, έμετο, κυάνωση, σοκ, γαστρίτιδα, ίκτερο, μεθαιμοσφαιριναιμία, νέκρωση ιστού και αυξημένο καρδιακό ρυθμό, προκαλώντας θάνατο των πρόωρων κυττάρων στους ιστούς και ερεθισμούς στο δέρμα και στα μάτια. Η επαφή με το δέρμα μπορεί να οδηγήσει σε ερυθρότητα του δέρματος και κνησμό. Σε πειράματα που έγιναν σε αρουραίους δεν παρατηρήθηκε καμία ανεπιθύμητη ενέργεια, όταν η ποσότητα του MB που ανιχνεύτηκε στον οργανισμό τους, ήταν 25 mgkg^{-1} .

Η αποδέσμευση του MB στο περιβάλλον αποτελεί σημαντική απειλή για αισθητικούς και τοξικολογικούς λόγους. Τη μείωσή του επίσης μπορεί να προκαλέσει η διείσδυση του φωτός. Αποτελεί μια τοξική παροχή στις τροφικές αλυσίδες για τους οργανισμούς. Η παρουσία MB σε υδάτινα διαλύματα, ακόμη και σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, προκαλεί έντονο χρώμα. Λόγω του υψηλού μοριακού συντελεστή απορρόφησης ($\sim 8,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 664 nm), που μειώνει τη μετάδοση του ηλιακού φωτός, μειώνει τη διαλυτότητα του οξυγόνου, επηρεάζει η φωτοσυνθετική δραστηριότητα της υδρόβιας ζώης, και μειώνει την ποικιλομορφία και την αισθητική της βιολογικής κοινότητας.



Εικόνα 18: *Επιβλαβή αποτελέσματα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.*

2.5: Μέθοδοι απομάκρυνσης του μπλε του μεθυλενίου

Η επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν τη χρωστική MB, έχει μεγάλη σημασία λόγω των επιβλαβών επιπτώσεών τους, στην ποιότητα και την αντίληψη του νερού. Αναφέρονται διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση του MB και άλλων χρωστικών από τα βιομηχανικά λύματα. Αυτές περιλαμβάνουν προσρόφιση/βιοπροσρόφιση, φυτοαποκατάσταση, πήξη, ηλεκτροπληξία, απόσταξη μεμβράνης κενού, υγρή - υγρή εκχύλιση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, επεξεργασία με μικροκύματα, βιοαποικοδόμηση,

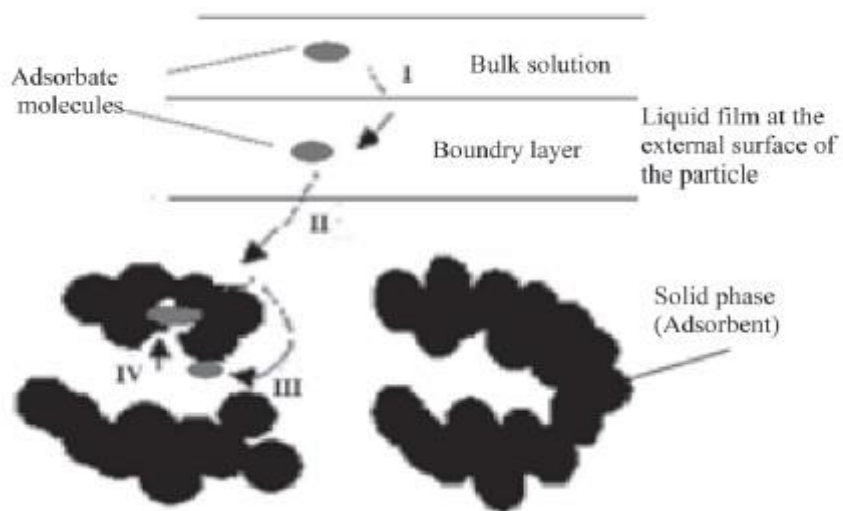
υβριδικά συστήματα κ.λπ. Λόγω της μικρής σταθερότητας και εξαιτίας του ότι δε μπορεί να βιοδιασπαστεί, είναι δύσκολο να αποδομηθεί σε μικρότερα ανόργανα μόρια χρησιμοποιώντας κοινές μεθόδους. Κάθε μία από αυτές τις μεθόδους, έχει τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς της αναφορικά με το κόστος και τη σκοπιμότητα, την αποδοτικότητα και τον αντίκτυπο στο περιβάλλον. Αναπτύχθηκαν προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) για τη θεραπεία τοξικών οργανικών ρύπων, όπως είναι η χρωστική MB, μέσω ισχυρών διεργασιών οξειδοαναγωγής με συγκεκριμένες ρίζες, χωρίς τη δημιουργία πρόσθετων επιβλαβών ουσιών. Οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για τη φωτοαποικοδόμηση του MB είναι ο οζονισμός, UV/H₂O₂ οξειδωση, ηλεκτροχημική οξειδωση/αποδόμηση, καταλυτική οξειδωση, φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση, κ.λπ.

Τα κύρια μειονεκτήματα του οζονισμού είναι η χαμηλή διαλυτότητα του όζοντος στο νερό, αυξημένο ενεργειακό κόστος και σχηματισμός επικίνδυνων υποπροϊόντων. Το H₂O₂ έχει φτωχά χαρακτηριστικά απορρόφησης υπεριώδους φωτός. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ως σπατάλη μεγάλου μέρους της εισροής φωτός. Το κύριο μειονέκτημα της ηλεκτροχημικής διαδικασίας είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας λόγω της υψηλής ενέργειας κατανάλωσης. Μεταξύ αυτών των μεθόδων AOPS, είναι οι μέθοδοι φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οι πιο δημοφιλείς για την αφαίρεση MB. Μερικές νέες τεχνικές φωτοκαταλυτικής αποδόμησης είναι νανοδιήθηση, προσρόφηση και βιοαποικοδόμηση, κ.λπ. [17].

2.5.1 Μηχανισμοί προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης μορίων από την υγρή φάση στη στερεή φάση περιγράφεται από τα ακόλουθα τέσσερα βήματα:

- I. Μεταφορά μάζας των προσροφημένων μορίων κατά μήκος του εξωτερικού οριακού στρώματος προς το στερεό σωματίδιο.
- II. Τα προσροφητικά μόρια μεταφέρονται από την επιφάνεια στις ενεργές θέσεις με διάχυση εντός των πόρων του υγρού και μετακινούνται κατά μήκος της στερεάς επιφάνειας του πόρου.
- III. Προσρόφηση μορίου διαλυμένης ουσίας στις ενεργές θέσεις της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων.
- IV. Το μόριο προσεγγίζεται μέσα στους πόρους του προσροφητικού όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα [18].



Εικόνα 19: Απεικόνιση μηχανισμού προσρόφησης μορίων με χρήση μικροπορώδους προσροφητικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Αγροτικά υπολείμματα για την προσρόφηση

χρωστικών

3.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση των υδάτων είναι μια μάστιγα της σύγχρονης κοινωνίας. Η αυξημένη βιομηχανία και οι γεωργικές δραστηριότητες είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων ειδών τοξικών ρύπων. Το τελευταίο πιστεύεται ότι είναι η κύρια αιτία ρύπανσης των υδάτων σε παγκόσμια κλίμακα. Τα μολυσμένα λύματα πρέπει να καθαριστούν και να επιστραφούν στους υποδοχείς νερού ή στη στεριά. Οι βαφές (χρωστικές) είναι ένα σημαντική κατηγορία ρύπων που προέρχονται σε μεγάλες ποσότητες από τη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας, χαρτιού, βυρσοδεψίας και χρωμάτων. Έχει ήδη αποδειχθεί ότι οι βαφές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα. Εξάλλου, πολλές βαφές είναι τοξικές και μάλιστα καρκινογόνες, επηρεάζοντας έτσι τους υδρόβιους ζώντες οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία.

Διάφορες μέθοδοι όπως προσρόφηση, πήξη, προηγμένη οξειδωση, και ο διαχωρισμός μεμβράνης χρησιμοποιούνται στην αφαίρεση χρωστικών από λύματα. Ωστόσο, η προσρόφηση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές διαδικασίες προηγμένης επεξεργασίας λυμάτων. Ως εκ τούτου, πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν τεχνικές προσρόφησης (κυρίως στο τριτοβάθμιο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας) για τη μείωση των επικίνδυνων ανόργανων/οργανικών ρύπων που υπάρχουν σε ευρέως γνωστά μοντέλα [19].

Αξίζει να γίνει αναφορά σε άρθρα, στα οποία μελετήθηκε η αφαίρεση του MB, από διαλύματα με τη χρήση προσροφητικών χαμηλού κόστους. Οι τεχνικές προσρόφησης χρησιμοποιούνται ευρέως για την αφαίρεση ορισμένων κατηγοριών ρύπων από νερά, ειδικά εκείνα που δεν είναι εύκολα βιοδιασπώμενα. Η απομάκρυνση του MB, ως ρύπου, από τα υδατικά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας, του χαρτιού, της τυπογραφίας και άλλων βιομηχανιών έχει απασχολήσει τους ερευνητές. Ο συνδυασμός βιολογικής επεξεργασίας και προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα γίνεται πιο συνηθισμένος για την απομάκρυνση των βαφών από τα λύματα. Αν και ο ενεργός άνθρακας του εμπορίου είναι ένα προτιμώμενο προσροφητικό για αφαίρεση χρώματος, η ευρεία χρήση του είναι περιορισμένη λόγω του σχετικά υψηλού κόστους του, που οδήγησε την έρευνα σε εναλλακτικά, μη συμβατικά και

χαμηλού κόστους προσροφητικά. Σκοπός των ερευνητών είναι να αποκομίσουν διάσπαρτες διαθέσιμες πληροφορίες για διάφορες πτυχές σε ένα ευρύ φάσμα δυνητικά χαμηλού κόστους προσροφητικών, για αφαίρεση MB. Τα προσροφητικά αυτά, περιλαμβάνουν γεωργικά απόβλητα, βιομηχανικά στερεά απόβλητα, βιομάζα, ορυκτά αργίλου και ζεόλιθοι. Τα γεωργικά απόβλητα είναι εξαιρετικά αποδοτικά, χαμηλού κόστους και ανανεώσιμη πηγή βιομάζας [18].

3.2 Γενική αναφορά

Η παρουσία χρωστικών στα λύματα αποτελεί μείζονα ανησυχία λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους σε πολλές μορφές ζωής. Η αποβολή βαφών στο περιβάλλον αποτελεί θέμα ανησυχίας, τόσο για τοξικολογικούς όσο και για αισθητικούς λόγους. Βιομηχανίες όπως η κλωστοϋφαντουργία, η βυρσοδεψία, το χαρτί, τα πλαστικά κ.λπ., χρησιμοποιούν βαφές για να χρωματίσουν τα προϊόντα τους και επίσης καταναλώνουν σημαντικούς όγκους νερού. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούν σημαντική ποσότητα έγχρωμων λυμάτων. Υπολογίζεται ότι υπάρχουν περισσότερες από 100.000 εμπορικά διαθέσιμες βαφές, οι οποίες παράγουν πάνω από 7×10^5 τόνους χρωστικής ύλης ετησίως. Η αντίληψη των ανθρώπων, για την ποιότητα του νερού επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το χρώμα. Το χρώμα είναι ο πρώτος ρύπος που αναγνωρίζεται στα λύματα. Η παρουσία ακόμη και πολύ μικρών ποσοτήτων βαφών στο νερό (λιγότερο από 1 ppm για ορισμένες βαφές) είναι πολύ ορατό και ανεπιθύμητο. Το MB είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χρωστική για βαμβάκι, ξύλο και μετάξι. Μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα στα μάτια και μπορεί να είναι υπεύθυνο για μόνιμο τραυματισμό στα μάτια, ανθρώπων και ζώων. Για όλες τις ανεπιθύμητες ενέργειες που προκύπτουν από το MB, έχει γίνει αναφορά, στην παραπάνω παράγραφο.

Έχουν εφαρμοστεί πολλές διαδικασίες επεξεργασίας για την αφαίρεση βαφών από λύματα, όπως έχουν προσδιοριστεί παραπάνω. Οι συνθετικές βαφές στα λύματα δεν μπορούν να αποχρωματιστούν αποτελεσματικά με παραδοσιακές μεθόδους, και η προσρόφηση των συνθετικών βαφών αποδεικνύεται φθηνή και αποτελεσματική. Τα στερεά γεωργικά απόβλητα θεωρήθηκαν ως μια απλή και οικονομική μέθοδος για την απομάκρυνσή τους από το νερό και τα λύματα [20].

Η προσρόφηση είναι μια πολύ γνωστή διαδικασία διαχωρισμού ισορροπίας και μια αποτελεσματική μέθοδος για εφαρμογές απορρύπανσης νερού. Η προσρόφηση έχει βρεθεί ότι είναι ανώτερη από άλλες τεχνικές για επαναχρησιμοποίηση νερού από άποψη αρχικού

κόστους, ευελιξίας και απλότητας σχεδιασμού, ευκολία στη λειτουργία και έλλειψη σε τοξικούς ρύπους. Η προσρόφηση επίσης δεν οδηγεί στο σχηματισμό επιβλαβών ουσιών [21].

3.2.1 Προσροφητικά που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία

Έχουν μελετηθεί αρκετά υλικά ως προσροφητικά. Παντού υπάρχουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα.

3.2.1.1 Ενεργός άνθρακας

Αν και είναι εμπορικά διαθέσιμος, έχει μεγάλο κόστος και δεδομένου του ότι δεν είναι καθαρό υλικό, έχει ποικιλία επιφανειακών ιδιοτήτων και συνεπώς διαφορετικών ιδιοτήτων προσρόφησης. Χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος τα οποία προκαλούνται από ίχνη ρυπαντών. Η μεγάλη προσροφητική του ικανότητα και προσαρμοστικότητα έχουν διευρύνει την εφαρμογή του στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Σε πολλές εφαρμογές του στη βιομηχανία, η αναγέννηση και η επαναχρησιμοποίηση των ρυπαντών που έχουν απομακρυνθεί είναι εφικτή, αν βέβαια η διαδικασία είναι αναστρέψιμη [20].

3.2.1.2. Μη συμβατικά προσροφητικά χαμηλού κόστους

Το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην παραγωγή εναλλακτικών προσροφητικών που θα αντικαταστήσουν τον δαπανηρό ενεργό άνθρακα. Αργίλοι γενικά ορίζονται εκείνα τα ορυκτά που αποτελούν μέρος των εδαφών, πετρωμάτων και νερού. Οι ζεόλιθοι είναι πορώδη αργιλοπυριτικά άλατα με διαφορετικές δομές. Αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο πλαίσιο, που έχει ένα αρνητικά φορτισμένο πλέγμα. Η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και κυρίως οι σχετικά φθηνές τιμές τους, κάνουν τους ζεόλιθους πιο ελκυστικά προσροφητικά [20].

3.2.1.3. Βιοπροσροφητικά

Η συσσώρευση και συγκέντρωση χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη χρήση βιολογικών υλικών ονομάζεται βιοπροσρόφηση. Σε αυτήν την περίπτωση, η βιομάζα χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο για τη συμπύκνωση και την αφαίρεση της χρωστικής MB από τα διαλύματα. Τα βιοπροσροφητικά είναι συχνά πολύ πιο επιλεκτικές από τις παραδοσιακές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και ενεργοί άνθρακες του εμπορίου, και μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση της βαφής σε επίπεδα ppb. Η βιοπροσρόφηση είναι

μια νέα προσέγγιση, ανταγωνιστική, αποτελεσματική και φθηνή. Η αφαίρεση της χρωστικής MB από βιομάζα (νεκρή ή ζωντανή), μύκητες, φύκια και άλλες μικροβιακές καλλιέργειες ήταν αντικείμενο πολλών πρόσφατων ερευνών. Έχει διαπιστωθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιοπροσροφητικά που προέρχονται από κατάλληλη βιομάζα φυκιών για την αποτελεσματική απομάκρυνση του MB από υδατικά διαλύματα. Η χρήση της βιομάζα στα λύματα αυξάνεται λόγω της διαθεσιμότητάς της σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος [20].

3.2.1.4 Απόβλητα και υποπροϊόντα από τη γεωργία και βιομηχανία

Τα απόβλητα και υποπροϊόντα από τη γεωργία και άλλες βιομηχανίες θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως προσροφητές χαμηλού κόστους λόγω της αφθονίας τους στη φύση και των λιγότερων απαιτήσεων επεξεργασίας.

Τα ακατέργαστα γεωργικά στερεά απόβλητα όπως φύλλα, ίνες, φλούδες φρούτων, σπόροι κ.λπ και απόβλητα από δασικές βιομηχανίες όπως πριονίδι, φλοιός κ.λπ ως προσροφητικά υλικά διατίθενται σε μεγάλες ποσότητες και μπορεί να είναι πιθανοί προσροφητές λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και του χαμηλού τους κόστους. Το πριονίδι είναι ένα άφθονο υποπροϊόν της βιομηχανίας ξύλου που χρησιμοποιείται είτε ως στερεό καύσιμο, είτε ως υλικό συσκευασίας. Το πριονίδι είναι εύκολα διαθέσιμο στην ύπαιθρο σε αμελητέα τιμή. Περιέχει διάφορες οργανικές ενώσεις (λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) με πολυφαινολικές ομάδες που μπορεί να είναι χρήσιμο για τη σύνδεση του MB μέσω διαφορετικών μηχανισμών. Ο ρόλος του, στην απομάκρυνση των ρύπων από τα υδατικά διαλύματα, έχει αναθεωρηθεί πρόσφατα και από την ανασκόπηση, μπορούν να εξαχθούν, μερικές πολύτιμες κατευθυντήριες γραμμές. Το πριονίδι έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση MB από τα λύματα. Σε μελέτη του, ο Hamdaoui [22], μελέτησε την απομάκρυνση του MB από υδατικό διάλυμα (40 mg/L) σε πριονίδι κέδρου για πιθανή χρήση του ως προσροφητικό χαμηλού κόστους για μετακίνηση της χρωστικής από τα λύματα. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσδιορίστηκαν στους 20 C°. Από τη μελέτη, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι αναπαρίστανται δεδομένα ισορροπίας σε μια ισόθερμη εξίσωση Langmuir με μέγιστη προσρόφηση χωρητικότητα 142,36 mg/g για πριονίδι κέδρου. Η απομάκρυνση της χρωστικής μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος και η βέλτιστη τιμή του pH για την προσρόφηση της βαφής παρατηρήθηκε στο 7.

Άλλα γεωργικά στερεά απόβλητα, φθηνά και άμεσα διαθέσιμα, είναι: σπόροι παπάγιας, απόβλητα χόρτου, φλούδα pomelo (*Citrus grandis*), φύλλα γκουάβα, απορρίμματα βαμβακιού, απόβλητα μπανάνας, ίνες πυρήνα φοίνικα, άχυρο ρυζιού, φλούδες φασολιών, κέλυφος σπόρων καουτσούκ, φλούδα σπόρων κολοκύθας, ανανά, αφυδατωμένο φλοιό φυσιτικού, φλοιός καρύδας, φλοιοί καφέ, φλούδα σκόρδου, πεσμένα φύλλα φοινικιάς, κουκούτσια από χουρμάδες, αλεσμένο φουντούκι, απορρίμματα καρύδας, φλούδα φιστικιών, ίνες *Luffa cylindrica*, απόβλητα κίτρινων φρούτων του πάθους, ελαιοπυρήνα, φύλλα *Salsola vermiculata*, φλοιός δημητριακών, φλοιός πορτοκαλιού, σπόροι σιταριού, άχυρο σίτου, σκόνη φύλλων neem (*Azadirachta indica*), έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αφαίρεση MB από υδατικά διαλύματα [20].

3.2.1.5. Βιομηχανικά στερεά απόβλητα

Βιομηχανικά στερεά απόβλητα όπως η λάσπη, η τέφρα και η κόκκινη λάσπη ταξινομούνται ως υλικά χαμηλού κόστους λόγω του χαμηλού κόστους και της τοπικής τους διαθεσιμότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την αφαίρεση βαφής MB. Η βιομάζα της ενεργούς λάσπης που συλλέγεται από την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση περιέχει αδιάλυτα μέταλλα, υδροξείδια και άλλα άλατα και παρουσίασαν την υψηλότερη πρόσληψη χρωστικής, με ικανότητα προσρόφησης 256,41 mg/g για τη χρωστική MB, σε τιμή pH 7,0 και σε θερμοκρασία 20 C° [20].

3.3 Κατηγορίες φλοιών αγροτικών υπολειμμάτων που έχουν

χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση χρωστικών

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τους φλοιούς αγροτικών υπολειμμάτων. Έχουν ερευνηθεί κυρίως ο φλοιός πορτοκαλιού, πατάτας και μπανάνας. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την προσρόφηση διαφόρων ακατέργαστων γεωργικών υποπροϊόντων.

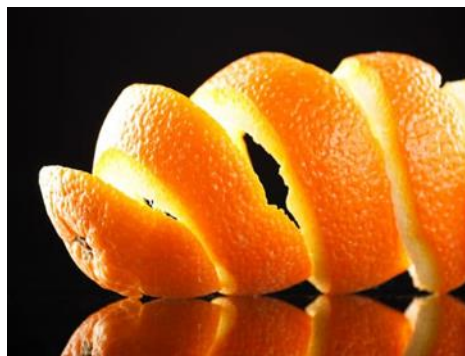
Προσροφητικό	Ρύπος που προσροφάται	Q_{max}, mg/g
Πούδρα πατάτας	Ni(II)	13.09
Κέλυφος φυστικιού	Cu(II)	25,3
Κέλυφος φυστικιού	Cr(III)	27,86
Φύλλα μάνγκο	Cu(II)	15,77
Απόβλητα λιγνίτη	Μπλε του μεθυλενίου	95,2
Τροποποιημένο κέλυφος φυστικιού	Hg(II)	30,72
Τροποποιημένο κέλυφος φυστικιού	Cd(II)	14,17
Φύλλα ηλίανθου	Cu(II)	89,37
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Zn(II)	79,76
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Μπλε του μεθυλενίου	62,2
Ακατέργαστα υπολείμματα καφέ	Remazol Blue	232
Φύκια	Pb(II)	893
Πριονίδι βελανιδιάς	Μπλε του μεθυλενίου	29.94
Φύλλο φυτού μαγγρόβια σε σκόνη	Crystal Violet	200
Καρπός φυτού μαγγρόβια σε σκόνη	Crystal Violet	250
Σκόνη φύλλων μάνγκο	Crystal Violet	200
Κουκουνάρι	Acid Blue 7	37,4
Πριονίδι καρυδιάς	Μπλε του μεθυλενίου	59,17
Φλοιός ρυζιού	Indigo carmine	65,9
Φλοιός ρυζιού	Μπλε του μεθυλενίου	40,6
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Pb(II)	120,8
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Cu(II)	90
Φλοιός πορτοκαλιού	Pb(II)	204,50
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Cr(II)	47,98
Φλοιός αμυγδάλου	Μπλε του μεθυλενίου	77-118
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Ni(II)	18,42

Απόβλητα από κέλυφος καρύδας	Μπλε του μεθυλενίου	70,92
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Μπλε του μεθυλενίου	300.052
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Basic Violet 10	71,4
Πεπιεσμένα φύλλα τσαγιού	Πράσινος μαλαχίτης	227,3
Εύλινο κέλυφος μηλιάς	Μπλε του μεθυλενίου	95,2
Εύλινο κέλυφος μηλιάς	Crystal Violet	130
Φλοιός φασολιών	Μπλε του μεθυλενίου	192,7
Φλοιός πεπονιού	Μπλε του μεθυλενίου	333,33
Κουκούτσια ελιάς	Cd (II)	0.575
Κουκούτσια ελιάς	Φαινόλη	333,3

Πίνακας 1: Αποτελέσματα συλλογής για την προσρόφηση διαφόρων ρύπων, από ακατέργαστα γεωργικά υποπροϊόντα [18].

3.4 Φλοιός πορτοκαλιού

Η φλούδα πορτοκαλιού, η οποία είναι το κύριο απόβλητο στην παραγωγή χυμού πορτοκαλιού, περιέχει φλαβονοειδή που σχετίζονται με αντιοξειδωτική δράση (Kanaze et al 2008). Οι γλυκοσίδες, η εσπεριδίνη και η ναριγγίνη είναι κυρίως υπεύθυνες για την υποτιθέμενη αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων φλούδας εσπεριδοειδών.



Εικόνα 20: Φλοιός πορτοκαλιού

Η κωνφερίνη είναι πρόσθετη φαινόλη σε φλούδες πορτοκαλιού και έχει βρεθεί ότι βοηθά στην απομάκρυνση των ριζών όταν χορηγούνται με τη μορφή μελάσας από φλούδα πορτοκαλιού [23].



Εικόνα 21: Πούδρα φλοιού πορτοκαλιού

Οι Sayed Ahmed et al. [24] μελέτησαν την αφαίρεση της χρωστικής RB19 χρησιμοποιώντας ακατέργαστη φλούδα πορτοκαλιού και χημικά τροποποιημένη με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH).

Διερευνήθηκε η ικανότητα της πούδρας φλοιού πορτοκαλιού να προσροφήσει το MB από τον Khatod [25]. Το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης τοποθετήθηκε στα πειραματικά δεδομένα και η ισορροπία επιτεύχθηκε στα 18 λεπτά χρησιμοποιώντας αρχική συγκέντρωση χρωστικής $2,5 \times 10^{-5}$ mg/L. Η προσρόφηση της χρωστικής μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής λόγω της συσσωμάτωσης του βιοπροσροφητή ως αποτέλεσμα της μικρότερης επιφάνειας που εμπλέκεται στη διαδικασία προσρόφησης [19].

Σε βιβλιογραφικές αναφορές, με τη χρήση αγροτικών φλοιών ως προσροφητικά χρωστικών μελετήθηκε η προσρόφηση. Το pH του διαλύματος βρέθηκε να επηρεάζει έντονα η διαδικασία προσρόφησης και η τελευταία εξαρτάται από τη «φύση» (βασική ή όξινη) της χρωστικής και το φορτίο προσροφητικών ουσιών. Σύμφωνα με μελέτες, οι φλούδες μπορούν να δώσουν υψηλές τιμές Q_m , υποδεικνύοντας τη δυνατότητα προσρόφησης τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο Langmuir και τα μοντέλα ψευδο-δεύτερης τάξης ταίριαζαν καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα. Οι θερμοδυναμικές μελέτες αξιολογήθηκαν προκειμένου να εξαλειφθούν πιθανά ελαττώματα. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση δείχνει ότι υπάρχει ανάγκη για πιο λεπτομερείς συστηματικές μελέτες για τη χρήση φλοιών, με σκοπό την απομάκρυνση χρωστικών. Οι μελλοντικές μελέτες πρέπει να επικεντρωθούν στη χρήση φλοιών σε πιο ρεαλιστικές συνθήκες, όπως ρύπους πολλαπλών συστατικών και εφαρμογή σε πραγματικά λύματα [19].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Προσρόφηση

4.1 Ορισμός προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η συσσώρευση ή η συγκέντρωση μιας ουσίας στην επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι φάσεις αυτές μπορεί να ακολουθούν κάποιον από τους παρακάτω συνδυασμούς: υγρού-υγρού, υγρού-στερεού, αερίου-υγρού, αερίου-στερεού. Η φάση στην επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται προσροφημένη ουσία.

Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών υλικών έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, κυρίως για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από υδάτινα και αέρια ρεύματα. Οφείλεται δε, στην παρουσία ατόμων στην επιφάνεια του στερεού υλικού τα οποία είναι ακόρεστα δεδομένου ότι συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του στερεού πλέγματος. Έτσι, αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα.

Η διεργασία της προσρόφησης δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά οι απαιτήσεις για καλύτερη ποιότητα εκροών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην εντατική εξέταση και χρήση της διεργασίας της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ενεργό άνθρακα συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας για νερό το οποίο έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία. Ο άνθρακας στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός τμήματος της διαλυτής οργανικής ύλης που έχει απομείνει [26].

4.2 Είδη προσρόφησης

Το φαινόμενο της προσρόφησης, διακρίνεται σε τρία διαφορετικά είδη: τη φυσική, τη χημική και την ιοντοανταλλακτική προσρόφηση.

4.2.1 Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις van der Waals (διασπορά- άπωση) και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πόλωσης δίπολου. Οι δυνάμεις van der Waals εμφανίζονται σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική

προσρόφηση ενώ οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπάρχουν μόνο στην περίπτωση όπου οι προσροφητές έχουν ιονική δομή. Η φυσική προσρόφηση έχει χαμηλή θερμότητα προσρόφησης, δεν είναι ειδική και η συνεισφορά της είναι πολύ σημαντική μόνο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα, είναι αντιστρεπτή διαδικασία και δεν περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων ούτε διάσταση των προσροφούμενων ουσιών [26].

4.2.2 Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητικού και μπορεί να λάβει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς:

α) ανταλλαγή ιόντων

β) πρωτονίωση στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων, στην επιφάνεια των κολλοειδών με αντίδραση της βασικής ουσίας με τα υδρογονοκατιόντα στην θέση ανταλλαγής

γ) πρωτονίωση της ουσίας μέσα στην υδατική φάση ακολουθώντας προσρόφηση του μορίου μέσω ανταλλαγής ιόντων και

δ) όταν το σύστημα έχει νερό ενυδάτωσης, τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ της ουσίας και των πρωτονίων που προέρχονται από τη διάσταση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια, ή των πρωτονίων του νερού τα οποία έχουν σχηματίσει σύμπλοκα με τα κατιόντα ανταλλαγής [27].

4.2.3 Ιοντοανταλλακτική προσρόφηση

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια διεργασία στην οποία στερεά σωματίδια που περιέχουν ανταλλάξιμα προϊόντα κατιόντα ή ανιόντα έρχονται σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, αλλάζοντας έτσι την σύσταση του διαλύματος. Η διεργασία αυτή βρίσκεται πολλές εφαρμογές στην αποσκλήρυνση του νερού, ανταλλάσσοντας ιόντα ασβεστίου με ιόντα νατρίου και στην απομάκρυνση των ορυκτών αλάτων του νερού απομακρύνοντας ανιόντα και κατιόντα. Η διεργασία εφαρμόζεται επίσης στην ανάκτηση των μετάλλων από αραιά διαλύματα και στον διαχωρισμό των προϊόντων από βιοαντιδραστήρες. Μερικά φυσικά υλικά, όπως οι πηλοί και οι ζεόλιθοι, έχουν την ικανότητα ιοντοανταλλαγής, όμως στις περισσότερες διεργασίες χρησιμοποιούνται ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Αυτές προέρχονται από οργανικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο διασταυρωμένης αλυσίδας στο οποίο έχουν προστεθεί ομάδες που μπορούν να ιονιστούν [28].

4.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι ένα χρήσιμο εργαλείο που παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θεωρητική μέγιστη προσροφητική ικανότητα και τις ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφητικών μέσων και των προσροφημένων ουσιών [29]. Οι πιο γνωστές και ευρέως εφαρμόσιμες είναι οι ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich [30].

4.3.1 Ισόθερμη του Langmuir

Μια από τις απλούστερες αλλά και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι αυτή του Langmuir. Διατυπώθηκε αρχικά για την περιγραφή της προσρόφησης των αερίων από στερεά και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες ομογενείς επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Το μέγιστο της προσρόφησης προκύπτει από τη μονοστοιβαδική κάλυψη.
- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη.
- Η δέσμευση του μορίου μπορεί να είναι φυσική ή χημική αλλά οπωσδήποτε αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια (“εντοπισμένη” προσρόφηση).
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ενεργειακά και στερεοχημικά ανεξάρτητες από την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας, μην επιτρέποντας την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι τα ήδη προσροφημένα ποσά, δεν επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο [31,32].

Η ισόθερμη του Langmuir [33] στη μη γραμμική και γραμμική μορφή, απεικονίζεται στην εξίσωση 4.1 και 4.2, αντίστοιχα:

$$q_e = q_m \frac{b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (4.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m} \quad (4.2)$$

Όπου q_e είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί από το προσροφητικό υλικό, στην κατάσταση ισορροπίας, εκφρασμένη σε mg / g, C_e είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος του μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / L, b_L και q_m είναι συντελεστές που σχετίζονται με τη συγγένεια και τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, αντίστοιχα.

Η ισόθερμη του Langmuir, θεωρεί ότι τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση, έχουν την ίδια χημική συγγένεια με την προσροφούμενη ουσία, οδηγώντας στο σχηματισμό μονοστρωματικής κάλυψης των προσροφημένων ουσιών. [30].

4.3.2 Ισόθερμη του Freundlich

Η ισόθερμη του Freundlich (Freundlich, 1898), περιγράφει την προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες στις οποίες τα ενεργά κέντρα όπου συντελείται η προσρόφηση διαφέρουν ως προς την χημική συγγένεια ως προς την προσροφούμενη ουσία. Η ισόθερμη του Freundlich στη μη γραμμική και γραμμική μορφή, απεικονίζεται από τις εξισώσεις 4.3 και 4.4, αντίστοιχα:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

Όπου q_e είναι η ποσότητα του προσροφημένου μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / g, C_e είναι η τελική συγκέντρωση του διαλύματος του μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας εκφρασμένη σε mg / L, K_F είναι ο συντελεστής που σχετίζεται με την ενθαλπία ρόφησης και ο συντελεστής n σχετίζεται με την ετερογένεια της επιφάνειας.

Υπάρχουν περιπτώσεις, που παρατηρείται οι ισόθερμες να αποτελούνται από δύο επίπεδα οπότε μπορεί να εφαρμοσθεί η ισόθερμος του Langmuir δύο επιπέδων [34], όπως φαίνεται στην εξίσωση (4.5):

$$q = q_{e1} + q_{e2} = q_{m1} \frac{b_{L1}C_e}{1+b_{L1}C_e} + q_{m2} \frac{b_{L2}C_e}{1+b_{L2}C_e} \quad (4.5)$$

Για το κάθε επίπεδο ξεχωριστά εφαρμόζεται η γραμμική μορφή του Langmuir, έτσι όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το συνολικό άθροισμα της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας q_m προκύπτει από το μονομερές άθροισμα των δύο επιπέδων (q_{m1} και q_{m2}) [30].

4.4 Μοντέλα κινητικής και μηχανισμός της προσρόφησης

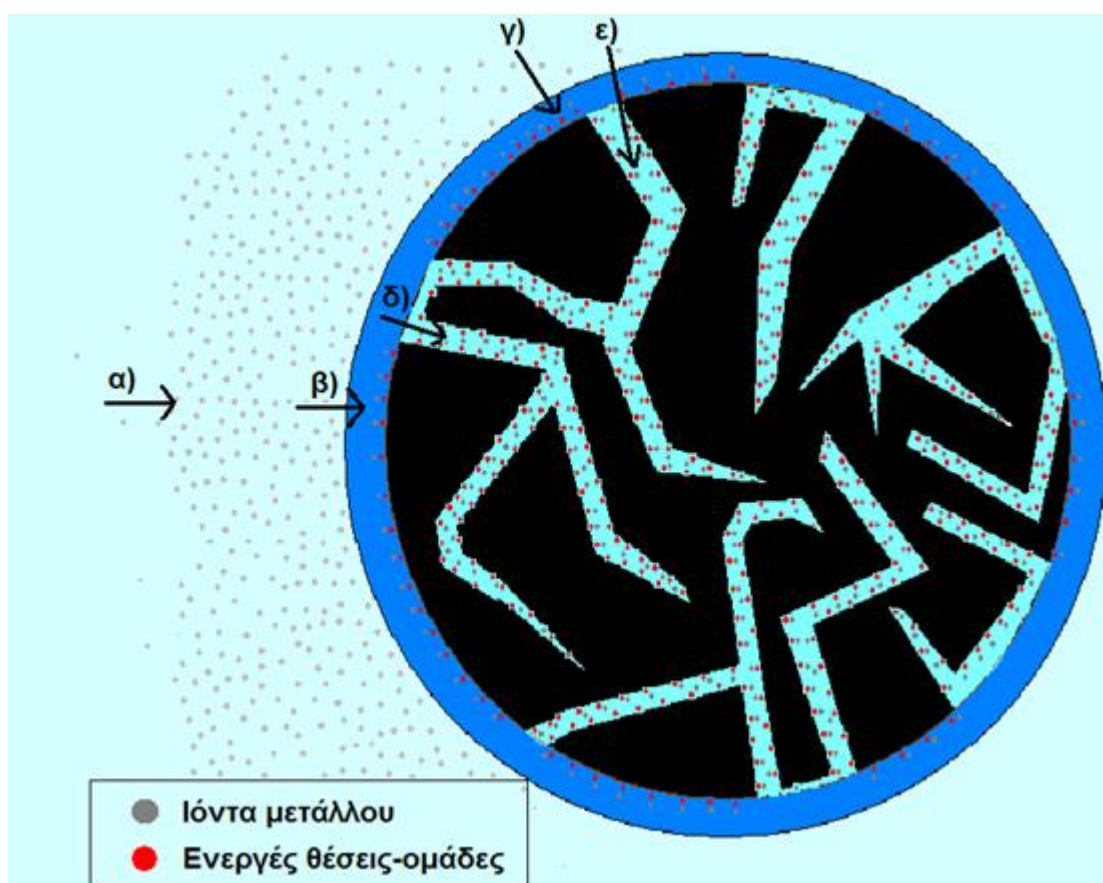
Η μελέτη της κινητικής, είναι σημαντική για την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών στην εφαρμογή διαδικασιών προσρόφησης σε μεγάλη κλίμακα. Η εφαρμογή των μοντέλων κινητικής δίνει επίσης πληροφορίες για τους πιθανούς μηχανισμούς της προσρόφησης. Γενικά, σύμφωνα με τους Maksin κ.α., 2012 [35], η προσρόφηση ενός μετάλλου σε ένα πορώδες υλικό, περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Εικόνα 22):

- α) διάχυση των ιόντων μετάλλου στο διάλυμα (bulk diffusion),
- β) διάχυση των ιόντων μετάλλου μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το προσροφητικό υλικό (film diffusion),
- γ) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σχηματίζοντας σύμπλοκα εσωτερικής ή εξωτερικής επιφανείας,
- δ) ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων μετάλλου στους μακρο-, μέσο- και μικρο- πόρους (intraparticle diffusion) και
- ε) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εσωτερική επιφάνεια.

Το πιο αργό στάδιο από τα παραπάνω (α-ε) λέγεται ότι καθορίζει τον ρυθμό της προσρόφησης [29]. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα στάδια γ και ε, είναι αρκετά γρήγορα καθιστώντας έτσι ανέφικτο τον υπολογισμό της ταχύτητάς τους. Επίσης λέγεται ότι τα στάδια α (bulk diffusion) και β (film diffusion) μπορεί να αγνοηθούν εάν επιτευχθεί αρκετά ικανοποιητική ταχύτητα ανάδευσης κατά την εκτέλεση των πειραμάτων διαλείποντος έργου

[36]. Η παραπάνω θεώρηση είναι σωστή για το α στάδιο, ωστόσο όμως είναι αμφιλεγόμενη για το β στάδιο.

Υπάρχουν πάρα πολλά μοντέλα κινητικής που εφαρμόζονται σε θέματα προσρόφησης ωστόσο τα πιο ευρέως διαδεδομένα είναι το μοντέλο ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης. Αξίζει να αναφερθεί ότι παραπάνω μοντέλα κινητικής περιλαμβάνουν όλα τα προαναφερθέντα στάδια (α-ε) γι' αυτό αποκαλούνται ψευδομοντέλα και η αναπαραγωγή της κινητικής της προσρόφησης με αυτά τα μοντέλα δεν έχουν φυσική σημασία. Αυτή είναι και η αιτία που στη βιβλιογραφία προτείνεται η αναπαραγωγή της κινητικής από μοντέλα που βασίζονται στη μεταφορά μάζας [37,38,39].



Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της προσρόφησης των ιόντων μετάλλου σε ένα πορώδες μέσο όπου α) διάχυση των ιόντων μετάλλου στο διάλυμα (*bulk diffusion*), β) διάχυση των ιόντων μετάλλου μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το προσροφητικό υλικό (*film diffusion*), γ) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σχηματίζοντας σύμπλοκα εσωτερικής ή εξωτερικής επιφάνειας, δ) ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων μετάλλου στους μάκρο-, μέσο- και μικρο- πόρους (*intraparticle diffusion*) και ε) προσρόφηση των ιόντων μετάλλου στην εσωτερική επιφάνεια.

Για τη μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης και την εύρεση του πιο αργού σταδίου, το οποίο καλείται ρυθμορυθμιστικό βήμα (rate limiting-step) και καθορίζει το ρυθμό της προσρόφησης, εφαρμόζονται διάφορα μοντέλα με κυριότερα το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης [40] και το μοντέλο του Boyd [41].

4.4.1 Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης

Η κινητική ψευδοπρώτης τάξης, γνωστή και ως εξίσωση Lagergren, γενικά περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση [42], η οποία στη γραμμική της μορφή της είναι η εξής:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.6)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία, q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στην εκάστοτε χρονική στιγμή t και k_1 (min^{-1}) είναι η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης. Τα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξης θα πρέπει η γραφική παράσταση συναρτήσεως του χρόνου t , να είναι ευθεία γραμμή. Από την κλίση της ευθείας γραμμής και από την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζονται οι σταθερές k_1 και q_e , αντίστοιχα.

4.4.2 Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

Στην περίπτωση που η κινητική ψευδοπρώτης τάξης δεν είναι ευθεία γραμμή, μπορεί να υιοθετηθεί κινητική ψευδοδεύτερης τάξης [36] η οποία είναι η εξής:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.7)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία, q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t και k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης. Για να ακολουθεί η ρόφηση, κινητική ψευδοδεύτερης τάξης, θα πρέπει η γραφική παράσταση t / q_t έναντι του t να προκύπτει ευθεία. Από την κλίση της ευθείας και από την τεταγμένη επί την αρχή, υπολογίζονται η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία q_e και η σταθερά k_2 , αντίστοιχα.

Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης [40] ορίζεται ως εξής:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (4.8)$$

όπου q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t και k_{id} (mg g⁻¹ min^{-0.5}) είναι η σταθερά ταχύτητας της διάχυσης. Εάν η γραφική παράσταση q_t έναντι $t^{0.5}$ είναι ευθεία γραμμή και περνάει από την αρχή των αξόνων και επομένως $C = 0$, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα που ελέγχει την προσρόφηση. Εάν η ευθεία δεν περνάει από την αρχή των αξόνων και επομένως $C \neq 0$, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο καθοριστικό για την ταχύτητα στάδιο αλλά υπάρχει κάποιος βαθμός επίδρασης της οριακής στοιβάδας.

Το μοντέλο του Boyd [41] παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$B_t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (4.9)$$

όπου q_e (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί στη χημική ισορροπία και q_t (mg / g) είναι η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t . Εάν η γραφική παράσταση B_t έναντι t είναι ευθεία γραμμή και περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα, το στάδιο δηλαδή που ελέγχει την προσρόφηση [43]. Αντιθέτως, εάν είναι ευθεία γραμμή και δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η διάχυση των ιόντων μετάλλου μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το προσροφητικό υλικό (film diffusion), αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα [44].

4.5 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης

Οι βασικές αρχές της προσρόφησης είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά την οποία η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά το κενό που μπορούμε να πετύχουμε είναι της τάξης των 10⁻⁷mmHg.

- Διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτόν τον τρόπο είναι

δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.

- Χρωματογραφία
- Μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων.
- Διαχωρισμός και καθαρισμός μιγμάτων χημικών ουσιών, ισομερών και αέρα.
- Καθαρισμός υγρών και αερίων πριν την εισαγωγή τους σε βιομηχανικά συστήματα. Αφαίρεση αποβλήτων από το εσωτερικό υγρών και αερίων.
- Καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ακόμη και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια [45,46].

4.6 Προσροφητικά υλικά

Τα περισσότερα είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Επειδή γενικά οι πόροι είναι πολύ μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500 – 1000 m²/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή στην πολικότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Σε πολλές περιπτώσεις η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνσή της από το ρευστό, με πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών. Στην συνέχεια θα πρέπει να αναγεννηθεί το προσροφητικό, έτσι ώστε να ληφθεί η προσροφούμενη ουσία σε συμπυκνωμένη ή σε σχεδόν καθαρή μορφή [47].

Η προσρόφηση από την υγρή φάση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση οργανικών συστατικών από πόσιμο νερό ή υδατικά απόβλητα, χρωματισμένων προσμίξεων από διαλύματα σακχάρων και από φυτικά έλαια και νερού από οργανικά υγρά. Η προσρόφηση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση προϊόντων αντίδρασης τα οποία δεν διαχωρίζονται εύκολα με απόσταξη ή με κρυστάλλωση. Μερικά από τα στερεά του ίδιου τύπου χρησιμοποιούνται τόσο για την προσρόφηση ατμών όσο και για την προσρόφηση υγρών, μολονότι για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά προσροφητικά με μεγαλύτερους πόρους [47].

Επιγραμματικά, προσροφητικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, είναι τα ακόλουθα:

- Ενεργός Άνθρακας
- Βωξίτης
- Χιτοζάνη
- Περλίτης
- Ενεργά Αργιλώδη Εδάφη
- Ζωικός άνθρακας
- Ζεόλιθος
- Πούδρες γεωργικών αποβλήτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : Πειραματικό μέρος

5.1 Εισαγωγή

Σκοπός του πειράματος που ακολουθεί, είναι να καταγραφεί η προσρόφηση της χρωστικής Μπλε του Μεθυλενίου (MB), σε πούδρα φλοιού πορτοκαλιού. Χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις (5ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm, 50ppm και 100ppm) διαλύματος και 3 διαφορετικές μάζες πούδρας (0,02gr, 0,05gr, 0,08gr). Επίσης χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί διαλύτες: νερό (H₂O) και χλωριούχο νάτριο (NaOH).

5.2 Πειραματικό μέρος

Εργαστηριακά σκεύη	Αντιδραστήρια
Ύαλος ωρολογίου	Μπλε του μεθυλενίου
Γυάλινη ράβδος	Στερεό NaOH
Χωνί	Απεσταγμένο νερό
Γουδί	
Σπαθίδα ζύγισης	
Υδροβολέας πολυαιθυλενίου	
Ποτήρια ζέσης	
Ογκομετρικοί κύλινδροι	
Κωνική φιάλη	
Δοκιμαστικοί σωλήνες	
Στήριγμα δοκιμαστικών σωλήνων	
Κυψελίδα φασματόμετρου	
Ζυγαριά ακριβείας	

Η πούδρα από φλοιό πορτοκαλιού, παρασκευάστηκε με απλή φυσική μέθοδο. Αποξηράθηκε ο φλοιός και στη συνέχεια, μετατράπηκε σε πούδρα με τη βοήθεια πολυκόφτη.

Αρχικά παρασκευάστηκε το πρότυπο διάλυμα 200ppm Μπλε του Μεθυλενίου ($C_{16}H_{18}N_3SCl$). Στη ζυγαριά ακριβείας τοποθετείται η ύαλος ωρολογίου και με τη βοήθεια σπαθίδας ζύγισης, ζυγίζονται 0,0412gr Μπλε του Μεθυλενίου (με μοριακό βάρος 319,85). Σε κωνική φιάλη χωρητικότητας 500ml, μετρούνται 200ml απεσταγμένου νερού και προστίθεται η ποσότητα της χρωστικής, που ζυγίστηκε. Γίνεται ανάδευση στον αναδευτήρα για 5 λεπτά και το πρότυπο πυκνό διάλυμα έχει παρασκευαστεί.

Με το νόμο της αραιώσης, υπολογίζονται οι ποσότητες που πρέπει να χρησιμοποιηθούν από το πρότυπο διάλυμα, για να δημιουργηθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις. Παρασκευάζεται για κάθε επιθυμητή συγκέντρωση διάλυμα των 50ml, το οποίο τοποθετείται σε ποτήρι ζέσης. Στους παρακάτω υπολογισμούς $C = 200ppm$, η συγκέντρωση του πυκνού διαλύματος, $V=50ml$, που είναι ο όγκος των αραιωμένων διαλυμάτων και V_1 ο εκάστοτε όγκος από το πυκνό διάλυμα που χρησιμοποιείται, για την παρασκευή του επιθυμητού αραιωμένου διαλύματος.

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_1 = 5ppm$:

$$C V_1 = C_1 V \rightarrow 200 * V_1 = 50 * 5 \rightarrow V_1 = 25ml$$

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_2 = 10ppm$:

$$C V_2 = C_2 V \rightarrow 200 * V_2 = 50 * 10 \rightarrow V_2 = 2,5ml$$

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_3 = 20ppm$

$$C V_3 = C_3 V \rightarrow 200 * V_3 = 50 * 20 \rightarrow V_3 = 5ml$$

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_4 = 30ppm$:

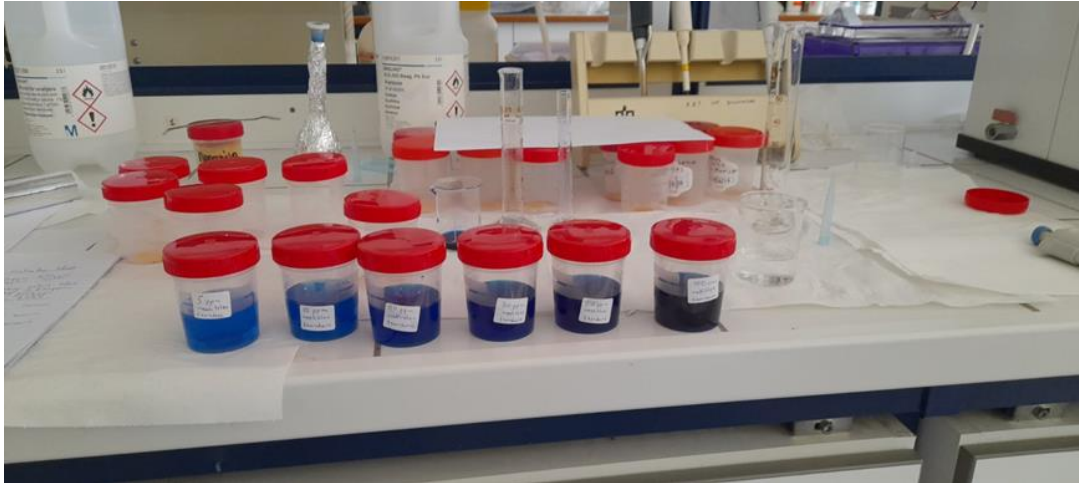
$$C V_4 = C_4 V \rightarrow 200 * V_4 = 50 * 30 \rightarrow V_4 = 7,5ml$$

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_5 = 50ppm$

$$C V_5 = 200 * V_5 = 50 * 50 \rightarrow V_5 = 12,5ml$$

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος με $C_6 = 100ppm$

$$C V_6 = 50 * 100 \rightarrow V_6 = 25ml$$



Εικόνα 23: Τα πρότυπα διαλύματα, όπως παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο

Τα διαλύματα, τοποθετούνται σε ουροσυλλέκτες, και προστίθενται οι μάζες της πούδρας πορτοκαλιού. Επομένως παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 5,10,20,30,50 και 100ppm, με 0,02gr μάζα πούδρας, οι ίδιες συγκεντρώσεις με 0,05gr πούδρας, και με 0,08gr πούδρας. Οι συνολικά 18 ουροσυλλέκτες, καλύπτονται με αλουμινόχαρτο, για να μην επηρεάζονται από το φως, και αναδεύονται στο εργαστήριο για σχεδόν 20 ώρες. Μετά την ανάδευση αφήνονται χωρίς να κινούνται, για 1 ώρα. Ακολουθεί η διαδικασία της μέτρησης στο φασματόμετρο. Τα δείγματα πρέπει να είναι καθαρά από κάθε ποσότητα πούδρας. Για το λόγο αυτό, τοποθετείται μια ποσότητα δείγματος σε ποτήρι ζέσης. Με σύριγγα αναρροφάται μια ποσότητα διαλύματος (σχεδόν 3ml), η οποία φιλτράρεται και τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα.



Εικόνα 24: Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό των δειγμάτων.

Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες, τοποθετούνται σε στήριγμα και μετρούνται στο φασματόμετρο, αφού τοποθετηθεί η επιθυμητή ποσότητα δείγματος στην κυψελίδα του οργάνου. Η μέτρηση της απορρόφησης για το μπλε του μεθυλενίου γίνεται στα 590nm.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 2, Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4).

Στο τελευταίο μέρος του πειράματος, παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα, έχοντας ως διαλύτη το χλωριούχο νάτριο. Αυτό έγινε, για να διαπιστωθεί, πόσο μπορεί αυτή η ουσία να επηρεάσει την προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου στην πούδρα πορτοκαλιού. Χρησιμοποιήθηκε MB, συγκέντρωσης 10ppm. Παρασκευάστηκε αρχικά ένα πυκνό διάλυμα NaCl, συγκέντρωσης 2M. Από το αρχικό διάλυμα, με το νόμο της αραιώσης, παρασκευάστηκαν διαλύματα 1M και 0,5M.

Διαλυτότητα στο νερό: 360gr/1000gr

MB: 58,44gr/mol

Παρασκευή διαλύματος 2M: Σε 1000ml H₂O, διαλύονται 58,44*2 = 116,88gr NaCl. Επομένως στα 100ml H₂O, διαλύονται 11,68gr ουσίας.

Το χλωριούχο νάτριο ζυγίστηκε σε ζυγαριά ακριβείας, με τη χρήση υάλου ωρολογίου και σπαθίδας ζύγισης, και χρησιμοποιήθηκε γουδί για να αποκτήσει μορφή σκόνης. Στη συνέχεια, σε μια κωνική φιάλη, χωρητικότητας 100ml, με υδροβολέα πολυαιθυλενίου και χωνί, προστέθηκαν 100ml H₂O, και 11,68gr χλωριούχου νατρίου αντίστοιχα. Αναδεύτηκαν για 5 λεπτά, και παράχθηκε το πυκνό διάλυμα NaCl, συγκέντρωσης 2M. Με το νόμο της αραιώσης παρασκευάστηκαν διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 1M και 0,5M.

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος 1M:

$C_1V_1=C_2V_2 \rightarrow 2 * x = 1 * 50 \rightarrow x=25\text{ml}$ διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 2M.

Νόμος αραιώσης για την παρασκευή διαλύματος 0,5M.

$C_1V_1=C_2V_2 \rightarrow 2 * y = 0,5 * 50 \rightarrow y=12,5\text{ml}$ διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 2M.

Παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα, σε τρεις ογκομετρικούς κυλίνδρους των 50ml. Ο πρώτος κύλινδρος περιέχει, μόνο 50ml μπλε του μεθυλενίου (MB) συγκέντρωσης 10ppm, και 0,05gr πούδρα φλοιού πορτοκαλιού. Αυτό αποτελεί το διάλυμα μάρτυρα, το οποίο έχει μηδενική ιοντική ισχύ. Ο δεύτερος περιέχει 12,5ml διάλυμα NaCl, συγκέντρωσης 0,5M, 0,5ml MB, συγκέντρωσης 10ppm, και προστίθενται με τον υδροβολέα 37ml H₂O, οπότε και παρασκευάστηκε διάλυμα 50ml. Ο τελευταίος ογκομετρικός κύλινδρος, περιέχει 25ml διάλυμα NaCl, συγκέντρωσης 1M, 0,5ml μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 10ppm, και συμπληρώνονται με τον υδροβολέα 24,5ml H₂O με τον υδροβολέα, για να προκύψει διάλυμα 50ml. Το κάθε διάλυμα, μεταφέρεται σε ουροσυλλέκτη και τοποθετούνται και τα τρία διαλύματα, στον αναδευτήρα. Μετά από σχεδόν 20 ώρες, σταματά η ανάδευση και αφού παραμείνουν ακίνητα για 1 ώρα μετρούνται στο φασματόμετρο, στα 590nm, αφού ακολουθήθηκε η διαδικασία του φιλτραρίσματος, ούτως ώστε, το δείγμα να είναι απαλλαγμένο, από ίχνη πούδρας.

5.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού της χρωστικής

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της χρωστικής μετά από κάθε πείραμα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού φωτός, η οποία αποτελεί κατάλληλη μέθοδο μέτρησης μιας και η χρωστική απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού. Το αποτέλεσμα της μέτρησης (απορρόφηση) εκφράζεται σε μονάδες απορρόφησης (absorbance units-AU). Ο ποσοτικός προσδιορισμός μπορεί να επιτευχθεί με τη μέτρηση του μήκους κύματος στο οποίο η ένωση παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση στα 620nm (λ_{max}). Οι μονάδες απορρόφησης που λαμβάνονται με την μέτρηση μετατρέπονται σε συγκέντρωση της υπό μέτρηση ένωσης, με βάση την καμπύλη αναφοράς, η οποία δημιουργείται πριν από κάθε σειρά μετρήσεων.

5.2.2: Προσδιορισμός της χρωστικής

Ο προσδιορισμός της χρωστικής που προσροφήθηκε στην πούδρα πορτοκαλιού, υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$Q = \frac{C_{αρχ} - C_{τελ}}{m} V \quad (5.1), \text{ όπου:}$$

Q, η απολαβή της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού (mg/gr ή mmol/gr),

Caρχ, η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L ή mol/L), που είναι γνωστή από την πειραματική διαδικασία,

Κτελ, η τελική συγκέντρωση (ισορροπίας) της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L ή mol/L), που υπολογίζεται από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς,

M, η ποσότητα του προσροφητικού στο διάλυμα (gr) και

V, ο όγκος του διαλύματος (L).

5.2.3 Φασματομετρική ανάλυση

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, αποτελεί απαραίτητο αναλυτικό εργαλείο για κάθε εργαστήριο. Στηρίζεται στην μέτρηση της διαπερατότητας (T) ή της απορρόφησης (A) διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες. Επίσης στηρίζεται στον νόμο του Lambert - Beer ο οποίος εκφράζεται μαθηματικά από την εξίσωση:

$$A = -\log_{10}T = \log P_0/P = \epsilon b C, \text{ όπου:}$$

A : απορρόφηση

T : οπτική διαπερατότητα

P₀ : ισχύς προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

P : ισχύς εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας

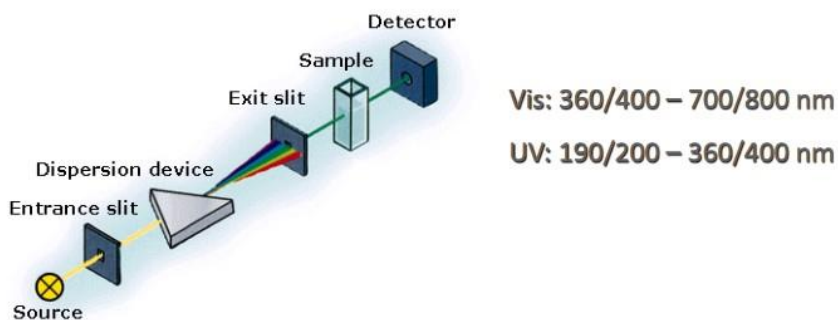
ϵ : γραμμομοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity)

b : πάχος κυψελίδας

C : συγκέντρωση διαλύματος

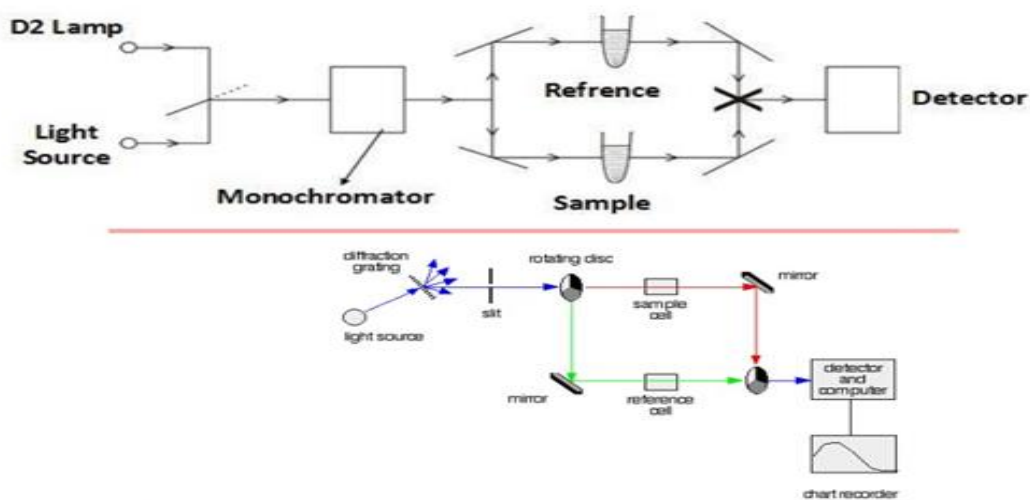
Ο νόμος του Lambert – Beer περιγράφει την απορρόφηση υλικών που περιέχουν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αναλυτή. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (συνήθως >0,01M), η μέση απόσταση μεταξύ των απορροφούντων μορίων, μειώνεται σε σημείο που κάθε μόριο

επηρεάζει την κατανομή φορτίου των γειτονικών του. Η αλληλεπίδραση αυτή με την σειρά της, μπορεί να μεταβάλλει την ικανότητα τους να απορροφούν ακτινοβολία ενός δεδομένου μήκους κύματος. Επειδή το μέγεθος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση, η εμφάνιση αυτού του φαινομένου προκαλεί αποκλίσεις από τη γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης.



Πηγή:	Vis: W, UV: D ₂
Επιλογέας λ:	φίλτρα, πρίσματα (μονοχρωμάτορες)
Σχισμή (slit):	2 διαφράγματα, ρύθμιση έντασης δέσμης
Κυψελίδα (cell):	Vis: γυαλί, πλαστικό, UV: χαλαζίας
Ανιχνευτής:	φωτοβολταϊκά κύτταρα, σωλήνες κενού, φωτοπολλαπλασιαστές

Εικόνα 25: Φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης



Εικόνα 26: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης.

Στο πείραμα αυτό, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό της χρωστικής MB, η οποία απορροφά στην ορατή περιοχή [48]. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης τύπου Jasco V 2100.

5.2.4 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

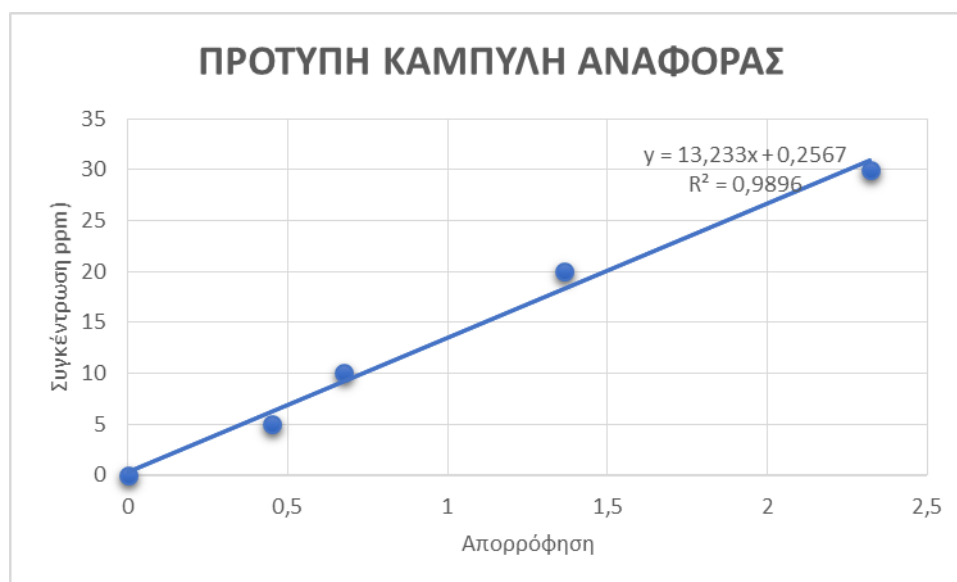
Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Παρασκευάστηκε αρχικά το πυκνό διάλυμα του μπλε του μεθυλενίου (MB=319,85) συγκέντρωσης 200ppm, και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα αραιωμένα διαλύματα, όπως περιεγράφηκαν παραπάνω (5,10,20,30,50 και 100ppm). Στα διαλύματα αυτά μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 590 nm. Στη συνέχεια γίνεται διάγραμμα με τις τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων (άξονας χ) και των αντίστοιχων απορροφήσεων τους (άξονας γ).

Η συνάρτηση είναι γραμμική και προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Στο Διάγραμμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του πειράματος.

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση (Abs)
0	0
5	0,45254
10	0,67571
20	1,36522
30	2,32139
50	3,50435
100	3,98366

Πίνακας 2: Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε μήκος κύματος 590 nm.



Διάγραμμα 1: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.

5.2.5: Επίδραση δόσης προσροφητή

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης της χρωστικής για τρεις διαφορετικές μάζες προσροφητή (πούδρας πορτοκαλιού). Η τελική συγκέντρωση της χρωστικής, υπολογίστηκε από την καμπύλη αναφοράς, ενώ η προσρόφηση, από τον τύπο (5.1), με $V = 50\text{ml} = 0,05\text{L}$.

Αρχική συγκέντρωση διαλύματος $C_{αρχ}$ (ppm)	Απορρόφηση (Abs)	Τελική συγκέντρωση διαλύματος $C_{τελ}$ (ppm)	ΔC (ppm)	Προσρόφηση Q (mg/gr)
5	0,305903	4,30	0,7	1,750
10	0,527081	7,23	2,77	6,925
20	0,664453	9,05	10,95	25,375
30	0,692891	9,43	20,57	51,425
50	1,00444	13,55	36,45	91,125
100	2,14182	28,60	71,40	178,500

Πίνακας 3: Πίνακας τιμών μεγεθών, με μάζα προσροφητικού ίση με 0,02gr.

Αρχική συγκέντρωση διαλύματος $C_{αρχ}$ (ppm)	Απορρόφηση (Abs)	Τελική συγκέντρωση διαλύματος $C_{τελ}$ (ppm)	ΔC (ppm)	Προσρόφηση Q (mg/gr)
5	0,50696	6,96	-1,96	-1,960
10	0,799339	10,8	-0,8	-0,800
20	0,718101	9,75	10,25	10,250
30	0,912457	12,33	17,67	17,670
50	0,986213	13,31	36,67	36,690
100	1,30498	17,52	82,48	82,480

Πίνακας 4: Πίνακας τιμών μεγεθών, με μάζα προσροφητικού ίση με 0,05 gr.

Το αρνητικό πρόσημο που προκύπτει στις δύο πρώτες τιμές των προσροφήσεων, οφείλεται στον υπολογισμό της τελικής συγκέντρωσης, βάσει της πρότυπης καμπύλης αναφοράς. Δηλαδή η καμπύλη αναφοράς, για τόσο μικρές συγκεντρώσεις διαλύματος, σε αυτή τη δόση προσροφητή, παρουσιάζει σφάλμα. Αυτός είναι ο λόγος, που στους υπολογισμούς η τελική συγκέντρωση, είναι ελάχιστα μεγαλύτερη της αρχικής, οπότε παρουσιάζεται με αρνητικό πρόσημο η προσρόφηση.

Αρχική συγκέντρωση διαλύματος $C_{αρχ}$ (ppm)	Απορρόφηση (Abs)	Τελική συγκέντρωση διαλύματος $C_{τελ}$ (ppm)	ΔC (ppm)	Προσρόφηση Q (mg/gr)
5	0,108238	1,69	3,31	2,06875
10	0,126234	1,93	8,07	5,04375
20	0,17011	2,51	17,49	10,93125
30	0,253394	3,61	26,39	16,49375
50	1,02734	13,85	36,15	22,59375
100	0,565904	7,75	92,95	57,65625

Πίνακας 5: Πίνακας τιμών μεγεθών, με μάζα προσροφητικού ίση με 0,08gr.

5.2.6 Χρήση χλωριούχου νατρίου (NaCl) , ως διαλύτης της χρωστικής.

Τα δεδομένα που ακολουθούν αφορούν διαλύματα συγκέντρωσης 10ppm, που έχουν όμως διαλύτη χλωριούχο νάτριο και όχι νερό. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Διάγραμμα 5.



Εικόνα 27: Διαλύματα συγκέντρωσης 10ppm στη χρωστική, με διαλύτη NaCl.

Στην παραπάνω εικόνα το πρώτο διάλυμα αποτελεί το διάλυμα μάρτυρα, δηλαδή αποτελείται μόνο από το πυκνό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου. Το δεύτερο διάλυμα αποτελείται από διαλύτη χλωριούχο νάτριο, 0.5M, δηλαδή έχει ιοντική ισχύ 0,5M. Ενώ το τρίτο διάλυμα, έχει ιοντική ισχύ 1M. Ακόμα και από τα χρώματα των διαλυμάτων, παρατηρείται ότι το διάλυμα με τη μεγαλύτερη ιοντική ισχύ, έχει το πιο έντονο χρώμα. Αυτό σημαίνει ότι το διάλυμα δεν μπόρεσε να αποχρωματιστεί, κι αυτό οφείλεται στο χλωριούχο νάτριο, γιατί υπερνικάται η αντίσταση στη μεταφορά μάζας. Και στα τρία διαλύματα, η μάζα της πούδρας πορτοκαλιού που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 0,05gr, ενώ ο όγκος του κάθε διαλύματος ήταν 50ml (0,05L). Ο υπολογισμός της προσρόφησης έγινε με τη χρήση του τύπου 5.1.

Ιοντική Ισχύς NaCl (M)	Αρχική συγκέντρωση διαλύματος $C_{αρχ}$ (ppm)	Απορρόφηση (Abs)	Τελική συγκέντρωση διαλύματος $C_{τελ}$ (ppm)	ΔC (ppm)	Προσρόφηση Q (mg/gr)
0	10	0,533046	7,31	2,69	2,69
0,5	10	0,580181	7,93	2,07	2,07
1	10	0,658614	8,97	1,03	1,03

Πίνακας 6: Πίνακας τιμών μεγεθών με τη μελέτη ιοντικής ισχύς (NaCl) με μάζα προσροφητικού 0,05gr.

5.2.7 Μοντέλα βιορόφησης

Με στόχο την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού και ακριβούς σχεδίου απομάκρυνσης ρύπων από υδάτινα συστήματα, χρειάζεται η μελέτη της ισορροπίας, της κινητικής και της θερμοδυναμικής κατάστασης του συστήματος [30].

Σε προηγούμενο κεφάλαιο (κεφάλαιο 4ο, παράγραφος 4.3 Ισόθερμες προσρόφησης) έγινε αναφορά στις ισόθερμες προσρόφησης Langmuin και Frenlich. Υπάρχουν και άλλες ισόθερμες, όπως εκφράζονται παρακάτω.

Linear model	Linear form $y = \theta_1 + \theta_2 x$
Langmuir 1 (Lineweaver–Burk)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{1}{C_e} = -K_L + q_m K_L \frac{1}{q_e}$
Langmuir 3 (Eadie–Hofstee)	$q_e = q_m - \frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4 (Scatchard)	$\frac{q_e}{C_e} = q_m K_L - K_L q_e$
Langmuir 5	$C_e = -\frac{1}{K_L} + q_m \frac{C_e}{q_e}$
Langmuir 6 (Hanes–Woolf)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C$

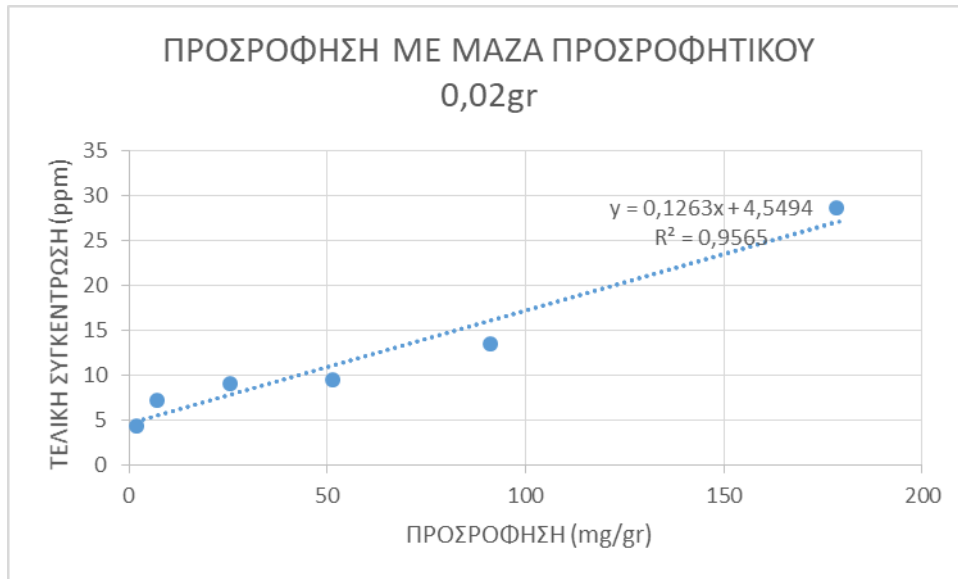
Linear forms of the Langmuir isotherm

Εικόνα 28: Ισόθερμες προσρόφησης

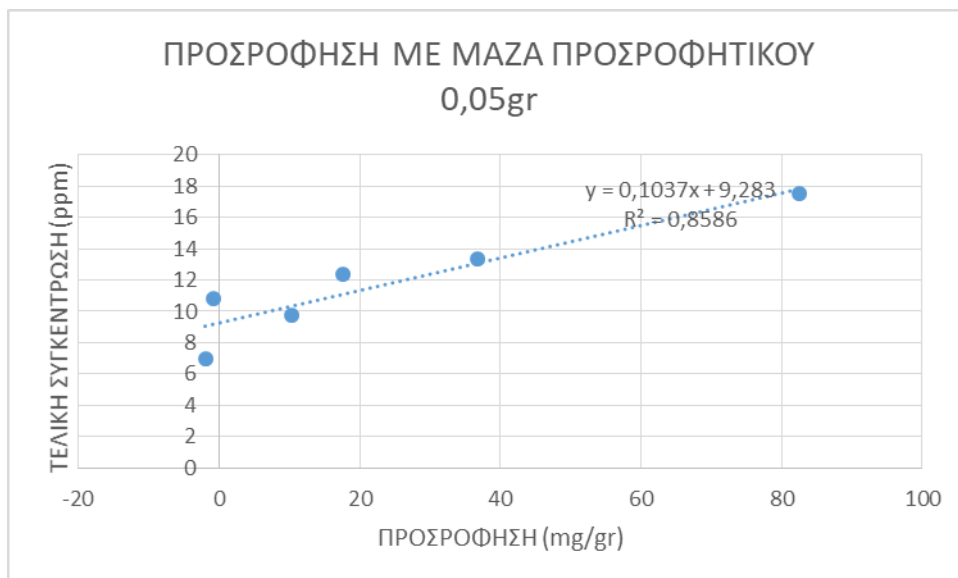
Καμία ισόθερμη δεν προσαρμόζεται στα δικά μας πειραματικά δεδομένα.

5.3 Αποτελέσματα

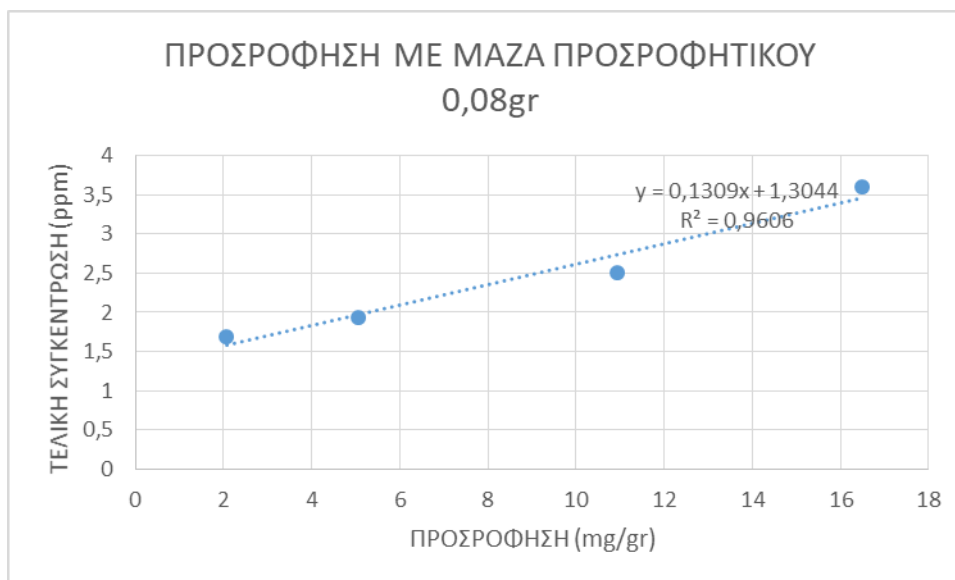
Ακολουθούν τα διαγράμματα προσρόφησης, για τις τρεις διαφορετικές δόσεις προσροφητή, καθώς και για την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η προσρόφηση της χρωστικής υπολογίστηκε βάσει της σχέσης 5.1, ενώ ο υπολογισμός της τελικής συγκέντρωσης σε κάθε διάλυμα, έγινε από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς (Διάγραμμα 1).



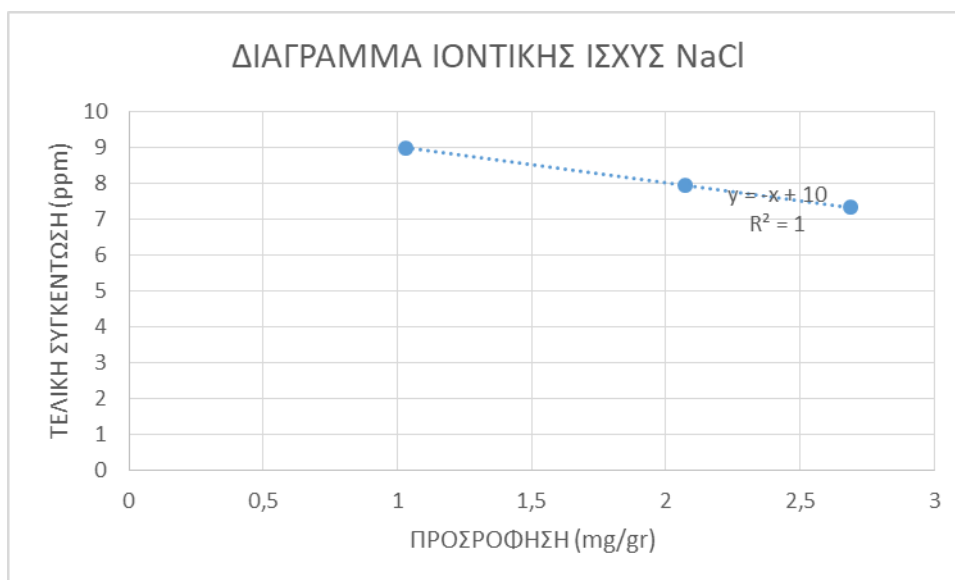
Διάγραμμα 2: Καμπύλη προσρόφησης, με μάζα προσροφητικού 0,02gr.



Διάγραμμα 3: Καμπύλη προσρόφησης, με μάζα προσροφητικού 0,05gr



Διάγραμμα 4: Καμπύλη προσρόφησης, με μάζα προσροφητικού 0,08gr.



Διάγραμμα 5: Καμπύλη προσρόφησης, με μάζα προσροφητικού 0,05gr, για τη μελέτη της Ιοντικής ισχύς του NaCl (0M, 0,5M και 1M).

5.4 Συμπεράσματα

Στα τρία πρώτα διαγράμματα (Διάγραμμα 2, Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4) παρουσιάζεται η προσρόφηση της χρωστικής σε τρεις διαφορετικές ποσότητες πούδρας πορτοκαλιού, ενώ στο τελευταίο διάγραμμα (Διάγραμμα 5), παρουσιάζεται ο τρόπος που επηρεάζει την προσρόφηση της χρωστικής, η ιοντική ισχύς.

Όσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση, τόσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση της χρωστικής, στο τελικό διάλυμα. Καθώς αυξάνεται η μάζα του προσροφητικού (πούδρας πορτοκαλιού), παρατηρείται ότι αυξάνεται η επί της % απομάκρυνση της χρωστικής. Αυτό παρατηρείται πιο καθαρά, στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της χρωστικής (50ppm, 100ppm). Για δόση προσροφητή ίση με 0,02gr, οι τιμές προσρόφησης κυμάνθηκαν από 1,75 mg/gr έως 178,50 mg/gr. Για δόση 0,05gr κυμάνθηκαν από 10,25 mg/gr έως 82,48 mg/gr, ενώ για δόση προσροφητή ίση με 0,08gr, η προσρόφηση ξεκινά από 2,07 mg/gr και καταλήγει στα 57,65 mg/gr.

Στο σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, παρατηρήθηκε μέγιστη τιμή προσρόφησης ίση με 178,5mg/g, όταν το διάλυμα έχει συγκέντρωση ίση με 100 ppm, και η δόση προσροφητή είναι ίση με 0,02gr. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά με την τιμή της προσρόφησης που μελετήθηκε από τους Suteu D. και Malutan T. [49], με τη χρήση αποβλήτων λιγνίτη, ως προσροφητικό με μέγιστη τιμή 95,2mg/g. Επίσης, σε φύλλα τσαγιού η μέγιστη τιμή ήταν 62,2mg/g, με δόση προσροφητικού ίση με 0,43gr, και συγκέντρωση χρωστικής 100ppm, σύμφωνα με τον Isan H.D. [50]. Παρατηρείται ικανοποιητική προσρόφηση, με αρκετά μεγαλύτερη δόση προσροφητικού από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στο δικό μας πείραμα. Ο Hameed B.H. [51], για το ίδιο προσροφητικό, μέτρησε μέχρι και 300,052mg/g, για μεγάλη δόση προσροφητή (0,06gr), και για συγκέντρωση διαλύματος, ίση με 135ppm. Τέλος, σε φλοιό αμυγδάλου, ο Benaisa H. [52], ανέφερε τιμές προσρόφησης από 77mg/g έως 118mg/g, για συγκέντρωση χρωστικής 100ppm, και δόση προσροφητή 1gr. Σύμφωνα λοιπόν και με τη βιβλιογραφία, οι τιμές μας κυμαίνονται στα ίδια πλαίσια, με αρκετά μικρότερη μάζα προσροφητικού. Αυτό βέβαια μπορεί να εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι η κοκκομετρική σύσταση του κάθε προσροφητικού, που δεν είναι γνωστή.

Στο πείραμα για τη μελέτη της ιοντικής ισχύς, είναι ξεκάθαρο, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος, τόσο μικρότερη είναι η προσρόφηση. Η δόση

προσροφητή (πούδρας πορτοκαλιού) που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,05gr. Για το διάλυμα μάρτυρα με μηδενική ιοντική ισχύ (0M NaCl), η προσρόφηση μετρήθηκε ίση με 2,69 mg/gr. Στο δεύτερο διάλυμα, με συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου ίση με 0,5M, μετρήθηκε προσρόφηση 2,07 mg/gr, ενώ στο τρίτο διάλυμα, που η συγκέντρωση του NaCl, ήταν 1M, η προσρόφηση μετρήθηκε ίση με 1,03 mg/gr.

Αυτό συμβαίνει γιατί τα ιόντα Na^+ προσροφώνται αντί της χρωστικής στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Έχουν ανταγωνιστική δράση, άρα λαμβάνει χώρα μηχανισμός ιοντοανταλλαγής. Συνεπώς τα θαλάσσια ύδατα, που ενδεχομένως να είναι μολυσμένα από αυτή τη χρωστική, με αυτή τη μέθοδο, υστερούν στον καθαρισμό τους, σε σχέση με τα ύδατα των λιμνών, αφού το χλωριούχο νάτριο, καταλαμβάνει θέσεις που θα μπορούσε να καταλάβει η χρωστική.

Είναι σημαντικό το φαινόμενο που παρατηρήθηκε στο εργαστήριο, ότι ένα αγροτικό απόβλητο, όπως είναι η φλούδα πορτοκαλιού, που παρουσιάζει μηδενική οικονομική αξία, είναι ικανή να καθαρίσει ύδατα, τα οποία είναι μολυσμένα από τη χρωστική μπλε του μεθυλενίου.

Η διαπίστωση αυτή, παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, αφενός γιατί καθίσταται ικανή να καθαρίσει τη χρωστική, από υδατικά διαλύματα, αφετέρου γιατί δεν αποτελεί οικονομική επιβάρυνση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <https://www.eea.europa.eu/el/simata-eop-2010/simata-2020/grafikes-plirofories/ti-einai-i-rypansi/view>
- [2] <https://seos-project.eu/marinepollution/marinepollution-c01-p01.gr.html>
- [3] <https://seos-project.eu/marinepollution/marinepollution-c01-p03.gr.html>
- [4] <https://www.eea.europa.eu/el/themes/air/intro>
- [5] <https://www.naftemporiki.gr/story/1484199/ohe-i-atmosfairiki-rupansi-afairei-7-ekatommuria-zoes-etisios>
- [6] <http://8gym-perist.att.sch.gr/Programes/water/water6.htm>
- [7] <https://www.eea.europa.eu/el/help/sychnes-erotiseis/poies-einai-oi-kyries-piges>
- [8] <https://popeyeandcloudy.com/ti-einai-i-threptiki-rypansi>
- [9] Ζανακακη Κ. 2001. Έλεγχος ποιότητας νερού Εκδόσεις Ιων
- [10] Διπλωματική εργασία “Έλεγχος ρύπανσης πετρελαιοειδών (BTEX, TAME, MTBE) και βαρέων μετάλλων σε δείγματα λιμνών, θαλασσών και δικτύων ύδρευσης” Κίγκας Χρήστος
- [11] Τσιουρης Σωτήριος 1999 .Θέματα προστασίας περιβάλλοντος .Εκδόσεις Γαρταγανης
- [12] https://www.efsyn.gr/themata/oikologika/297324_i-rypansi-ton-pagkosmion-edafon
- [13] Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
- [14] . Dean J.G., Bosqui F.L. and Lanouette V.H.: Removing heavy metals from waste water , Environ., Sci.Technol. 6 ,pp. 518-522 ,1972.
- [15] Forstner U .and Wittman G .: metal pollution in the Aquatic Environment.
- [16] Fabiano M., Danovaro R., Magi E. and Mazzucotelli, A. <<Effects of heavy metals on benthic bacteria in coastal marine sediments: a field result>> Marine Pollution Bulletin 28 , 18-23,1994.
- [17] Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, Idrees (Khan, Khalid Saeed, Ivar Zekker, Baoliang Zhang, Abdulmajeed H. Hendi, Ashfaq Ahmad,

Shujaat Ahmad, Noor Zada, Hanif Ahmad, Luqman Ali Shah , Tariq Shah and Ibrahim Khan)

[18] Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, Mohamed Sulyman, Jacek Namiesnik, Andrzej Gierak

[19] Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature, Ioannis Anastopoulos, George Z. Kyzas

[20] Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review

Mohd. Rafatullaha, Othman Sulaimana, Rokiah Hashima, Anees Ahmadb

[21] Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review, Mohammed M.A., Shitu A. and Ibrahim A.

[22] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, J. Hazard. Mater. B135 (2006) 264–273.

[23] <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/orange-peels>

[24] S.A. Sayed Ahmed, L.B. Khalil, T. El-Nabarawy, Removal of Reactive Blue 19 dye from

aqueous solution using natural and modified orange peel, Carbon Lett. 13 (2012) 212-220.

[25] I. Khatod, Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by neem leaf and orange peel powder, Int. J. Chem. Technol. Res. 5 (2013) 572–577.

[26] Σκλαρή Σ. (2012): Σημειώσεις “Τεχνολογία νερού”. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.

[27] Bailey, G. W. and White, J.L (1970). Factors influencing the adsorption, desorption and movements of pesticides in soil. Resique Rewievs, 32, 29-92

[28] McCabe W., Smith J., Harriot P. (2003). “Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής”, 6η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

- [29] Bharathi, K. & Ramesh, S. 2013. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3, 773-790.
- [30] Διδακτορική διατριβή Ιωάννη Π. Αναστόπουλου, Εφαρμογή ανακυκλώσιμης βιομάζας ελαιόδεντρων (κλαδεύματα), για τον περιορισμό της ρύπανσης νερών και εδαφών από Pt και Ni: διευκρίνιση φυσικών και μικροβιακών διεργασιών.
- [31] Βαγή Μ. (2007): “Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλασσίους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς”. Πανεπιστήμιο Αιγαίου 2007.
- [32] Σαμαράς Π. (1995) “Παραγωγή, χαρακτηρισμός και προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από ελληνικό λιγνίτη”. ΑΠΘ 1995.
- [33] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40, 1361-1403.
- [34] López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Pena, D., Albarrán, A. & Rato Nunes, J. 2009. Phosphorus adsorption and fractionation in a two-phase olive mill waste amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 73, 1539-1544.
- [35] Maksin, D. D., Kljajević, S. O., Đolić, M. B., Marković, J. P., Ekmešić, B. M., Onjia, A. E. & Nastasović, A. B. 2012. Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. *Hemijaska industrija*, 66, 795-804.
- [36] Crini, G. & Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- [37] Crank, J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*: 2d Ed, Clarendon Press. 414
- [38] Findon, A., Mckay, G. & Blair, H. S. 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 28, 173-185.
- [39] Mckay, G., Blair, H., Findon, A., Eccles, H. & Hunt, S. 1986. *Immobilization of Ions by Biosorption*. Chichester, UK, 59.

- [40] Weber, W. J. & Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.
- [41] Boyd, G., Adamson, A. & Myers Jr, L. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- [42] Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of solution substances. *Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- [43] Feng, Y., Zhou, H., Liu, G., Qiao, J., Wang, J., Lu, H., Yang, L. & Wu, Y. 2012. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. *Bioresource Technology*, 125, 138-144.
- [44] Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., Badrouh, M. & Emami, M. S. 2014. Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 6, 64-80.
- [45] Τσατήρη Δ. (2009): “Απομάκρυνση ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με στήλες προσρόφησης”. Διπλωματική εργασία, Αθήνα.
- [46] Διπλωματική εργασία «Διερεύνηση της προσρόφησης μπλε του μεθυλενίου από διάφορα προσροφητικά υλικά, Φύσσα Παναγιώτα, Σουπίδου Ιωάννα, Θεσσαλονίκη 2014
- [47] McCabe W., Smith J., Harriot P. (2003). “Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής”, 6η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [48] Skoog D. A., Holler F. G., Nieman T. A. (2005). *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*, 5η Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.
- [49] Suteu D., Malutan T. Industrial Cellolinnin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions, *Bioresources* 8 (1), 427, 201
- [50] Ihsan H.D. Adsorption of Methylene Blue Dye from Wastewater By Spent Tea Leaves, *Journal of Kerbala University*, 11 (3) Scientific, 2013.

[51] Hameed B.H. Spent Tea Leaves: A New Non–Conventional and Low-Cost Adsorbent for Removal of Basic Dye from Aqueous Solution, *J. Hazard Mater.* 161, 753, 2009.

[52] Benaissa H. Effect of temperature on methylene blue sorption from aqueous solutions by almond peel: experimental studies and modeling, Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC 13, Hurghada, Egypt, 377, 2009.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

EIK 1 <https://www.eea.europa.eu/el/simata-eop-2010/simata-2020/grafikes-plirofories/ti-einai-i-rypansi/view>

EIK 2 <https://portnet.gr/eidiseis-naytilias/7210-thalassia-rypansh-apo-deksamenoploio-stin-alexandroupoh.html>

EIK 3 <https://www.naftemporiki.gr/story/1484199/ohe-i-atmosfairiki-rupansi-afairei-7-ekatommuria-zoes-etisios>

EIK 4 <https://www.moh.gov.gr/articles/health/dieythynsh-dhmosias-ygieinhs/ygieinh-periballontos/prostasia-poiothtas-aera/3005-systaseis-gia-thn-atmosfairikh-rypani>

EIK 5 <https://gr.dreamstime.com/%CF%81%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7-%CF%84%CF%89%CE%BD-%CF%85%CE%B4%CE%AC%CF%84%CF%89%CE%BD-%CF%83%CF%84%CE%BF%CE%BD-%CF%80%CE%BF%CF%84%CE%B1%CE%BC%CF%8C-image107643216>

EIK 6 https://hmn.wiki/el/Nutrient_pollution#wiki-1

EIK 7 https://hmn.wiki/el/Nutrient_pollution#wiki-3

EIK 8 https://hmn.wiki/el/Nutrient_pollution#wiki-2

EIK 9 https://www.ergonblog.gr/2013/06/blog-post_3383.html

EIK 10 http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2206/Chimeia_B-Gymnasiou_html-empl/index4_2.html

EIK 11 <https://paidis.files.wordpress.com/2011/09/image0023.jpg>

EIK 12

<https://greenagenda.gr/%CE%B8%CE%B1%CE%BB%CE%AC%CF%83%CF%83%CE%B9%CE%B1-%CE%B2%CE%BB%CE%AD%CE%BD%CE%BD%CE%B1-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%B7%CF%87%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE-%CF%81%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7/>

EIK 13

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CF%80%CE%BB%CE%B5_%CF%84%CE%BF%CF%85_%CE%BC%CE%B5%CE%B8%CF%85%CE%BB%CE%B5%CE%BD%CE%AF%CE%BF%CF%85#/media/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Reflections_in_a_flask_of_Methylene_Blue.jpg

EIK 14,15,16,17 Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, Idrees (Khan, Khalid Saeed, Ivar Zekker, Baoliang Zhang, Abdulmajeed H. Hendi, Ashfaq Ahmad, Shujaat Ahmad, Noor Zada, Hanif Ahmad, Luqman Ali Shah , Tariq Shah and Ibrahim Khan)

EIK19 Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, Mohamed Sulyman1*, Jacek

Namiesnik1, Andrzej Gierak2 (Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Poland, Department of Physical Chemistry, Jan Kochanowski University, Poland)

ΕΙΚ 20 ΦΛΟΥΔΑΣ <https://ccsyacht.com/wp-content/uploads/2017/04/Orange-peel.jpg>

ΕΙΚ 21 ΠΟΥΔΡΑΣ <https://www.rebootedmom.com/dried-orange-peel-powder/>

ΕΙΚ 22 Διδακτορική διατριβή Ιωάννη Π. Αναστόπουλου, Εφαρμογή ανακυκλώσιμης βιομάζας ελαιόδεντρων (κλαδεύματα), για τον περιορισμό της ρύπανσης νερών και εδαφών από Pt και Ni: διευκρίνιση φυσικών και μικροβιακών διεργασιών.

ΕΙΚ 23 φωτογραφία από εργαστήριο

ΕΙΚ 24 φωτογραφία από εργαστήριο

ΕΙΚ 25,26

https://eclass.hua.gr/modules/document/file.php/DIET196/%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82%20%CF%84%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82%202019_20%CE%B1.pdf

ΕΙΚ 27 φωτογραφία από εργαστήριο

ΕΙΚ 28 https://www.researchgate.net/figure/Linear-forms-of-the-Langmuir-isotherm_tbl1_270391307