



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΘΕΟΦΑΝΙΔΗΣ**

**ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΕΡΓΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ (METHYLENE-BLUE) ΑΠΟ
ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΤΥΠΟΥ ΣΤΗΛΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ**

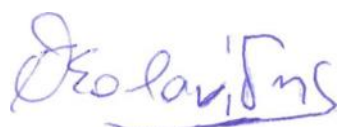
Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε από την κάτωθι εξεταστική επιτροπή:

- 1. Σαλμάς Κωνσταντίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**.
- 2. Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 3. Παπαγιάννης Δημήτριος**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

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



Υπογραφή υποψηφίου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Σαλμά Κωνσταντίνο για την καθοδήγησή του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματική μου εργασίας. Του είμαι βαθύτατα ευγνώμων για το ενδιαφέρον και την προθυμία που έδειξε στο σχεδιασμό των πειραμάτων, την επιστημονική κριτική του στη συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και τις ιδιαίτερης σημασία συμβουλές και προτάσεις του που συντέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής Καθηγητή κ. Καρακασίδη Μιχαήλ και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παπαγιάννη Δημήτριο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παπαγιάννη Δημήτριο για την παραχώρηση του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας στο οποίο έλαβαν χώρα τα πειράματα κινητικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Καρακασίδη Μιχαήλ και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών ιδιαίτερα τις μεταδιδακτορικές ερευνήτριες Δρ. Χριστίνα Γιώτη και Δρ. Μαρία Μπαϊκούση για την ενεργή συμμετοχή τους στην εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Δημήτριο Μοσχόβα για την διεξαγωγή των πειραμάτων της μικροσκοπίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την οικονομική υποστήριξη και συμπαράσταση σε όλα τα φοιτητικά μου χρόνια και τους φίλους μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της διπλωματικής μεταπτυχιακής εργασίας είναι η απομάκρυνση της χρωστικής του Methylene Blue (MB) από υδατικό διάλυμα με την χρήση εμπορικού ενεργού άνθρακα ο οποίος προήλθε από βιομάζα φλοιού καρύδας. Ο όρος βιομάζα συμπεριλαμβάνει όλα τα προϊόντα, υπολλείματα και απόβλητα φυτικής και ζωικής προέλευσης τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας όπως τα γεωργικά και δασικά υπολλείματα (κλαδιά, άχυρα, πριονίδια, κουκούτσια κ.α), τα ζωικά απόβλητα και υπολλείματα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα κ.α) τα ενεργειακά φυτά, τα αστικά υγρά απόβλητα και στερεά απορρίματα και τα υπολλείματα της βιομηχανίας. Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο το οποίο δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές σχηματίζοντας 4 χημικούς δεσμούς. Συναντάται σε διάφορες αλλότροπες μορφές όπως διαμάντι, φουλερένιο, γραφίτης, γραφένιο κ.α.

Μία από τις σημαντικότερες μορφές άνθρακα είναι ενεργός άνθρακας εμφανίζοντας υψηλή επιφάνεια και μεγάλο όγκο μικροπόρων. Η ειδική επιφάνεια του δύναται να φτάσει έως 3000 m²/g γεγονός που τον καθιστά πολύ αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα από το νερό. Παραδοσιακά ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από άνθρακα ή κάρβουνο, όμως η παρασκευή του από ανανεώσιμες πηγές όπως βιόμαζα είναι πιο ενδιαφέρουσα επειδή είναι βιώσιμη.

Μία από τις πολλές εφαρμογές που εμφανίζει ο ενεργός άνθρακας είναι να προσροφάει τις χρωστικές οι οποίες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο βαφής και την χημική τους σύνθεση. Ως προς τον τρόπο βαφής διακρίνονται στις διαλυτές στο νερό όπως διαλυτές χρωστικές (όξινη ή ανιονική χρωστική), βασική ή κατιονική βαφή (Basic), χρώματα αντίδρασης (Reaction) και απλές βαφές (Direct) και τις αδιάλυτες στο νερό όπως οι θειούχες (Sulfur), οι βαφές διασποράς (Disperse), οι βαφές αναγωγής (VAT) και τα πηγμένα (Pigments). Ως προς την χημική τους σύνθεση οι δημοφιλέστερες χρωστικές είναι οι ανθρακινόνες, οι φθαλοκυανίνες και οι αζωχρωστικές από τις οποίες προέρχεται το Μπλε του Μεθυλενίου (MB).

Το μπλε του μεθυλενίου (χλωριούχος μεθυλοθειονίνη) συγκαταλέγεται στις αζωχρωστικές ενώσεις και παρασκευάστηκε πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Heinrich Caro το 1876 ως το πρώτο πλήρως συνθετικό φάρμακο που χρησιμοποιήθηκε

στην ιατρική. Αποτελεί μια κατιονική χρωστική θειαζίνης που είναι βαθύ μπλε στην οξειδωτική κατάσταση ενώ άχρωμη στην αναγωγική (μπλε του λευκομεθυλενίου). Η ανεξέλεγκτη απόρριψη αζωχρωστικών ουσιών σε ποτάμια, λίμνες μειώνει την ικανότητα επαναξυγόνωσης των υδάτινων σωμάτων θέτοντάς τα σε κίνδυνο και μειώνει την ικανότητα του ηλιακού φωτός να διεισδύσει στο νερό διαταράσσοντας έτσι την διαδικασία της φωτοσύνθεσης των υδρόβιων φυτών.

Εξαιτίας της τοξικότητάς του MB στους υδρόβιους οργανισμούς μελετήθηκε πειραματικά η προσρόφησή του από τον εμπορικό ενεργό άνθρακα που διαθέταμε. Ο ενεργός άνθρακας είχε δύο μορφές (κυλινδρικά έκβολα και σκόνη). Αρχικά κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης η οποία βασίστηκε σε μετρήσεις διάφορων συγκεντρώσεων διαλύματος MB (10, 8, 6, 4, 2) ppm σημειώνοντας την απορρόφησή τους στα 664 nm. Στη συνέχεια και χρησιμοποιήθηκε η διάταξη τύπου στήλης προσρόφησης όπου πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα στο Πρώτο Πείραμα φορτώθηκε ενεργός άνθρακας σε κυλινδρική μορφή ενώ στα άλλα δύο ο ενεργός άνθρακας που φορτώθηκε στον αντιδραστήρα ήταν σε μορφή σκόνης και κατόπιν μετρούνταν η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του MB στο UV.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης του MB σε κάθε πείραμα (Πρώτο, Δεύτερο, Τρίτο) και μετά πραγματοποιήθηκαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού του ενεργού άνθρακα (φασματοσκοπία FT-IR, ποροσιμετρία, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)). Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήξαμε ήταν ότι ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης είναι προτιμότερος από αυτή των κυλινδρικών εκβόλων για να προσροφήσει τα απόβλητα MB μιας βιομηχανίας που αποθέτει στο νερό (ποτάμια, λίμνες).

ABSTRACT

The aim of this thesis is the removal of Methylene Blue (MB) dye from aqueous solution using commercial activated carbon derived from coconut bark biomass. The term biomass includes all products, residues and wastes of plant and animal origin that can be used as fuel for energy production such as agricultural and forestry residues (branches, straw, sawdust, pits, etc.), animal wastes and residues (manure, waste fish, etc.), energy crops, municipal wastewater and solid waste and industrial residues. Carbon is a non-metallic chemical element which almost always acts as a tetravalent, forming 4 chemical bonds. It is found in various allotropic forms such as diamond, fullerene, graphite, graphene, etc.

One of the most important forms of carbon is activated carbon displaying high surface area and large volume of micropores. Its specific surface area can reach up to $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ which makes it very effective in removing inorganic pollutants such as heavy metals from water. Traditionally activated carbon is produced from coal or charcoal, but its production from renewable sources such as biomass is more interesting because it is sustainable.

One of the many applications of activated carbon is to adsorb dyes, which are classified into two categories depending on the way they are dyed and their chemical composition. In terms of dyeing mode, they are divided into water-soluble dyes such as soluble dyes (acid or anionic dyes), basic or cationic dyes, reaction dyes and direct dyes and water-insoluble dyes such as sulfur dyes, disperse dyes, reduction dyes (VAT) and pigments. In terms of their chemical composition, the most popular dyes are anthraquinones, phthalocyanines and azo dyes from which Methylene Blue (MB) is derived.

Methylene blue (methylthionine chloride) is one of the azo dyes and was first prepared by the German chemist Heinrich Caro in 1876 as the first fully synthetic drug used in medicine. It is a thiazine cationic dye that is deep blue in the oxidation state and colourless in the reduction state (leucomethylene blue). Uncontrolled discharge of azo dyes into rivers, lakes reduces the reoxygenation capacity of water bodies, endangering them, and reduces the ability of sunlight to penetrate the water, thus disrupting the photosynthesis process of aquatic plants.

Because of the toxicity of MB to aquatic organisms, its uptake by commercial activated carbon has been studied experimentally. The activated carbon came in two forms (cylindrical pellets and powder). Initially, the calibration curve was constructed which was based on measurements of various MB solution concentrations (10, 8, 6, 4, 2) ppm solution noting their absorption at 664 nm. Then and the adsorption column type device was used where three experiments were carried out in the First Experiment activated carbon was loaded in cylindrical form while in the other two the activated carbon loaded in the reactor was in powder form and then the concentration of aqueous solution of MB in UV was measured.

Then the kinetics of MB adsorption was studied in each experiment (First, Second, Third) and then the characterization techniques of the activated carbon (FT-IR spectroscopy, porosimetry, scanning electron microscopy (SEM)) were carried out. The conclusion we came to was that activated carbon in powder form is preferable to that of cylindrical pellets to adsorb MB waste of an industry depositing in water (rivers, lakes).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT.....	6
Κατάλογος Εικόνων	11
Κατάλογος Πινάκων	14
Θεωρητικό Μέρος.....	15
1. Βιομάζα.....	15
1.1 Μορφές Βιομάζας.....	16
2. Άνθρακας.....	17
2.1 Ενεργός Άνθρακας.....	19
2.1.1 Ιστορική Αναδρομή του Ενεργού Άνθρακα	20
2.1.2 Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα.....	22
2.1.2.1 Φυσική ενεργοποίηση.....	23
2.1.2.2 Χημική Ενεργοποίηση.....	24
2.1.2.3 Φυσικοχημική Ενεργοποίηση.....	26
2.2 Εφαρμογές Ενεργού Άνθρακα.....	26
2.1 Καθαρισμός νερού	27
2.2 Αποχρωματισμός	28
2.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων	28
2.4 Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλής στρώσης (EDCL).....	29
2.5 Προσρόφηση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων.....	29
3. Χρωστικές.....	30
3.1 Βαφές Διαλυτές στο νερό	30
3.1.1 Όξινες ή ανιονικές βαφές	30
3.1.2 Βασικές ή κατιονικές βαφές (Basic).....	31
3.1.3 Χρώματα αντίδρασης (Reaction)	31
3.1.4 Απλές Βαφές (Direct)	32
3.2 Μη διαλυτές βαφές στο νερό	32
3.2.1 Βαφές διασποράς (Disperse)	32
3.2.2 Χρώματα αναγωγής (VAT).....	32
3.2.3 Θειούχες (Sulfur).....	32
3.2.4 Χρώματα Επίστρωσης ή Πηγμένα (Pigments)	33
3.3 Χημική Σύνθεση.....	33
3.3.1 Αζωχρωστικές.....	33

3.3.2 Ανθρακινόνες	37
3.3.3 Φθαλοκυανίνες	38
3.4 Μέθοδοι Αποχρωματισμού Χρωστικών.....	38
4. Προσρόφηση.....	42
4.1 Φυσική Προσρόφηση (Φυσιορόφηση)	43
4.2 Χημική Προσρόφηση (Χημειορόφηση).....	43
4.3 Μηχανισμός Προσρόφησης	44
4.3.1 Διάχυση μέσα στους πόρους.....	45
4.3.2 Διάχυση μέσα στο στερεό στην προσροφημένη φάση	45
5. Μοντέλα Κινητικής.....	46
5.1 Εξίσωση Ψεύδο-n Τάξης.....	46
5.2 Εξίσωση Ψευδοπρώτης Τάξης	47
5.3 Εξίσωση Ψευδοδεύτερης Τάξης.....	48
5.4 Μοντέλο Elovich.....	49
6. Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	50
6.1 Φασματοσκοπία.....	50
6.1.1 Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis)	51
6.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	53
6.2 Ποροσιμετρία	56
6.2.1 Μέθοδος BET	59
6.2.2 Μέθοδος Langmuir.....	60
6.2.3 Μοντέλο Σύνθετο Κυλινδρικού Πόρου (CPSM).....	60
6.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	61
Πειραματικό Μέρος	64
7. Οργανολογία	64
8. Πειραματική Διαδικασία.....	65
8.1 Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού	69
8.1.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	69
8.1.2 Ποροσιμετρία	71
8.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	72
9. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	74
9.1 Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	74
9.2 Ποροσιμετρία	75
9.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	79
9.3.1 Κυλινδρικά Έκβολα.....	79
9.3.2 Σκόνη	82
9.4 Κινητικές.....	85

10. Συμπεράσματα	96
11. Βιβλιογραφίες	98

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Ηλεκτρονιακή Δομή του Στοιχείου του Άνθρακα	17
Εικόνα 2. Αλλότροπες Μορφές Άνθρακα	18
Εικόνα 3. Κατανομή των Πόρων στον Ενεργό Άνθρακα.....	23
Εικόνα 4. Ενεργός Άνθρακας σε μορφή Κόκκων Α, Κυλίνδρων Β, Σκόνης C.....	27
Εικόνα 5. Διαφορετικές Δομές Συντονισμού του MB	34
Εικόνα 6. Ανθρακένιο (αριστερά), Ανθρακινόνη (δεξιά).....	37
Εικόνα 7. Δομή Μεταλλικής Φθαλοκυανίνης.....	38
Εικόνα 8. Διαφορετικές Φυσικοχημικές Μέθοδοι Απομάκρυνσης Βαφών από το Νερό	40
Εικόνα 9. Μπάντα φάσματος Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis).....	51
Εικόνα 10. Οργανολογία Φασματόμετρου UV-Vis	53
Εικόνα 11. Συμβολόγραμμα Michelson.....	55
Εικόνα 12. Αναπαράσταση Δονήσεων Τάσης και Κάμψης	56
Εικόνα 13. Τύποι Ισόθερμων Καμπυλών Προσρόφησης Αζώτου	57
Εικόνα 14. Διάταξη SEM.....	63
Εικόνα 15. Διάλυμα I Μπλε του Μεθυλενίου (MB) 100 ppm.....	65
Εικόνα 16. Φασματόμετρο Cars 5000 UV-Vis-NIR.....	66
Εικόνα 17. Ενεργός άνθρακας σε κυλινδρικά έκβολα (αριστερά) και σε σκόνη (δεξιά)	66
Εικόνα 18. Διάλυμα MB (Δ1) 100 ppm αριστερά και (Δ2) δεξιά	67
Εικόνα 19. Διάταξη στήλης αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης (continuous flow fixed bed).....	67
Εικόνα 20. Δείγματα MB μετά την προσρόφησή τους από ενεργό άνθρακα	68
Εικόνα 21. Πυριαντήριο της Venticel	69
Εικόνα 22. Γουδί αχάτη (κάτω αριστερά) καλούπια (μέση) λαβίδα (δεξιά) διεγματοφορέας (πάνω)	69
Εικόνα 23. Υδραυλική Πρέσσα της εταιρείας Pike	70
Εικόνα 24. KBr (άσπρη σκόνη) με ενεργό άνθρακα (μαύρη σκόνη) πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την λειοτριβήση.....	71
Εικόνα 25. Παλλέτα ενεργού άνθρακα με KBr (αριστερά) και σκέτου KBr (δεξιά) ..	71
Εικόνα 26. Φασματόμετρο Jasco FT-IR-6200.....	71

Εικόνα 27. Ποροσίμετρο AutosorbiQ Quantchrome instruments	72
Εικόνα 28. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ της εταιρείας JEOL	73
Εικόνα 29. Διάγραμμα διαπερατότητας ως προς τον κυματάρημο του σκέτου ενεργού άνθρακα και των ενεργών ανθράκων προσροφημένων με Μπλε του Μεθυλενίου σε μορφή σκόνης και κυλινδρικών εκβόλων αντίστοιχα πριν την λειοτρίβηση.....	74
Εικόνα 30. Διαγράμματα ποροσιμετρίας αζώτου της προσρόφησης-εκρόφησης των κυλινδρικών εκβόλων και της σκόνης ενεργού άνθρακα μαζί με τα CPSM μοντέλα τους.	75
Εικόνα 31. Διαγράμματα διαφορικού όγκου για την μελέτη μικροπορώδους για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα.	77
Εικόνα 32. Διαγράμματα διαφορικού όγκου για την μελέτη μεσοπορώδους για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα.	77
Εικόνα 33. Λήψη φωτογραφίας ενεργού άνθρακα σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων προσροφημένου με MB.	79
Εικόνα 34. Ανάλυση των στοιχείων της παραπάνω εικόνας.....	79
Εικόνα 35. Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης του ενεργού άνθρακα σε μορφή κυλινδρικού εκβόλου προσροφημένου με MB που δείχνουν την κατανομή των στοιχείων στην επιφάνειά του.....	80
Εικόνα 36. Στοιχειακή ανάλυση EDS για τον ενεργό άνθρακα σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων προσροφημένου με MB.	81
Εικόνα 37. Λήψη φωτογραφίας ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB.	82
Εικόνα 38. Ανάλυση στοιχείων της παραπάνω εικόνας.....	82
Εικόνα 39. Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης του ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB που δείχνουν την κατανομή στοιχείων στην επιφάνειά του.....	83
Εικόνα 40. Στοιχειακή ανάλυση EDS για τον ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB.	84
Εικόνα 41. Πειραματική Καμπύλη Βαθμονόμησης.....	85
Εικόνα 42. Γραφικές αναπαραστάσεις συγκέντρωσης-χρόνου του Πρώτου, Δεύτερου, Τρίτου πειράματος.	90
Εικόνα 43. Γραφικές αναπαραστάσεις Πρώτου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.	91

Εικόνα 44. Γραφικές αναπαραστάσεις Δεύτερου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.	92
Εικόνα 45. Γραφικές αναπαραστάσεις Τρίτου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.	92

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Ειδική επιφάνεια κατά BET, Langmuir, CPSM των κυλινδρικών εκβόλων και της σκόνης καθώς και %CPSM Μικροπορώδης όγκος και συνολικός όγκος πόρων.	76
Πίνακας 2. Χημικά στοιχεία σε % βάρος σύσταση του προσροφημένου MB στον ενεργό άνθρακα με μορφή κυλινδρικών εκβόλων.	81
Πίνακας 3. Χημικά στοιχεία σε % βάρος σύσταση του προσροφημένου MB στον ενεργό άνθρακα με μορφή σκόνης.	84
Πίνακας 4. Συγκέντρωση σε ppm διαλυμάτων MB και απορρόφησή τους στα 664 nm για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.	85
Πίνακας 5. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος MB.	87
Πίνακας 6. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος MB.	88
Πίνακας 7. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος MB.	89
Πίνακας 8. Αποτελέσματα κινητικών k της ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης των διαγραμμάτων με την ακρίβεια αναπαράστασης τους R_1^2 και R_2^2 αντίστοιχα και της ποσότητας σε mg του προσροφημένου ανά γραμμάριο AC στην ισορροπία (q_{e2}) της ψευδοδεύτερης τάξης καθώς και οι σταθερές α_{el} , β_{el} με την ακρίβεια R_{el}^2 της εξίσωσης Elovich.	93
Πίνακας 9. Τελικά αποτελέσματα όγκου αντιδραστήρα, μέσου χρόνου παραμονής και χωρητικότητας σε κάθε πείραμα.	95

Θεωρητικό Μέρος

1. Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα εννοούμε κάθε οργανική ύλη που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας και ανήκει στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, γιατί τα φυτά μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης τρέφονται μετατρέποντας την ηλιακή ενέργεια σε χημική η οποία αποδίδεται π.χ κατά την καύση τους. Επίσης τα φυτά αποτελούν τροφή για τα ζώα οπότε η ενέργεια μεταφέρεται σε αυτά άρα και στη βιομάζα που παράγεται από αυτά. Σήμερα ο όρος βιομάζα συμπεριλαμβάνει όλα τα προϊόντα, υπολλείματα και απόβλητα φυτικής και ζωικής προέλευσης τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας όπως τα γεωργικά και δασικά υπολλείματα (κλαδιά, άχυρα, πριονίδια, κουκούτσια κ.α), τα ζωικά απόβλητα και υπολλείματα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα κ.α) τα ενεργειακά φυτά, τα αστικά υγρά απόβλητα και στερεά απορρίματα και τα υπολλείματα της βιομηχανίας. [1]

Σύμφωνα με Ευρωπαϊκή Νομοθεσία βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από την γεωργία και την κτηνοτροφία (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), την δασοκομία και συναφείς κλάδους όπως της αλιείας και της υδατοκαλιέργειας καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμάτων. Η βιομάζα είναι η παλαιότερη πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο. Σήμερα λόγω της κρίσης που επικρατεί στα ορυκτά καύσιμα αλλά και λόγω της μόλυνσης του περιβάλλοντος από αυτά υπάρχει μία στροφή της παγκόσμιας κοινότητας στις παραδοσιακές πηγές ενέργειας. [2]

Η βιομάζα αποτελείται από ενώσεις που έχουν ως βασικά στοιχεία κυρίως τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο οι οποίες παράγονται από το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το νερό (H_2O) και με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν, μετατρέπεται σε χημική ενέργεια. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν την ενέργεια αυτή με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Η ενέργεια που περιέχεται στη φυτική και ζωική βιομάζα αποδίδεται τελικά μετά την επεξεργασία και την χρήση της π.χ ως καύσιμη ύλη. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με επιπλέον CO_2 καθώς αυτό ανακυκλώνεται. Η ενέργεια που προέρχεται από την βιομάζα βασίζεται στην Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας. [3]

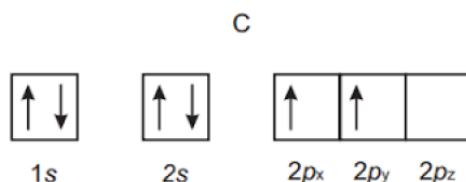
1.1 Μορφές Βιομάζας

Η ενεργειακά αξιοποιήσιμη βιομάζα κυρίως η απόβλητη και υπολειμματική εμφανίζεται με τις εξής μορφές [4]:

- **Γεωργικά υπολλείματα και απόβλητα.** Περιλαμβάνονται υπολλείματα γεωργικών καλλιεργειών (κλαδιά, κληματσίδες, φύλλα, άχυρο, φύκια, καλαμιές κ.α) και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (πυρήνες φρούτων, υπολλείματα εκκοκισμού βαμβακιού κ.α)
- **Δασικά υπολλείματα και απόβλητα.** Περιλαμβάνονται υπολλείματα καλλιέργειας και καθαρισμών δασών (αραιώσεων, υλοτόμων), απόβλητα δασών, υπολλείματα επεξεργασίας κ.α.
- **Κτηνοτροφικά απόβλητα.** Περιλαμβάνονται απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από βουστάσια, χοιροστάσια, πτηνοτροφεία κ.α (ζωικά περιττώματα, αχυροστρωμή κ.α)
- **Άλλα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα και υπολλείματα.** Περιλαμβάνονται υποπροϊόντα και απόβλητα σφαγείων, απόβλητα και υπολλείματα βιομηχανιών τροφίμων, όπως τυροκομείων, ελαιουργείων, χυμοποιείων κ.α)
- **Ελαιούχες Ύλεις.** Περιλαμβάνονται τα εξουδετερωμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, απόβλητα και χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια (τηγανέλαια κ.α), λιπαρά οξέα κ.α.
- **Αστικά απόβλητα.** Περιλαμβάνονται το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών απορριμάτων και τα αστικά λύματα καθώς και η υπολειμματική αστική στερεή βιομάζα (κλαδιά κ.α)
- **Ενεργειακές καλλιέργειες.** Περιλαμβάνονται καλλιέργειες φυτών που μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή υγρών, αερίων και στερεών βιοκαυσίμων όπως ο ηλίανθος, η σόγια, η ελαιοκράμβη, το γλυκό σόργο, το καλαμπόκι, το τριφύλλι κ.α

2. Άνθρακας

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο, δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας 4 χημικούς δεσμούς. Κάθε άτομο άνθρακα έχει 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Συγκεκριμένα στην κρυσταλλική φάση τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα ανθρακικά υλικά. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου είναι μικρή σε σχέση με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών. Για αυτόν το λόγο οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους. Μεταβάλλουν έτσι την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών στοχεύοντας στην αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ατόμων του άνθρακα με τα γειτονικά τους άτομα. Η ανάμιξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που μπορούν να παρατηρηθούν στο άτομο του άνθρακα. Μπορούν να προκύψουν τρεις πιθανοί υβριδισμοί στο ανθρακικό άτομο και αυτοί είναι οι sp , sp^2 , sp^3 . [5, 6]

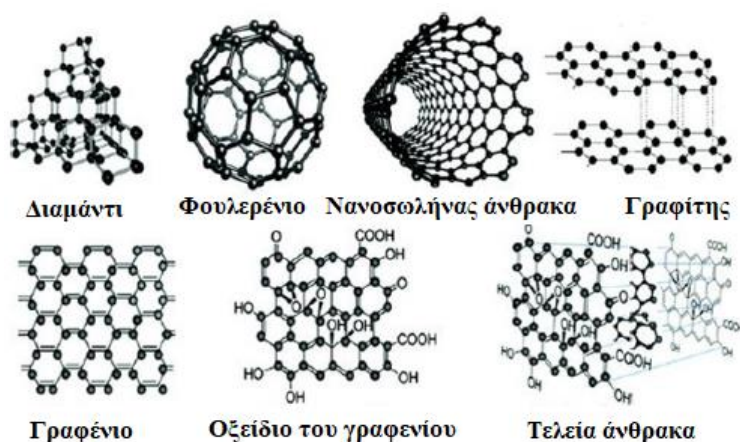


Εικόνα 1. Ηλεκτρονιακή Δομή του Στοιχείου του Άνθρακα [7]

Οι διάφοροι τρόποι δεσμών συνδέονται με ορισμένες δομικές διατάξεις: Ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο δεσμός sp^2 επίπεδες δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές. Ο άνθρακας έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα καθώς και με άλλα στοιχεία και να δίνει μακρομοριακές ενώσεις και για τον λόγο αυτό είναι το βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στη Γη. Υπάρχουν πάνω από ένα εκατομμύριο γνωστές ενώσεις του άνθρακα, από τις οποίες οι περισσότερες ταξινομούνται ως οργανικές. Αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως παράγωγα υδρογονανθράκων, ενώσεων που αποτελούνται από απλές ή πολύπλοκες αλυσίδες ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων με άτομα υδρογόνου. Το διαμάντι και ο γραφίτης θεωρούνται φυσικές κρυσταλλικές μορφές καθαρού άνθρακα. [8]

Πολλά στοιχεία και ενώσεις παρουσιάζουν περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πολυμορφισμός ή αλλοτροπία. Ένα χημικό στοιχείο εκτίθεται σε αλλοτροπία όταν εμφανίζεται με δύο ή περισσότερες ταυτόσημες μορφές με διαφορετική φυσική κατάσταση. Οι αλλοτροπες μορφές γενικά διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες όπως είναι το χρώμα και η σκληρότητα, μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή ή χημική δραστηριότητα αλλά είναι συνήθως όμοιες στις περισσότερες χημικές ιδιότητες. Το πλήθος των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα οφείλεται στο σθένος του και μπορεί να υπάρξει στις φυσικές του μορφές ως άμορφος άνθρακας, ως γραφίτης και ως διαμάντι. Οι κυριότερες τεχνητές μορφές που μπορεί να δημιουργήσει είναι τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι αλλοτροπες μορφές του άνθρακα αναλύονται σε άμορφες και κρυσταλλικές μορφές άνθρακα[9]:

- **Άμορφες μορφές άνθρακα:** Οι άμορφες μορφές του άνθρακα είναι ενώσεις με sp^2 και sp^3 υβριδισμό και βρίσκονται ελεύθερες στη φύση. Δεν αντιδρούν και δεν έχουν δομή. Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από τις συνθήκες περιβάλλοντος. Ο άμορφος άνθρακας συναντάται συνήθως με την μορφή του ανθρακίτη, της τύρφης, του λιθάνθρακα και του λιγνίτη.
- **Κρυσταλλικές μορφές άνθρακα:** Οι κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα διαθέτουν συγκεκριμένη δομή η οποία είναι μία θερμοδυναμικά σταθερή δομή. Ο κρυσταλλικός άνθρακας συναντάται σε αρκετές δομές αυτές είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, ο υαλώδης άνθρακας, ο νανοαφρός άνθρακα, τα φουλερένια, οι νανοβλαστοί, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. [10]



Εικόνα 2. Αλλοτροπες Μορφές Άνθρακα [11]

2.1 Ενεργός Άνθρακας

Μία από τις σημαντικότερες μορφές άνθρακα ονομάζεται ενεργός άνθρακας (Activated Carbon) εμφανίζοντας υψηλή επιφάνεια και μεγάλο όγκο μικροπόρων. Η ειδική επιφάνεια του δύναται να φτάσει έως 3000 m²/g γεγονός που τον καθιστά πολύ αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα από το νερό. Παραδοσιακά ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από άνθρακα ή κάρβουνο, όμως η παρασκευή του από ανανεώσιμες πηγές όπως βιομάζα είναι πιο ενδιαφέρουσα επειδή είναι βιώσιμη.

Θερμοχημικές διεργασίες όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση έχουν εφαρμοστεί ευρέως σε βιομάζα λόγω του ενεργειακού της περιεχομένου. Η πυρόλυση είναι μια μορφή διεργασίας ανάκτησης ενέργειας η οποία έχει τη δυνατότητα να παράγει άνθρακα, πετρέλαιο και αέριο. Εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας η οποία απομακρύνει την υγρασία και την περιεκτικότητα της βιομάζας σε πτητικές ουσίες, το εναπομένον στερεό κάρβουνο παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από τα μητρικά υλικά της βιομάζας. Οι αξιοσημείωτες αυτές διαφορές έχουν να κάνουν με το πορώδες, την επιφάνεια, τις δομές των πόρων και τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Αυτές οι αλλαγές στις ιδιότητες οδηγούν σε υψηλή αντιδραστικότητα και καθιστούν ως δυνατή εναλλακτική λύση το κάρβουνο ως προσροφητικό υλικό. Έτσι ο άνθρακας γίνεται ένα ελκυστικό παραπροϊόν με εφαρμογές που περιλαμβάνουν την παραγωγή των ενεργών ανθράκων οι οποίοι είναι χρήσιμοι ως απορροφητικά υλικά για την ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. [12]

Οποιοδήποτε φθινό υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Τα γεωργικά υποπροϊόντα λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της χαμηλής τους τιμής έχουν αποδειχθεί ότι μπορούν να συνδράμουν στην παραγωγή ενεργού άνθρακα. Για την παραγωγή ενεργού άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί γεωργικά απόβλητα από σιτάρι, άχυρο καλαμποκιού, ελαιόκαρπα, μίσκανθος, κέλφος ηλίανθου, κουκουνάρι, κραμβόσπορος, βαμβάκι, υπολείμματα ελιάς, πευκοβελόνες, ζαχαροκάλαμο, κελύφη αμυγδάλου, κουκούτσια ροδάκινου, βερύκοκου και σταφυλιών, κελύφη ρυζιού, κέλφος φυσιτικού, άχυρο ρυζιού, φλοιός καρύδας. [13]

Περισσότερο από το 90% του AC αποτελείται από το στοιχείο του άνθρακα όμως περιέχει και άλλα στοιχεία όπως υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άζωτο (N) και θείο (S). Αυτά τα πρόσθετα στοιχεία μπορούν να προέρχονται είτε από την αρχική πρώτη ύλη

είτε να σχηματίζονται κατά τη διαδικασία παρασκευής του. Επιπρόσθετα τρεις κύριες λειτουργικές ομάδες οι οποίες εμφανίζονται στη επιφάνεια του AC είναι το πρωτονιομένο (C^-OH^{+2}), το ουδέτερο (COH) και το ιονισμένο (CO^-). Ωστόσο οι δομές άνθρακα περιέχουν και άλλες κύριες λειτουργικές ομάδες όπως καρβοξύλια, καρβονύλια, λακτόνες, κινόνες οι οποίες είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση των ρύπων. Ως προς την κρυσταλλική του δομή αυτό που τον διαφοροποιεί από τον γραφίτη είναι η απόσταση μεταξύ των στρώσεων και των γραφιτικών φύλλων. Με βάση την ικανότητα γραφίτοποίησής τους οι ενεργοί άνθρακες ταξινομούνται σε δύο τύπους: τους γραφιτιζόμενους και μη γραφιτιζόμενους ενεργούς άνθρακες. Οι πρώτοι περιέχουν αριθμό στρωμάτων γραφενίου προσανατολισμένων παράλληλα μεταξύ τους ενώ οι δεύτεροι είναι σκληροί λόγω της ισχυρής διασταυρούμενης σύνδεσης μεταξύ των κρυσταλλιτών και παρουσιάζουν καλά αναπτυγμένη δομή πόρων. [14]

2.1.1 Ιστορική Αναδρομή του Ενεργού Άνθρακα

Από το 1550 π.Χ οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν τον ξυλάνθρακα για τον καθαρισμό ελαίων και τα πρώτα ωκεάνια πλοία αποθήκευαν πόσιμο νερό σε ξύλινα βαρέλια των οποίων το εσωτερικό είχε απανθρακωθεί.[15] Αρχικά χρησιμοποιούνταν για σκοπούς όπως η αναγωγή του χαλκού και άλλων μετάλλων κατά την παρασκευή του χαλκού και η προσρόφηση δύσοςμων οσμών από σαπισμένες πληγές και την εντερική οδό. Επιπλέον χρησιμοποιούνταν σε περιπτώσεις τροφικής δηλητηρίασης όπου η χρήση στόχευε στην προσρόφηση των τοξινών που εκπέμπουν βακτήρια. Ακόμη Ινδουιστικά έγγραφα αποκαλύπτουν ότι φίλτρα άμμου και ξυλάνθρακα χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Στην αρχαία Ελλάδα τον 5^ο π.χ αιώνα ο Ιπποκράτης και ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος ανέφεραν την χρήση άνθρακα για τη θεραπεία δηλητηριάσεων και παθήσεων του γαστρεντερικού συστήματος.[16]

Η πρωιμότερη ημερομηνία κατά την οποία αναγνωρίστηκαν οι προσροφητικές ικανότητες των ανθράκων και του ξυλάνθρακα ήταν το (1773) όταν ο Scheele et.al περιέγραφε πειράματα με αέρια. Το (1786) οι Lowitz et.al παρατήρησαν τον αποχρωματισμό διαλυμάτων όταν σε αυτά εισέρχεται ξυλάνθρακας. Η ανάγκη της βιομηχανίας ζάχαρης (1794) για ένα υλικό που θα χρησιμοποιείται για τον αποχρωματισμό των σιροπιών ακατέργαστης ζάχαρης άνοιξε τον δρόμο για την περαιτέρω ανάπτυξη ενεργών ανθράκων. [17]

Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες για την ανάπτυξη ανθράκων οι οποίοι αποχρωματίζουν διαλύματα προερχόμενοι από πολλές πρώτες ύλες ακόμα και ζωικές. Οι Bussy et.al το (1822) θερμαίνοντας αίμα με ποτάσα (KOH) κατάφεραν να παράξουν ενεργό άνθρακα οποίος είχε μεγάλη δύναμη αποχρωματισμού των βαφών διότι προερχόταν από οστά ζώων. Το (1865) οι Hunter et.al εξέτασαν την προσρόφηση αερίων σε άνθρακα ο οποίος προέρχεται από βιομάζα καρύδας. Την ίδια χρονιά οι Stenhouse et.al παρασκεύασαν άνθρακα από ένα μίγμα άλευρου, πίσσας και ανθρακικού μαγνησίου. Σε μία άλλη διεργασία οι Winsor και Swindells παράξαν ενεργό άνθρακα ο οποίος είχε ως πρώτη ύλη το χαρτί το οποίο ήταν απόβλητο μιας βιομηχανίας χάρτου. Παρόλα αυτά οι ενεργοί άνθρακες δεν αναπτύχθηκαν ταχύτατα μετά την εποχή ανακάλυψής τους. Μερικά από τα προβλήματα που αντιμετωπιζόταν εκείνη την εποχή ήταν η διαβρωτική φύση των περισσότερων συστατικών ενεργοποίησης τα οποία απαιτούν ειδικά δομικά υλικά που δεν ήταν τότε διαθέσιμα για να τα αποθηκεύσουν, επιπλέον δεν υπήρχαν διαθέσιμα ακριβή όργανα ελέγχου. Ένας άλλος λόγος που καθυστέρησε την εξέλιξη των ενεργών ανθράκων ήταν η απουσία αναγκών για έναν πιο δυναμικό προσροφητικό άνθρακα ο οποίος να προέρχεται από τον άνθρακα των οστών. [16] [18]

Ωστόσο οι πρώτες προτάσεις για την αγορά έγιναν όταν ο Lipscombe et.al το (1862) παρασκεύασε άνθρακα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και όταν ο Stenhouse et.al (1854) περιέγραψε τον σχηματισμό της μάσκας αερίων [19]. Στον 20^ο αιώνα οι Ostrejko et.al (1900) ανέπτυξαν εμπορικά έναν ενεργό άνθρακα μέσω δύο σταδίων: α) μέσω χρήσης χλωριούχων μετάλλων πριν από την ενανθράκωση και β) μέσω χρήσης επιλεκτικής οξειδωσης του άνθρακα με CO₂ σε υψηλή θερμοκρασία. Η πρώτη μέθοδος διατέθηκε στην αγορά με την εμπορική ονομασία Epoint για τις βιομηχανίες διύλισης ζάχαρης ως αποχρωματιστής [20]. Για την Epoint διαπιστώθηκε αργότερα (1913) από τους Wunck et.al ότι η ικανότητα αποχρωματισμού μπορεί να αυξηθεί όταν κατά προετοιμασία θερμαίνεται με χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl₂).

Κατά τη διάρκεια του πρώτου παγκοσμίου πολέμου (1914-1918) αναπτύχθηκε ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας σκοπό την απομάκρυνση τοξικών αερίων. Επιπρόσθετα οι αντισφύζιογόνες μάσκες έλαβαν μέρος και στον δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο (1939-1945) οι οποίες διέθεταν φίλτρα ενεργού άνθρακα και συνδυάζονταν συχνά με χημικές ουσίες όπως οξείδια χαλκού και ψευδαργύρου ώστε να απορροφούν καλύτερα τα τοξικά αέρια [21]. Οι Sircar et.al (1996) κατάφεραν να προσεκλύσουν το ενδιαφέρον για την χρήση μοριακών κοσκίνων άνθρακα όπου έχουν εφαρμογή στον

διαχωρισμό αερίων όπως οξυγόνου και αζώτου. Αυτοί οι άνθρακες χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα προσρόφησης και το μέγεθος των μικροπόρων δύναται να είναι της ίδιας τάξης με το μέγεθος των μορίων των προσροφημένων ουσιών. Ο σχηματισμός της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας στους μικροπόρους επιτυγχάνεται είτε με φυσική είτε με χημική ενεργοποίηση. [22]

2.1.2 Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα

Η σύνθεση του AC αποτελείται από δύο βασικές μεθόδους α) με άμεση ενεργοποίηση του ξηρού πρόδρομου υλικού (βιομάζα, ορυκτός άνθρακας σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 900 °C β) την διεργασία μέσω δύο σταδίων που περιλαμβάνει την ενανθράκωση ή ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Ο σκοπός της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας των πρώτων υλών σε πτητικές ουσίες μέσω πυρόλυσης των πρόδρομων ουσιών άνθρακα σε εύρος θερμοκρασιών (300-900) °C και να δημιουργηθεί άνθρακας με πρωτογενές πορώδες που συνδέεται με την υψηλή περιεκτικότητα σταθερού άνθρακα. [23]

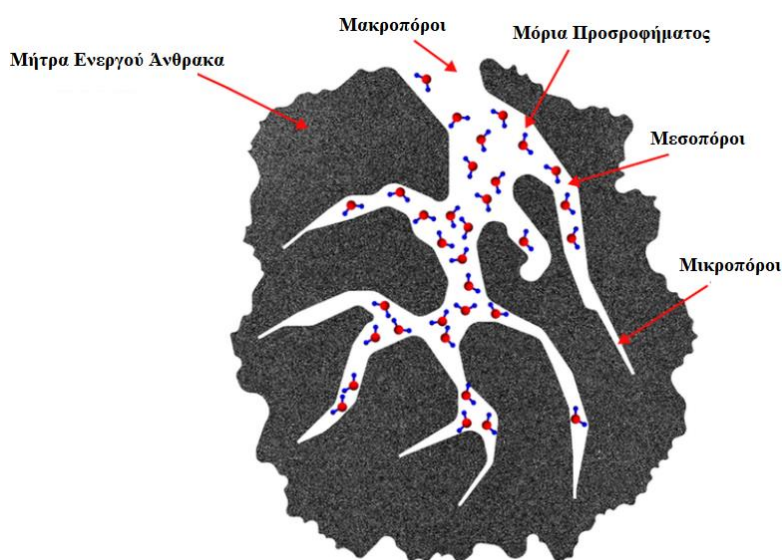
Οι αποξηραμένες πρώτες οργανικές ύλες οι οποίες προέρχονται από βιομάζα όπως φλοιός καρύδας, ξύλο, απόβλητα αλόης θα πρέπει αρχικά να υποστούν θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης το υλικό θα πρέπει να θερμανθεί στο εύρος (300-900) °C έτσι ώστε να εξατμιστούν και να απομακρυνθούν οι υδρογονάνθρακες από αυτό απουσία οξυγόνου, η διαδικασία αυτή καλείται πυρόλυση και το υλικό που παράγεται λέγεται εξανθράκωμα ή απλώς άνθρακας. Στη συνέχεια ο άνθρακας ενεργοποιείται είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Από τη διάσπαση των δεσμών C-C σχηματίζονται άτομα άνθρακα σε τυχαία διάταξη δημιουργώντας κενούς χώρους οι οποίοι δύναται να γεμίσουν με πίσσα. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει μια αποδιοργανωμένη δομή άνθρακα η οποία θα αντιδράσει πρώτη με το οξειδωτικό αέριο στο στάδιο της ενεργοποίησης που θα ακολουθήσει δημιουργώντας μία πορώδη διαμόρφωση. Η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και των λειτουργικών ομάδων πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ με την άνοδο της θερμοκρασίας διασπώνται οι δεσμοί C-H και C-C και οι συνδέσεις των αρωματικών επιπέδων. [24] [25]

Η διεργασία της ενεργοποίησης μετατρέπει το εξανθράκωμα σε ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένη πορώδη δομή. Σκοπός της ενεργοποίησης είναι η βελτίωση της ειδικής επιφάνειας ή του όγκου των πόρων του

AC μέσω του ανοίγματος νέων πόρων και την ανάπτυξης των υφιστάμενων. Οι πόροι που δημιουργούνται στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα κατατάσσονται σε:

- μακροπόρους ($d > 50 \text{ nm}$)
- μεσοπόρους ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$)
- μικροπόρους ($d < 2 \text{ nm}$).

Εκτός από αυτό η ενεργοποίηση μπορεί να μεταβάλλει ή να ρυθμίσει την χημική φύση της επιφάνειας του AC με ορισμένα μοναδικά χαρακτηριστικά. Η ενεργοποίηση θεωρείται πιο κρίσιμη από την ενανθράκωση όσον αφορά τις ιδιότητες του AC. Οι τρεις τεχνικές ενεργοποίησης του AC είναι η φυσική, η χημική και η φυσικοχημική.



Εικόνα 3. Κατανομή των Πόρων στον Ενεργό Άνθρακα [26]

2.1.2.1 Φυσική ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση είναι μία διεργασία δύο σταδίων η οποία αρχικά περιλαμβάνει το στάδιο της ενανθράκωσης παρουσία ενός αδρανούς αερίου (N_2 ή Ar) και στη συνέχεια πραγματοποιείται ατμοσφαιρική οξείδωση με την βοήθεια οξειδωτικών αερίων (O_2 , CO_2 ή H_2O ατμό) στο εύρος των θερμοκρασιών ($800\text{-}1100$) $^\circ\text{C}$. Η μέθοδος αυτή έχει την δυνατότητα να παράγει AC πορώδους δομής και καλής φυσικής ισχύος. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φυσικής ενεργοποίησης είναι η καθαρή πράσινη παραγωγή AC χωρίς απόβλητα χαρακτηρίζοντάς την ως φθηνή μέθοδο απαλλαγμένη από χημικές ουσίες. Η διαμόρφωση της πορώδους δομής στον τελικό άνθρακα καθορίζεται από τους μηχανισμούς οι οποίοι επικρατούν σε κάθε

στάδιο της ενεργοποίησης, δηλαδή από την αλληλεπίδραση του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα άνθρακα στο εξανθράκωμα. [27]

Κατά την έναρξη της αντίδρασης ο άμορφος άνθρακας που προκύπτει από το στάδιο της πυρόλυσης, μπλοκάρει την πορώδη δομή του εξανθρακώματος αντιδρώντας με το οξειδωτικό αέριο και απομακρύνεται από την πορώδη δομή. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η πορώδης δομή του ενεργοποιημένου προϊόντος και όσο εξελίσσεται προκαλείται διαπλάτυνση των πόρων που ήδη υπάρχουν ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στα τοιχώματα των πόρων. Στην συνέχεια η επιπρόσθετη ενεργοποίηση προκαλεί κατάρρευση των τοιχωμάτων ανάμεσα στους πόρους οι οποίοι συνενώνονται μεταξύ τους. Η ενεργοποίηση με CO₂ επιφέρει μικροπορώδη δομή ενώ η ενεργοποίηση με ατμό ευνοεί τον σχηματισμό μεσοπορώδους δομής. Ωστόσο τα μειονεκτήματα της φυσικής ενεργοποίησης σχετίζονται με την υψηλή θερμοκρασία ενεργοποίησης, τον σημαντικά μεγάλο χρόνο επεξεργασίας, την σχετικά χαμηλή απόδοση σε άνθρακα και την μη αναμενόμενη ειδική επιφάνεια και την υψηλή κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται. [25]

Οι αντιδράσεις οι οποίες συμμετέχουν κατά την ενεργοποίηση με ατμό ή και CO₂ της πρώτης ύλης αποτυπώνονται με τις ακόλουθες εξισώσεις:



2.1.2.2 Χημική Ενεργοποίηση

Η χημική ενεργοποίηση γνωστή και ως υγρή οξείδωση χρησιμοποιείται συνήθως για πρώτες ύλες οι οποίες προέρχονται από βιομάζα όπως ξύλο, πριονίδι ή κουκούτσια φρούτων κ.α. Στην χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται πρόδρομες οργανικές ενώσεις οι οποίες ενεργοποιούνται παρουσία χημικών ουσιών σε υψηλές θερμοκρασίες. [28]

Η χημική ενεργοποίηση διακρίνεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο η πρώτη ύλη διαποτίζεται με οξειδωτικές και αφυδατωμένες χημικές ουσίες. Μετά τον εμποτισμό το υλικό ξηραίνεται και το υπόλοιπο μίγμα θερμαίνεται σε συγκεκριμένο χρόνο. Ανάλογα με το υλικό ενεργοποίησης και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος οι

θερμοκρασίες κυμαίνονται από (400-900)^οC όπου αποικοδομείται. Τελικά ο ενεργός άνθρακας λαμβάνεται από την επανειλημμένη πλύση του μίγματος που προκύπτει.[29]

Ένας άλλος σκοπός της τελικής έκπλυσης είναι η ανάκτηση ενεργών ουσιών. Οι αφυδρογονωτικοί παράγοντες επηρεάζουν την πυρολυτική αποσύνθεση αναστέλλοντας τον σχηματισμό πίσσας και αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε ενεργό άνθρακα ούτως ώστε να επιτυγχάνεται θερμική αποικοδόμηση των πρόδρομων ουσιών και να αναπτύσσεται η πορώδης δομή του άνθρακα. Οι παράγοντες ενεργοποίησης διεισδύουν βαθιά στην δομή του άνθρακα και τον οδηγούν στην ανάπτυξη μικρών πόρων αυξάνοντας την επιφάνειά του. Σε αντίθεση με την φυσική ενεργοποίηση τα φαινόμενα ενανθράκωσης και ενεργοποίησης συμβαίνουν ταυτόχρονα στη χημική ενεργοποίηση και έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί σε έναν κλίβανο ενώ η φυσική σε δύο διαφορετικούς. [30]

Κατά την διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης οι μεταβλητές που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του τελικού ενεργού άνθρακα είναι η ποσότητα εμποτισμού και η αναλογία βάρους των χημικών παραγόντων ως προς την ξηρή πρόδρομη ουσία. Σε σύγκριση με την φυσική ενεργοποίηση η χημική είναι πιο οικονομική επειδή απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία ενεργοποίησης, μικρότερο χρόνο επεξεργασίας και υψηλότερη απόδοση άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας που παρασκευάζεται μέσω της χημικής ενεργοποίησης εμφανίζει καλύτερη πορώδη δομή σε σχέση με την φυσική ενεργοποίηση. Επιπρόσθετα οι ενεργοποιημένες χημικές ουσίες αντιδρούν με τις μήτρες άνθρακα απελευθερώνοντας αέρια προϊόντα για να σχηματίσουν πορώδη δομή. Ωστόσο η ανάγκη για επαναλαμβανόμενες πλύσεις για την απομάκρυνση του ενεργοποιητικού παράγοντα από το τελικό μείγμα αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματα της μεθόδου. [31]

Τα τοξικά απόβλητα που παράγονται από το στάδιο της πλύσης προκαλούν ρύπανση των υδάτων και απαιτείται να επανεπεξεργαστούν. Η ακριβής επιλογή των παραμέτρων της χημικής ενεργοποίησης είναι σημαντική για την ποιότητα του ενεργού άνθρακα που λαμβάνεται. Οι παράμετροι του χημικού παράγοντα στην ενεργοποίηση είναι ο λόγος και η μέθοδος εμποτισμού, η θερμοκρασία, η τελική θερμοκρασία ενανθράκωσης, ο χρόνος ενανθράκωσης. Διαφορετικοί τύποι χημικών ουσιών έχουν διαφορετικές αντιδράσεις με τις πρόδρομες ουσίες και συνεπώς επηρεάζουν την προσρόφηση. Οι κύριες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πιθανοί ενεργοποιητές είναι αλκαλικές ομάδες όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το φωσφορικό οξύ (H₃PO₄), ο χλωριούχος

ψευδάργυρος (ZnCl_2), το θειικό οξύ (H_2SO_4), το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2). [32]

2.1.2.3 Φυσικοχημική Ενεργοποίηση

Η φυσικοχημική ενεργοποίηση είναι ένας συνδυασμός φυσικών και χημικών διεργασιών που περιλαμβάνουν την χημική επεξεργασία μετά την ενανθράκωση και την χημική επεξεργασία πριν την ενανθράκωση. Στην πρώτη οι πρόδρομες ουσίες υπόκεινται σε ενανθράκωση η οποία ακολουθείται από εμποτισμό του εξανθρακώματος και στη συνέχεια πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία παρουσία οξειδωτικού αερίου ή ενανθράκωση σε αδρανές περιβάλλον και μετάβαση σε οξειδωτικό αέριο για την φυσική ενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία στο εύρος των 600-850 °C. Στη δεύτερη οι πρόδρομες ουσίες επεξεργάζονται χημικά πριν από τη θερμική επεξεργασία και τη φυσική ενεργοποίηση. Επίσης έχει λεχθεί ότι η αλληλουχία της χημικής ενεργοποίησης σε αυτή τη διεργασία επηρεάζει την ποιότητα των προϊόντων AC. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της φυσικοχημικής διεργασίας είναι ο έλεγχος της υφής και η τροποποίηση της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα, ενώ τα μειονεκτήματα είναι η πολυπλοκότητα και η υπερβολική κατανάλωση ενέργειας περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή της στη βιομηχανία.[27]

2.2 Εφαρμογές Ενεργού Άνθρακα

Οι χρήσεις του ενεργού άνθρακα είναι ευρέως διαδεδομένες με κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή να απαιτεί συγκεκριμένη ποσότητα άνθρακα. Οι διάφορες εφαρμογές μπορούν σε γενικές γραμμές να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- της υγρής φάσης
- της αέριας φάσης.

Στις εφαρμογές υγρής φάσης οι ενεργοί άνθρακες διαφέρουν από αυτούς της αέριας φάσης ως προς το μέγεθος των πόρων που κατανέμονται. Οι άνθρακες με εφαρμογές στις υγρές φάσεις εμφανίζουν σημαντικά περισσότερους πόρους στην περιοχή των μακροπόρων επιτρέποντας στα υγρά να διαχέονται ταχύτερα στους μεσοπόρους και τους μικροπόρους. Οι μεγαλύτεροι πόροι εμφανίζουν μεγαλύτερη προσρόφηση σε μεγάλα μόρια είτε προσμίξεις είτε προϊόντα σε πολλές εφαρμογές υγρής φάσης. Ο ενεργός άνθρακας με εφαρμογές σε υγρές φάσεις μπορεί να βρίσκεται σε διάφορα σχήματα όπως:

- Σκόνης
- Κόκκων
- Διαμορφωμένος σε άλλα σχήματα (π.χ κυλινδρικό).

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων άνθρακα σε σκόνη είναι (15-25) μm και χρησιμοποιούνται σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch). Το μέγεθος των σωματιδίων του κοκκώδους ή του διαμορφωμένου άνθρακα κυμαίνεται από (0.3-3.0) mm και αυτοί οι άνθρακες είναι κατάλληλοι για συστήματα συνεχόμενης ροής (continuous flow) όπου οι ενώσεις προσροφώνται από τον άνθρακα στη ζώνη προσρόφησης.

Οι εφαρμογές ενεργού άνθρακα στην αέρια φάση περιλαμβάνουν τον διαχωρισμό, την αποθήκευση αερίων και την κατάλυση. Αν και μόνο το 20% περίπου της παραγωγής ενεργού άνθρακα χρησιμοποιείται για εφαρμογές στην αέρια φάση, τα προϊόντα που προκύπτουν είναι γενικά πιο ακριβά από αυτά που εξάγονται από την υγρή.

Οι ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αέριας φάσης είναι οι κοκκώδεις και οι διαμορφωμένοι. Οι διεργασίες διαχωρισμού αποτελούν τις κύριες εφαρμογές ενεργού άνθρακα στην αέρια φάση. Αυτές εκμεταλλεύονται συνήθως τις διαφορές στην προσροφητική συμπεριφορά των αερίων και ατμών στον ενεργό άνθρακα με βάση το μοριακό βάρος και το μέγεθος. Για παράδειγμα οργανικά μόρια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 40 g/mol απομακρύνονται εύκολα από τον αέρα από τον ενεργό άνθρακα.[19]



Εικόνα 4. Ενεργός Άνθρακας σε μορφή Κόκκων Α, Κυλίνδρων Β, Σκόνης C [33]

2.1 Καθαρισμός νερού

Μία σημαντική χρήση του ενεργού άνθρακα είναι η επεξεργασία τόσο του πόσιμου όσο και του νερού που προέρχεται από απόβλητα. Το πόσιμο νερό των

ποταμών μπορεί να μολυνθεί από λύματα, απόβλητα κλπ. Αυτό μπορεί να καταστεί πόσιμο με χημική επεξεργασία αλλά μπορεί να παραμένει με ανεπιθύμητη γεύση και οσμή. Οι ενεργοί άνθρακες μπορούν να συμβάλλουν ώστε να απομακρύνουν τις δυσάρεστες οσμές και γεύσεις του νερού. Όμως δεν αποτελεί ποτέ πρωτογενή επεξεργασία αλλά χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με την κατάλληλη χημική επεξεργασία. Τα βιομηχανικά λύματα που περιέχουν τοξικούς ή επιβλαβείς ρύπους δύναται να υποβληθούν σε επεξεργασία με ενεργό άνθρακα για να αποφευχθεί η ρύπανση της θάλασσας ή του ποταμού. Επίσης απόβλητα από απορρυπαντικά, δυλιστήρια, ηλεκτροχημικές κατασκευές, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και μυκητοκτόνα μπορούν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά με ενεργό άνθρακα. Επιπλέον ο ενεργός άνθρακας θεωρείται ως ένας πολύ αποτελεσματικός αποχλωριωτής και χρησιμοποιείται από κατασκευαστές αναψυκτικών και μύρας όπου το νερό έχει υπερχλωριωθεί καθιστώντας το αποστειρωμένο.[34]

2.2 Αποχρωματισμός

Βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, διαφανών μεμβρανών, εκτυπώσεων, κολλών, χημικών πρόσθετων, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων χρησιμοποιούν ολοένα και περισσότερο διαλύτες υδρογονανθράκων κατά την παραγωγή των προϊόντων τους. Καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάκτησης των διαλυτών τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους. Για τον σκοπό αυτό οι ενεργοί άνθρακες καθίστανται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί προσροφώντας τους περισσότερους διαλύτες για οποιαδήποτε συγκέντρωση πάνω από 1000 ppm. Οι διαλύτες που ανακτώνται με αυτή τη μέθοδο είναι το χλωροφόρμιο, το πεντάνιο, το τετραϋδροφουράνιο, το λευκό οινόπνευμα, το βενζόλιο, το τουλουόλιο, το ξυλόλιο, το πετρέλαιο, ο αιθέρας και οι ακετόνες.[19]

2.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd) με την χρήση ενεργού άνθρακα έχει ευρέως μελετηθεί ως πρόταση για την μείωση των αρνητικών επιπτώσεων τους στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των καλλιεργειών. Αυτή η ομάδα τοξικών μετάλλων προέρχεται στα λύματα αποβλήτων από ορυχεία, τα βυρσοδεψία, τα προϊόντα κλωστοϋφαντουργίας, τα ηλεκτρονικά είδη, τις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις και τις

πετροχημικές βιομηχανίες. Η προσρόφηση μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων έχει επιτευχθεί με επιτυχία από διάφορες ερευνητικές ομάδες από όλο τον πλανήτη με χρήση ενεργού άνθρακα από διάφορες λιγνοκυτταρινούχες πηγές. Η πολυπλοκότητα των ιόντων των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν σε διαφορετικές καταστάσεις υπό την επιρροή του περιβαλλοντικού pH, των οργανικών ουσιών και επιπέδων οξυγόνου περιπλέκουν την απομάκρυνσή τους. Η ευελιξία του ενεργού άνθρακα στην προσρόφηση αυτών των ιόντων τον καθιστά ένα ανεκτίμητο εργαλείο στις προσπάθειες περιβαλλοντικής αποκατάστασης.[35]

2.4 Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλής στρώσης (EDCL)

Οι EDCL είναι σχετικά νέα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας τα οποία έχουν προσελκύσει μεγάλη επιστημονική και τεχνολογική προσοχή την τελευταία δεκαετία. Τα EDCL παρέχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από τους διηλεκτρικούς πυκνωτές και μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος από τις μπαταρίες. Είναι ιδιαίτερα προσαρμοσμένοι για εφαρμογές που απαιτούν ενεργειακούς παλμούς για μικρές χρονικές περιόδους. Οι μικροπορώδεις άνθρακες αποτελούν τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλεκτροδίων EDCL καθώς η ηλεκτροχημική αδράνεια, η σχετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η μεγάλη ειδική επιφάνεια ενισχύουν τις τιμές της χωρητικότητας. Στη σημερινή εποχή τα υλικά που προέρχονται από τον άνθρακα παράγονται από λιγνοκυτταρινούχες πηγές και χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια. Η επιφάνεια και η πορώδεις δομή υλικών άνθρακα είναι τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την απόδοση του EDCL. [31]

2.5 Προσρόφηση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις αναγνωρίζονται ως πηγή ατμοσφαιρικών ρύπων οι οποίες μπορεί να είναι καθαριστικά, λιπαντικά σε σπρέι, λιπάσματα, ψυκτικά και υγρά καύσιμα. Παραδοσιακά χρησιμοποιούνταν βιολογική επεξεργασία, αντίστροφη ώσμωση, ιοντοανταλλαγή, καταλυτική οξείδωση και εκχύλιση με διαλύτες ώστε να απομακρυνθούν οι φαινόλες και άλλες οργανικές πτητικές ουσίες. Πάρα ταύτα η διεργασία της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα αποτελεί την απλούστερη, ταχύτερη, αποτελεσματικότερη και οικονομική μέθοδο. Σε ορισμένες περιπτώσεις η χρήση ενεργού άνθρακα με επιλεγμένες χημικές ουσίες πάνω του απαιτείται ώστε να αυξηθεί η ικανότητα προσρόφησης και να βελτιωθεί η παγίδευση των οργανικών ενώσεων.[36]

3. Χρωστικές

Τα χρωματιστά είδη προσελκύονται για χιλιάδες χρόνια από τους ανθρώπους. Όλες οι βαφές εξήχθησαν από την φύση μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Τα φυτά αποτελούσαν τις κύριες πηγές των φυσικών βαφών αλλά στη συνέχεια προστέθηκαν και κάποια έντομα. Για να παραχθεί μια μικρή ποσότητα βαφής χρειαζόνταν μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών και η μέθοδος ήταν αρκετά εντατική. Η τεχνολογία της βαφής των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων μετατράπηκε σε αναπτυσσόμενη βιομηχανία όταν ανακαλύφθηκε η πρώτη συνθετική βαφή όπου ήταν το “μωβ” από τον William Henry Perkin το 1856. Στη σημερινή εποχή πάνω από 7000 τόνους συνθετικών βαφών παράγονται ετησίως με την μορφή 10000 διαφορετικών χρωμάτων. Οι χρωστικές ουσίες αποτελούνται από δύο βασικά συστατικά:

- τις χρωμοφόρες όπου περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες όπως ($\text{O}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{O}$, $-\text{C}=\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}_2$) οι οποίες ευθύνονται για την βαφή των υφασμάτων
- τις βοηθητικές χρωστικές οι οποίες περιέχουν πολλές λειτουργικές ομάδες ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) οι οποίες μειώνουν την διαλυτότητα στο νερό και γίνονται δότες ή αποδέκτες ηλεκτρονίων.

Γενικότερα οι χρωστικές ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

- ανάλογα με τον τρόπο βαφής
- ανάλογα με την χημική τους σύνθεση

Αυτές που διακρίνονται ως προς τον τρόπο βαφής τους διαχωρίζονται:

- στις διαλυτές στο νερό όπως διαλυτές χρωστικές (όξινη ή ανιονική χρωστική), βασική ή κατιονική βαφή (Basic), βαφές αντιδράσεων (Reaction) και απλές βαφές (Direct)
- τις αδιάλυτες στο νερό όπως οι θειούχες (Sulfur), οι βαφές διασποράς (Disperse), οι βαφές αναγωγής (VAT) και τα πηγμένα (Pigments).

3.1 Βαφές Διαλυτές στο νερό

3.1.1 Όξινες ή ανιονικές βαφές

Όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους είναι οξέα και τα μόρια τους περιέχουν μία ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Πρόκειται για

ανιονικές σουλφονικές χρωστικές και η όξινή τους φύση εξηγεί την χημική τους συγγένεια με τις βασικές λειτουργίες των ινών όπως τα πολυαμίδια. Η χρήση όξινων χρωστικών ουσιών αποτελεί περίπου το 30-40% της συνολικής κατανάλωσης βαφών και εφαρμόζονται εκτενώς σε βαμβάκι, μαλλί, μετάξι, πολυαμίδια κλπ. Εφαρμόζονται συνήθως σε όξινο pH και αποτελούν τις πιο σταθερές βαφές σε όξινο μέσο με την πλειονότητα των εφαρμογών να πραγματοποιήθηκαν σε ασθενώς όξινο λουτρό με το pH να κυμαίνεται από 4.5-5. Οι χρωστικές αυτές ιδίως των σουλφονικών οξέων χρησιμοποιούνται ευρέως στην κλωστοϋφαντουργία, τη φαρμακευτική βιομηχανία, την εκτύπωση κ.α χάρη στα έντονα χρώματά τους και την υψηλή διαλυτότητά τους. [37]

3.1.2 Βασικές ή κατιονικές βαφές (Basic)

Το μωβ του Perkin αποτελεί την πρώτη συνθετική βαφή που ανήκει στην κατηγορία των βασικών χρωστικών ουσιών. Μερικά άλλα παραδείγματα είναι η ματζέντα και το πράσινο του μαλαχίτη. Αυτές οι βαφές προέρχονται από οργανικές ενώσεις και ιονίζονται στο νερό το οποίο σχηματίζει έγχρωμα κατιόντα οπότε είναι γνωστές ως βασικές ή κατιονικές βαφές. Γενικά οι κατιονικές βαφές διατίθενται στο εμπόριο με την μορφή αλάτων συνήθως ως χλωριούχα αλλά συχνά ως οξαλικά ή ακόμη και ως άλατα που περιέχουν χλωριούχο ψευδάργυρο. Η ένταση και η φωτεινότητα αποτελούν μοναδικές ιδιότητες αυτών των χρωστικών ουσιών.[38]

3.1.3 Χρώματα αντίδρασης (Reaction)

Οι βαφές αντίδρασης εφαρμόζονται ευρέως εξαιτίας των λαμπερών χρωμάτων τους, της μακροχρόνιας ανθεκτικότητάς τους, της υψηλής φωτολυτικής σταθερότητας και της ποικιλίας των αποχρώσεών τους. Οι χρωστικές αυτές αποτελούν την σπουδαιότερη κατηγορία χρωστικών για ίνες κυτταρίνης και στη σημερινή εποχή χρησιμοποιούνται για πρωτεϊνικές ίνες όπως το μαλλί και το μετάξι. Η εφαρμογή των χρωμάτων αντίδρασης στις ίνες κυτταρίνης απαιτεί μεγάλες ποσότητες αλατιού (NaCl) ή το άλας Glauber (Na_2SO_4) για την μείωση της ηλεκτροστατικής απόθησης μεταξύ της ανιονικής βαφής και του ανιονικού κυτταρινούχου υλικού.[37]

3.1.4 Απλές Βαφές (Direct)

Οι απλές βαφές είναι υδατοδιαλυτές και ανιονικές ως προς τη φύση τους. Ως προς τη χημική δομή τους είναι παρόμοιες με τα χρώματα αντίδρασης όπου είναι μακρόστενα, επίπεδα και ανιονικά μόρια που διαλύονται σε μία ή περισσότερες ιονισμένες σουλφονικές ομάδες. Δυστυχώς όμως δεν είναι ιδιαίτερα σταθερές μετά από έκθεση στον ήλιο και οποιαδήποτε πλύση και για αυτό τον λόγο έχουν αντικατασταθεί από τις βαφές αντίδρασης.[39]

3.2 Μη διαλυτές βαφές στο νερό

3.2.1 Βαφές διασποράς (Disperse)

Οι βαφές διασποράς είναι συνθετικές και εφαρμόζονται σε υδρόφοβες ίνες υπό υδατική διασπορά, είναι ανθεκτικές και έχουν μη βιοδιασπώμενη συμπεριφορά. Αντιπροσωπεύουν το 44% της συνολικής παραγωγής χρωστικών και είναι συχνά αδιάλυτες ή ελάχιστα διαλυτές στο νερό και μη ιονικές. Οι χρωστικές διασποράς είναι έγχρωμες μη ιονικές αρωματικές ενώσεις που συνήθως περιέχουν άζω και νιτρο ομάδες και χρησιμοποιούνται για την βαφή συνθετικών ινών. Μεταξύ των διασκορπισμένων χρωστικών ουσιών οι αζωχρωστικές διασποράς έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή και έχουν εφαρμοστεί για την βαφή συνθετικών και φυσικών ινών. Παρόλαυτα παρουσιάζουν μικρή αντοχή στο ηλιακό φως και στις πλύσεις.[40]

3.2.2 Χρώματα αναγωγής (VAT)

Η βαφή αναγωγής είναι η πιο δημοφιλής μεταξύ των κατηγοριών χρωστικών που χρησιμοποιούνται για την βαφή του βαμβακιού. Αντιπροσωπεύουν το 24% της αγοράς των χρωστικών ουσιών για την βαφή ινών κυτταρίνης. Οι περισσότερες βαφές αναγωγής απαιτούν έναν αναγωγικό παράγοντα για να διαλυτοποιηθούν και είναι διαλυτές μόνο στην ανηγμένη μορφή τους (χωρίς οξυγόνο). Η ανηγμένη μορφή των χρωμάτων αναγωγής εμφανίζει χημική συγγένεια στις ίνες κυτταρίνης και έτσι εξαντλείται από το λουτρό βαφής. Μερικά από τα πλεονεκτήματά των αναγωγικών βαφών είναι ότι είναι ανθεκτικές και ξεπλένονται εύκολα.[40]

3.2.3 Θειούχες (Sulfur)

Χρησιμοποιούνται κυρίως για την βαφή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων ή μιγμάτων συνθετικών ινών κυτταρίνης αλλά βρίσκουν επίσης ειδικές εφαρμογές στη

βαφή του μεταξιού και του χαρτιού σε περιορισμένο βαθμό καθώς και σε ορισμένους τύπους δερμάτων. Μεταξύ των συνθετικών χρωστικών οι θειούχες χρωστικές εμφανίζουν το πιο θαμπό φάσμα χρωμάτων από όλες τις χρωστικές ουσίες, είναι φθηνές παρουσιάζοντας εξαιρετικές αντοχές στο φως και στο πλύσιμο.[39]

3.2.4 Χρώματα Επίστρωσης ή Πηγμένα (Pigments)

Τα χρώματα επίστρωσης είναι έγχρωμες στερεές ουσίες που είναι αδιάλυτες, φυσικά και χημικά ανεπηρέαστες από τα μέσα στα οποία είναι διασκορπισμένες. Αυτό σημαίνει ότι δεν διαλύονται κατά την διάρκεια της εφαρμογής τους και συνεπώς παραμένουν εναποτιθέμενες στις επιφάνειες ως επίστρωση. Η ιδιότητα αυτή τις κάνει να διατηρούν την κρυσταλλική δομή τους ανεξάρτητα από τον τόπο εφαρμογής τους. Είναι ανθεκτικά και σταθερά, επεκτείνοντας την διάρκεια ζωής του προϊόντος στο οποίο εφαρμόζονται.[41]

3.3 Χημική Σύνθεση

Ως προς την χημική τους σύνθεση τα χρώματα ταξινομούνται ως προς τον χημικό τους τύπο με τους δημοφιλέστερους να είναι οι εξής:

- A) Αζωχρωστικές
- B) Ανθρακινόνες
- Γ) Φθαλοκυανίνες

3.3.1 Αζωχρωστικές

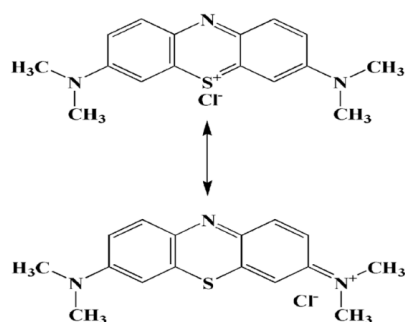
Οι αζωχρωστικές αποτελούν τις ενώσεις όπου περιέχουν στο μόριο τους μία ή περισσότερες αζωομάδες ($-N=N-$) γειτονικές προς άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό (βενζολικό, ναφθαλινικό ή ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο). Στην αζωομάδα τα άζωτα έχουν 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και δημιουργείται sp^2 υβριδισμός όπου τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα τρία ισότιμα υβριδοποιημένα τροχιακά και στο εναπομείναν p τροχιακό. Το ένα υβριδικό τροχιακό είναι συμπληρωμένο χωρίς να συμμετέχει στο δεσμό ενώ τα δύο εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά είναι μεταξύ τους γραμμικά με γωνία 180° και κάθετα στο p τροχιακό. Στο διπλό δεσμό της ομάδας συμμετέχει ένα υβριδικό τροχιακό από κάθε μόριο σχηματίζοντας σ -δεσμό και τα p τροχιακά με πλευρική αλληλεπικάλυψη σχηματίζουν π -δεσμό. Τα εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά του κάθε ατόμου σχηματίζουν σ -

δεσμούς με γειτονικά υβριδισμένα άτομα άνθρακα επιτυγχάνοντας τον κανόνα της οκτάδας και την προϋπόθεση ύπαρξης συζυγίας μεταξύ διπλών δεσμών.

3.3.1.1 Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue)

Το μπλε του μεθυλενίου (χλωριούχος μεθυλοθειονίνη) συγκαταλέγεται στις αζωχρωστικές ενώσεις διότι δεν εμφανίζει διπλό δεσμό -N=N- (αζωδεσμός) αλλά έχει παρόμοια οπτικά και χρωματοφυσικά χαρακτηριστικά με αυτές. Είναι ετεροκυκλική χημική αρωματική ένωση παρασκευάστηκε πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Heinrich Caro το 1876 ως το πρώτο πλήρως συνθετικό φάρμακο που χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική. Αποτελεί μια κατιονική χρωστική θειαζίνης που είναι βαθύ μπλε στην οξειδωτική κατάσταση ενώ άχρωμη στην αναγωγική (μπλε του λευκομεθυλενίου). Κατά την διάρκεια πολλών δεκαετιών έχουν ανακαλυφθεί πλήθος χρήσεων μεταξύ διαφόρων επιστημονικών πεδίων συμπεριλαμβανομένης της ιατρικής και της χειρουργικής. [42]

Το μπλε του μεθυλενίου χρησιμοποιείται συνήθως στη ιατρική κυρίως ως χρωστική ουσία. Το μπλε του μεθυλενίου σε χειρουργικές επεμβάσεις χρησιμοποιείται ως δείκτης όπως στην ανίχνευση εντερικών και βρογχοπνευμονικών συριγγίων τα οποία είναι μία ανώμαλη σύνδεση δύο επιθηλιωμένων επιφανειών. Χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση πνευμονικών όζων κατά τη διάρκεια θωρακοσκοπικών επεμβάσεων. Επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο για την θεραπεία εγκεφαλοπάθειας και συχνά βοηθά στη θεραπεία δερματολογικών ασθενειών όπως ο επιχείλιος έρπης και το ερπητικό έκζεμα. Ακόμα αξίζει να σημειωθεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντίδοτο σε δηλητηρίαση από κυάνιο. Ιστορικά χρησιμοποιείται σε ασθενείς με λοίμωξη του ουροποιητικού συστήματος ως αντισηπτικό και διεγερτικό των βλεννογόνων επιφανειών. Επίσης χρησιμοποιείται ενδοφλεβίως σε διάφορες δόσεις για την παρατήρηση των διογκομένων παραθυρεοειδών αδένων και την παρατήρηση ουρητήρων. [43]



Εικόνα 5. Διαφορετικές Δομές Συντονισμού του MB [43]

3.3.1.2 Τοξικότητα Αζωχρωστικών και Υποβάθμιση του Περιβάλλοντος

Μεγάλη ποικιλία ουσιών που προέρχονται από βαφές έχουν δοκιμαστεί σε πειραματόζωα για τον προσδιορισμό των πραγματικών τοξικών επιδράσεων τους στους ζωντανούς οργανισμούς. Η αξιολόγηση της τοξικότητας των κλωστοϋφαντουργικών βαφών είναι πολύ σημαντική κυρίως λόγω των διαφορετικών επιδράσεων που προκαλούν στο περιβάλλον και στους οργανισμούς που εκτίθενται σε αυτές. Περίπου το 20% των συνθετικών βαφών που χρησιμοποιείται για την βαφή κλωστοϋφαντουργικών ινών δεν στερεώνεται στις ίνες και απορρίπτεται στα υγρά απόβλητα. Η ανεξέλεγκτη απόρριψη αζωχρωστικών ουσιών στο νερό μειώνει την ικανότητα επαναξυγόνωσης των υδάτινων σωμάτων θέτοντάς τα σε κίνδυνο και μειώνει την ικανότητα του ηλιακού φωτός να διεισδύσει στο νερό διαταράσσοντας έτσι την διαδικασία της φωτοσύνθεσης των υδρόβιων φυτών αυξάνοντας τις ουσίες που απαιτούν οξυγόνο (τόσο χημικές όσο και βιολογικές) και τα στερεά σωματίδια στα υδάτινα σώματα, οδηγώντας στην παραγωγή αρωματικών αμινών οι οποίες θεωρούνται καρκινογόνοι παράγοντες. [44]

Τα εργοστάσια επεξεργασίας κλωστοϋφαντουργικών ινών θα πρέπει να έχουν δομές επεξεργασίας αποβλήτων ώστε να μην απορρίπτονται στα πολυάριθμα υδάτινα σώματα δημιουργώντας σοβαρές οικοτοξικολογικές απειλές και τοξικές επιδράσεις στους έμβιους οργανισμούς. Επιπλέον οι χρωστικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα και οι ηλεκτρολύτες δεν απομακρύνονται με εύκολο τρόπο από τα συμβατικά λύματα. Μερικοί από τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία από συχνή ή υπερβολική έκθεση στα έγχρωμα απόβλητα είναι ανοσολογικές, νευρολογικές και κυκλοφορικές διαταραχές, ερεθισμός των πνευμόνων, μολύνσεις των ματιών και του δέρματος. Ωστόσο η περιβαλλοντική ζημιά δεν εξαρτάται μόνο από την ποσότητα χρωστικής που απορρίφθηκε αλλά εξαρτάται από την σύνθεση του μίγματος βαφής διάφορα συστατικά που περιέχουν τοξικές ουσίες. [40]

Τα έγχρωμα απόβλητα από συνθετικές βαφές όταν απορρίπτονται σε επιφανειακά ύδατα ή σε υπόγειους υδάτινους όγκους προκαλούν μείωση στη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και επομένως αύξηση των τιμών των φυσικοχημικών και βιολογικών παραμέτρων όπως το όπως το χημικό και το βιολογικό οξυγόνο που απαιτούνται για τους οργανισμούς, τον ολικό φώσφορο και τις μη βιοδιασπώμενες οργανικές ενώσεις. Η οξεία τοξικότητα των αζωχρωστικών σύμφωνα με τα κριτήρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ταξινόμηση των επικίνδυνων ουσιών είναι χαμηλή αλλά υπάρχουν και ορισμένες αζωβάσεις και απλές χρωστικές (direct) οι

οποίες ταξινομούνται σε πολύ τοξικές για τα ψάρια, τα καρκινοειδή, τα φύκια και τα βακτήρια ενώ οι αζωχρωστικές αντίδρασης (reacting) είναι τοξικές μόνο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (>100 mg/L). [45]

Η βιοαποικοδόμηση των αζωχρωστικών καθίσταται δύσκολη λόγω της πολύπλοκης δομής και της συνθετικής τους φύσης. Επιπρόσθετα η απελευθέρωση αζωχρωστικών ουσιών στο περιβάλλον είναι ανησυχητική λόγω της κυτταροτοξικότητάς τους (η ποιότητα μιας ουσίας να είναι δηλητηριώδης), της μεταλλαξιγένεσης (ικανότητα πρόκλησης μεταλλάξεων) και καρκινογένεσης. Ωστόσο ο μεγαλύτερος μακροπρόθεσμος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τις χρωστικές αυτές είναι η γονοτοξικότητά τους (ικανότητα πρόκλησης χρωμοσωμικής βλάβης). [46]

Γενικά οι συνθετικές αζωχρωστικές δεν είναι βιοδιασπώμενες λόγω των χημικών ιδιοτήτων τους και της δομής τους όπου οι περισσότερες είναι ανθεκτικές, καρκινογόνες και τοξικές με αποτέλεσμα μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι δυσμενείς επιπτώσεις των αζωχρωστικών ουσιών δύναται να μεγεθυνθούν με αποτέλεσμα να υπάρχουν υψηλά επίπεδα μόλυνσης. Ωστόσο η τοξικότητα των αζωχρωστικών δύναται να αξιολογείται ξεχωριστά επειδή η ζημιά που μπορούν να προκαλέσουν εξαρτάται από τη δομή και τη συγκέντρωσή τους. Ορισμένες συνθετικές βαφές μπορούν να διαρκέσουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον, η ανθεκτικότητά τους στηρίζεται άμεσα με το αν αντιδρούν χημικά. Οι άκορεστες ενώσεις είναι λιγότερο ανθεκτικές από τις κορεσμένες εξαιτίας της χημικής αντιδραστικότητάς τους. [47]

Η ανθεκτικότητα των αρωματικών ενώσεων αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο αριθμός των αλογόνων και των χημικών υποκαταστατών. Η τοξικότητα των αρωματικών αμινών σχετίζεται με την μεταβολική οξείδωσή τους η οποία παράγει ενδιάμεσα προϊόντα που συνδέονται ομοιοπολικά στο DNA. Οι ενώσεις αυτές είναι μεταλλαξογόνες και μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες όπως καρκίνο. Μία παραλλαγή αυτού του μηχανισμού προκαλείται από χημική αναγωγή ορισμένων αζωδεσμών προς τις αντίστοιχες τοξικές αρωματικές αζωαμίνες. Όταν οι αζωιονικές χρωστικές απορρίπτονται σε επιφανειακά ύδατα ή απόβλητα μπορούν να δεσμεύσουν σε αιωρούμενη οργανική ύλη με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και να προσκολλώνται σε ιζήματα ή ιλύς των λυμάτων.

Το χρωματισμένο νερό και μολυσμένη ιλύς δύναται να απορροφηθούν από τα υδρόβια ζώα μεταφέροντας επικίνδυνα ενώσεις μέσω της τροφικής αλυσίδας σε

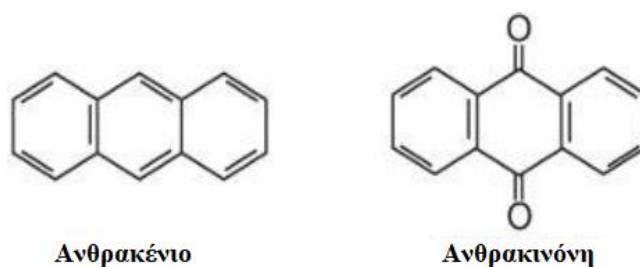
ανθρώπους προκαλώντας διάφορες διαταραχές της υγείας όπως υπέρταση, κράμπες, ναυτία, αιμοραγία και έλκος του δέρματος ή των βλενογόννων. Η έκθεση σε αζωχρωστικές ουσίες μπορεί να προκαλέσει σημαντική βλάβη στα νεφρά, το αναπαραγωγικό σύστημα, το συκώτι, τον εγκέφαλο και το κεντρικό νευρικό σύστημα.

3.3.2 Ανθρακινόνες

Οι χρωστικές ανθρακινόνες είναι οι δευτερες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά μετά τις αζωχρωστικές λόγω της χαμηλής τιμής τους, την ευκολία προσβασιμότητάς τους και την καλή απόδοση βαφής. Οι χρωστικές ανθρακινόνες έχουν πολύπλοκη και σταθερή δομή και είναι πιο τοξικές για τους μικροοργανισμούς και τα ανθρώπινα κύτταρα από τις αζωχρωστικές. Οι χρωστικές ανθρακινόνες περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες και στις δύο πλευρές του ενός βενζολικού δακτυλίου τους. Ποικίλες ανθρακινόνες σχηματίζονται με την αλλαγή των υποκαταστατών (άμινο, υδροξύλιο, αλογόνο, σουλφονικό οξύ) που υπάρχουν. Οι ιδιότητες και οι θέσεις των υποκαταστατών επηρεάζουν το χρώμα της χρωστικής ανθρακινόνης. Υποκαταστάτες που δίνουν και δέχονται ηλεκτρόνια εμφανίζουν διαφορετικές επιδράσεις ως προς το χρώμα [48]. Για παράδειγμα οι υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρόνια επηρεάζουν τις χρωστικές και το χρώμα αλλάζει από κίτρινο σε κόκκινο, μωβ ή μπλε. Οι χρωστικές ανθρακινόνες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Παράγωγα ανθρακινόνης
- Ετεροκυκλικές χρωστικές ανθρακινόνης
- Χρωστικές ανθρακινόνης ενωμένες με βεζολικούς δακτυλίους

Η ανθρακινόνη η απλούστερη ένωση της κατηγορίας των χρωστικών ανθρακινονών βασίζεται στο ανθρακένιο.[49]

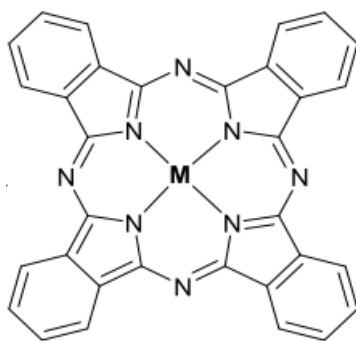


Εικόνα 6. Ανθρακένιο (αριστερά), Ανθρακινόνη (δεξιά) [50]

3.3.3 Φθαλοκυανίνες

Οι φθαλοκυανίνες είναι ευέλικτες και σταθερές ενώσεις. Δομικά οι φθαλοκυανίνες είναι παρόμοιες με τις πορφυρίνες αλλά είναι συνθετικά μακροκυκλικά παράγωγα. Οι φθαλοκυανίνες έχουν βρει πολυάριθμες εφαρμογές στην επιστήμη υλικών όπως αισθητήρες αερίων και χημικών ουσιών, μοριακές κυψέλες, βιομηχανικά καταλυτικά συστήματα, συσκευές ηλεκτροχημικής απεικόνισης, νανοτεχνολογία και συσκευές εκπομπής φωτός. Οι μη υποκατεστημένες ενώσεις φθαλοκυανίνων είναι αδιάλυτες στο νερό και στους οργανικούς διαλύτες. Για αυτό τον λόγο ένα σημαντικό αντικείμενο της έρευνας στη χημεία είναι η απόκτηση διαλυτών προϊόντων. [51]

Η προσθήκη διαφόρων υποκαταστατών σε διαφορετικές θέσεις της φθαλοκυανίνης διευκολύνει τη διαλυτοποίηση επιτρέποντας την παραγωγή νέων υλικών με τις επιθυμητές λειτουργίες για διάφορες εφαρμογές. Η φύση των υποκαταστατών είναι σημαντική για τη διαλυτότητα των φθαλοκυανίνων καθώς και για την μείωση της τάσης συσσωμάτωσης. Η συσσωμάτωση προκαλεί έντονη μείωση των οπτικών ιδιοτήτων. Η εισαγωγή ογκωδών ή αρυλικών ομάδων τόσο σε περιφερειακές όσο και σε μη περιφερειακές θέσεις του πυρήνα των φθαλοκυανινών αποτρέπει σε μεγάλο βαθμό τη συσσωμάτωση του μακροκύκλου.[52] [53]



Εικόνα 7. Δομή Μεταλλικής Φθαλοκυανίνης [54]

3.4 Μέθοδοι Αποχρωματισμού Χρωστικών

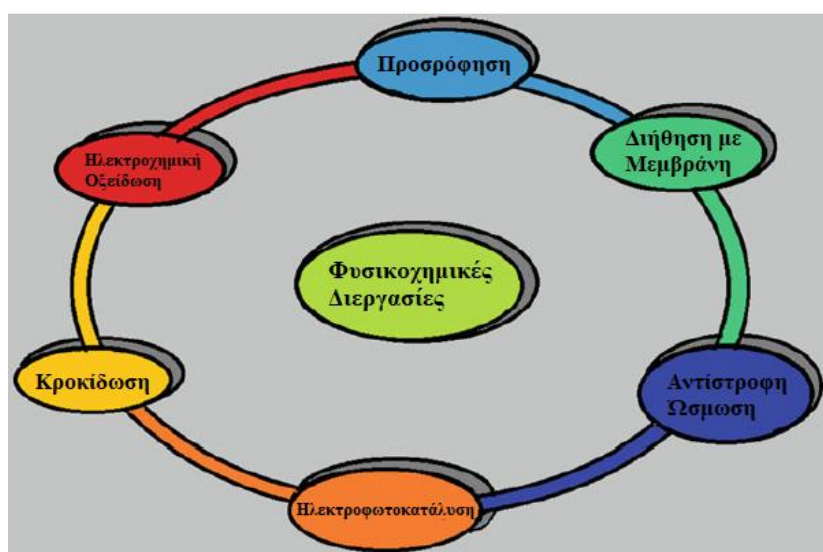
Υπάρχουν διάφορες συμβατικές φυσικοχημικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες για την επεξεργασία των αποβλήτων τους όπως είναι [10] :

- **Προσρόφηση** είναι η διαδικασία στην οποία αναφέρεται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο και βασίζεται στην χρήση του ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση χρωστικών.

- **Διήθηση με Μembrάνη** είναι η διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιείται μεμβράνη με εξειδικευμένο μέγεθος πόρων που λειτουργεί με βάση την αρχή της διήθησης όπου οι χρωστικές ουσίες φιλτράρονται από τη μεμβράνη με την τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης. Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιείται η τεχνολογία της νάνο ή μικροδιήθησης για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των χρωστικών ουσιών. Βέβαια αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνοντας προηγμένη τεχνολογία έχουν υψηλό κόστος.
- **Οξονισμός** όπου το όζον O_3 αποτελεί έναν ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα αποχρωματισμού διαλύματος που περιέχει χρωστικές ουσίες. Η διαδικασία αποικοδόμησης με όζον εξελίσσεται σε δύο διαφορετικούς τρόπους την άμεση και την ριζική αντίδραση. Σε όξινο pH το μοριακό όζον επιδρά επιλεκτικά σε συγκεκριμένα με οργανικών μορίων όπως οι διπλοί δεσμοί ή τα αρωματικά των αντιδραστικών χρωστικών ουσιών σε άμεση αντίδραση. Στο αλκαλικό pH οι ρίζες του υδροξειδίου που προέρχονται από τη διάσπαση του όζοντος αντιδρούν με οργανικές ενώσεις.
- **Ηλεκτροχημική Οξείδωση** όπου η ηλεκτροχημική κυψέλη χρησιμοποιείται μαζί με ηλεκτρόδια για την οξείδωση της χρωστικής στην άνοδο. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως το pH, την περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, τη θερμοκρασία, την εφαρμοζόμενη τάση, τη συγκέντρωση των χρωστικών ουσιών, το υλικό της ανόδου και τις συνθήκες λειτουργίας καθιστώντας την δύσκολη και πολύπλοκη.
- **Ηλεκτροφωτοκατάλυση** είναι ένας συνδυασμός φωτοκατάλυσης και ηλεκτροχημικής οξείδωσης προσδίδοντας μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ένα μειονέκτημα της φωτοκατάλυσης είναι η χαμηλή αποδοτικότητα της διεργασίας λόγω επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών. Η ηλεκτροφωτοκατάλυση ξεπερνά αυτό τον περιορισμό με την συνεχή απόσυρση του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα μέσω σταθερού ρεύματος ή σταθερού ανοδικού δυναμικού. Αυτό επιτρέπει την συνεχή παραγωγή μεγάλης ποσότητας οπών στην άνοδο.
- **Κροκίδωση-Θρόμβωση** είναι η διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιούνται διάφορες χημικές ενώσεις όπως πηκτικές ουσίες οι οποίες σχηματίζουν ίζημα ή θρόμβους (flocs). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας τα ιζήματα με το

κατάλληλο μέγεθος, βάρος και αντοχή καθιζάνουν στον πυθμένα ο οποίος απομακρύνεται. Σε αυτή τη διαδικασία παράγεται μεγάλη ποσότητα ιλύος με διάφορες χημικές ενώσεις οι οποίες είναι ρυπογόνες και τοξικές από τη φύση τους οπότε απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία πριν απορριφθεί η ιλύς.

- **Προηγμένη Οξείδωση** είναι η διαδικασία κατά την οποία οι χρωστικές οξειδώνονται για να αποικοδομηθούν ή μετατρέπονται σε διάφορες καταστάσεις με την βοήθεια διαφόρων μεθόδων και ενώσεων όπως το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι η περιορισμένη διάρκεια ζωής καθιστώντας την αναποτελεσματική για αδιάλυτες στο νερό χρωστικές παράγοντας μεγάλη ποσότητα ιλύος.
- **Φωτοκατάλυση** αποτελεί ετερογενή προηγμένη διαδικασία οξείδωσης η οποία είναι αποτελεσματική, βιώσιμη, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον για την απομάκρυνση βαφών από απόβλητα.



Εικόνα 8. Διαφορετικές Φυσικοχημικές Μέθοδοι Απομάκρυνσης Βαφών από το Νερό [37]

Οι παραπάνω μέθοδοι που προαναφέρθηκαν έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές στην απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα αλλά εμφανίζουν αρκετά μειονεκτήματα που συνδέονται με αυτές τις τεχνικές τα οποία σχετίζονται με το κόστος, την πολύπλοκη υποδομή, τα ατελέσφορα αποτελέσματα, τα τοξικά παραπροϊόντα, την ποσότητα παραγωγής ιλύος και την παραγωγή δευτερογενούς ρύπου. Αρκετές βιομηχανίες χρησιμοποιούν δύο ή περισσότερες φυσικοχημικές μεθόδους για την μείωση αυτών των μειονεκτημάτων. Παρόλαυτα

παρά τον συνδυασμό διάφορων φυσικοχημικών μεθόδων τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στο τέλος δεν είναι ελπιδοφόρα εξαιτίας της ανθεκτικότητας των χρωστικών κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησής τους.

4. Προσρόφηση

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης (adsorption) στερεή επιφάνεια εκτίθεται σε αέριο ή υγρό και ορισμένα άτομα ή μόρια αερίου ή υγρού (προσροφούμενη ουσία, adsorbate) δεσμεύονται επιλεκτικά στη στερεή επιφάνεια (προσροφητικό μέσο). Το φαινόμενο της προσρόφησης ενισχύεται με αύξηση της διεπιφάνειας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Τα βιομηχανικά προσροφητικά υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλές ειδικές επιφάνειες (συνήθως μεγαλύτερες από 100 m²/g υλικού) λόγω του υψηλού πορώδους ή του τρόπου προπαρασκευής τους (μορφή πολύ μικρών σωματιδίων). Το φαινόμενο της προσρόφησης αποτελεί τη βάση για την κατανόηση σημαντικών ετερογενών φυσικών και χημικών διεργασιών. Η προσρόφηση αερίων ή υγρών λαμβάνει χώρα μέσω της ανάπτυξης αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στην επιφάνεια του στερεού και στα μόρια του αερίου ή υγρού που βρίσκονται στη ρευστή προσροφούμενη φάση. [55]

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης το προσροφούμενο μόριο προσεγγίζει την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και επιτυγχάνεται ισορροπία ανάμεσα στις διαμοριακές ελκτικές και απωστικές δυνάμεις. Εάν υπάρχουν άλλα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια τότε, επιπλέον των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού μέσου και προσροφημένων μορίων αναπτύσσονται και αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια γεγονός που καθιστά εξαιρετικά πολύπλοκο τον προσδιορισμό της ενέργειας προσρόφησης. [55]

Για να δημιουργηθεί μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου χρησιμοποιούνται πολύ πορώδη στερεά σωματίδια με πόρους μικρής διαμέτρου οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους. Κατά την διάρκεια της προσρόφησης και της ανταλλαγής ιόντων, το προσροφητικό μέσο κορέννυται ουσιαστικά με την προσροφούμενη ουσία και για να ξαναλειτουργήσει αποτελεσματικά χρειάζεται αναγέννηση με εκρόφηση της προσροφούμενης ουσίας. Η προσρόφηση και η αναγέννηση πραγματοποιούνται κυκλικά. Οι διεργασίες προσρόφησης ταξινομούνται είτε ως διαχωρισμοί κυρίου όγκου είτε ως καθαρισμοί ανάλογα με τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο υγρό ή στο αέριο ρεύμα που υφίσταται επεξεργασία.

Ωστόσο υπάρχει μια διαφοροποίηση επειδή μπορεί να απελευθερωθούν σημαντικές ποσότητες ενέργειας κατά την εκρόφηση αυτού του συστατικού. Στην περίπτωση της προσρόφησης αερίου η ενέργεια που απελευθερώνεται μπορεί να είναι ίση με τη θερμότητα εξάτμισης ή μεγαλύτερη. Στην περίπτωση προσρόφησης υγρού η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι λίγο μικρότερη. Κατά τον καθαρισμό επειδή οι συγκεντρώσεις της προσροφούμενης ουσίας είναι μικρότερες από 1% κατά βάρος αυτή

η απελευθέρωση δεν είναι πολύ σημαντική. Ωστόσο για διαχωρισμούς κυρίου όγκου η θερμότητα που απελευθερώνεται αποτελεί σημαντική παράμετρο στη διεργασία σχεδιασμού.[56]

4.1 Φυσική Προσρόφηση (Φυσιορόφηση)

Οι δυνάμεις που δρουν στην φυσική προσρόφηση είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Αυτές οι δυνάμεις είναι παρούσες σε όλες τις καταστάσεις της ύλης (αέρια, υγρή και στερεή). Είναι οι ίδιες δυνάμεις έλξης που προκαλούν τη συμπύκνωση των αερίων και την απόκλιση πραγματικών αερίων από την ιδανική συμπεριφορά. Η φυσική προσρόφηση μερικές φορές αναφέρεται και ως προσρόφηση Van der Waals. Η ηλεκτροστατική επίδραση που προκαλεί τις δυνάμεις Van der Waals εξαρτάται από την πολικότητα των μορίων και του αερίου και του στερεού. Σε κάθε φυσική κατάσταση τα μόρια είναι είτε πολικά είτε μη πολικά ανάλογα με την χημική τους δομή. Πολικές ενώσεις είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται τοπική συγκέντρωση θετικών και αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του μορίου και αναφέρονται ως μόνιμες διπολικές ενώσεις. Οι μη πολικές ενώσεις έχουν και τα θετικά και τα αρνητικά φορτία τους σε ένα κέντρο έτσι ώστε να μην αποτελούν μόνιμα δίπολα. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις είναι μη πολικές. [55]

Η φυσική προσρόφηση ή προσρόφηση Van der Waals όπως είπαμε μπορεί να προκύψει από τρία διαφορετικά φαινόμενα: το φαινόμενο του προσανατολισμού, της διασποράς ή της επαγωγής. Για πολικά μόρια η έλξη μεταξύ τους προκύπτει εξαιτίας του φαινομένου του προσανατολισμού που περιγράφει την έλξη που εμφανίζεται μεταξύ των διπόλων και δύο πολικών μορίων. Η αρνητική περιοχή του ενός έλκεται από την θετική περιοχή του άλλου.

4.2 Χημική Προσρόφηση (Χημειορόφηση)

Η χημική προσρόφηση γνωστή και ως χημειορόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα αέριο ή υγρό συγκρατείται στην επιφάνεια ενός στερεού μέσω χημικών δεσμών. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση (φυσιορόφηση) όπου η συγκράτηση των μορίων γίνεται μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals η χημειορόφηση περιλαμβάνει το σχηματισμό ισχυρών χημικών δεσμών όπως ομοιοπολικών ή ιοντικών [57]. Μερικά από τα χαρακτηριστικά της χημειορόφησης είναι:

- **Ισχυροί Χημικοί Δεσμοί:** Τα μόρια που προσροφούνται αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια μέσω χημικών αντιδράσεων γεγονός που καθιστά τη διαδικασία μη αντιστρεπτή.
- **Υψηλή Ενέργεια Πρόσδεσης:** Η ενέργεια που απαιτείται για τη χημειορόφηση είναι μεγαλύτερη από αυτή της φυσιορόφησης και κυμαίνεται μεταξύ (40-800) kJ/mol.
- **Επιρροή από Θερμοκρασία:** Σε υψηλές θερμοκρασίες η χημειορόφηση επιταχύνεται σε αντίθεση με την φυσιορόφηση η οποία είναι αποτελεσματική σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- **Μονοστρωματική Διαδικασία:** Σε αντίθεση με την φυσιορόφηση όπου μπορούν να σχηματιστούν πολλαπλά στρώματα προσροφημένου υλικού στη χημειορόφηση σχηματίζεται συνήθως μόνο ένα στρώμα προσροφημένων μορίων.

4.3 Μηχανισμός Προσρόφησης

Ο μηχανισμός προσρόφησης περιγράφεται από τρία παρακάτω διαδοχικά στάδια:

1. Εξωτερική μεταφορά μάζας των μορίων της διαλυμένης ουσίας από την κύρια μάζα του διαλύματος στην επιφάνεια του προσροφητικού σωματιδίου.
2. Μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου στις θέσεις ρόφησης
3. Γρήγορη απόληψη του ιόντος από τις θέσεις ρόφησης

Το τρίτο στάδιο είναι απείρως γρήγορο και για αυτό δεν συνεισφέρει στη διεργασία της προσρόφησης. Έτσι μένουν η εξωτερική μεταφορά μάζας και η εσωτερική μεταφορά μάζας τα δύο στάδια που μπορεί να ελέγχουν τον ρυθμό της προσρόφησης. Ενώ η εξωτερική μεταφορά μάζας επικρατεί στα πρώτα λεπτά της διεργασίας η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου διαρκεί αρκετές ώρες καθορίζοντας έτσι την κύρια πορεία της προσρόφησης [58]. Η μεταφορά στο εσωτερικό του σωματιδίου αποτελεί έναν πολύπλοκο μηχανισμό ο οποίος δύναται να περιορίζεται από:

1. Την διάχυση μέσα στους πόρους
2. Την διάχυση μέσα στο στερεό
3. Την κινητική της αντίδρασης στις διφασικές περιοχές

4.3.1 Διάχυση μέσα στους πόρους

Είναι η διάχυση μέσα σε ικανοποιητικά μεγάλους πόρους όπου τα προσροφούμενα μόρια διαφεύγουν από τη δύναμη του πεδίου της προσροφητικής επιφάνειας. Αυτή η διεργασία συχνά αναφέρεται και ως διάχυση μέσα στους μακροπόρους (macropore diffusion). Η κινητήριος δύναμη για μια τέτοια διεργασία διάχυσης μπορεί να προσεγγιστεί από την κλίση των μοριακών κλασμάτων ή αν η μοριακή συγκέντρωση είναι σταθερή από την κλίση της συγκέντρωσης των διαχεόμενων ειδών μέσα στους πόρους. [59]

4.3.2 Διάχυση μέσα στο στερεό στην προσροφημένη φάση

Αποτελεί την διάχυση σε ικανοποιητικά μικρούς πόρους όπου τα διαχεόμενα μόρια ποτέ δεν διαφεύγουν από τη δύναμη του πεδίου της προσροφητικής επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση η μεταφορά μπορεί να συμβεί μέσω μιας ενεργοποιημένης διεργασίας η οποία περιλαμβάνει μεταπηδήσεις μεταξύ των προσροφητικών θέσεων. Μία τέτοια διεργασία ονομάζεται επιφανειακή διάχυση και η κινητήριος δύναμη σε αυτή την περίπτωση καθορίζεται από την κλίση της συγκέντρωσης των ειδών στην προσροφημένη τους κατάσταση. [60]

5. Μοντέλα Κινητικής

5.1 Εξίσωση Ψεύδο-n Τάξης

Για μία αντίδραση ή διαδικασία προσρόφησης που ακολουθεί κινητική ν-οστής τάξης ο ρυθμός μεταβολής της ποσότητας του προσροφημένου υλικού q_t με το χρόνο t δίνεται από:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (5)$$

Όπου:

- q_t (mg/g) = ποσότητα προσροφημένου υλικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού τη χρονική στιγμή t .
- q_e (mg/g) είναι η ποσότητα του προσροφημένου υλικού στην ισορροπία
- n είναι η τάξη της κινητικής της αντίδρασης
- k_n είναι η σταθερά ταχύτητας ψευδο ν-οστής τάξης (μονάδες εξαρτώμενες από το n)

Με τον χωρισμό μεταβλητών προκύπτει:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^n} = k_n dt \quad (6)$$

Για $n \neq 1$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^n} = \int_0^t k_n dt \quad (7)$$

Όπου το αριστερό ολοκλήρωμα είναι:

$$\int_0^{q_t} (q_e - q_t)^{-n} dq_t \quad (8)$$

Για να το υπολογίσω θέτω $u = q_e - q_t$ οπότε $du = -dq_t$ γιατί q_e είναι σταθερά

Για τα όρια ολοκλήρωσης έχουμε:

- $q_t = 0$, $u_1 = q_e$
- $q_t = q_t$, $u_2 = q_e - q_t$

Άρα

$$-\int_{u_1}^{u_2} u^{-n} du = -\left. \frac{u^{1-n}}{1-n} \right|_{q_e}^{q_e - q_t} = \left. \frac{u^{1-n}}{1-n} \right|_{q_e - q_t}^{q_e} = \frac{q_e^{1-n}}{1-n} - \frac{(q_e - q_t)^{1-n}}{1-n}$$

Οπότε έχουμε:

$$\frac{q_e^{1-n}}{1-n} - \frac{(q_e - q_t)^{1-n}}{1-n} = k_n t \Rightarrow q_e^{1-n} - (q_e - q_t)^{1-n} = (1-n)k_n t$$

Επομένως

$$(q_e - q_t)^{1-n} = q_e^{1-n} - (1-n)k_n t \Rightarrow q_e - q_t = [q_e^{1-n} - (1-n)k_n t]^{\frac{1}{1-n}}$$

Άρα η τελική εξίσωση που περιγράφει ψεύδο-n τάξης κινητική είναι:

$$q_t = q_e - [q_e^{1-n} - (1-n)k_n t]^{\frac{1}{1-n}} \quad (9)$$

5.2 Εξίσωση Ψευδοπρώτης Τάξης

Η εξίσωση ψευδοπρώτης τάξης χρησιμοποιείται κυρίως για συστήματα φυσικής προσρόφησης (φυσιορόφησης) η προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα βοηθά τον προσδιορισμό των παραμέτρων q_e , k_1 (s^{-1} ή min^{-1}) και συγκρίνεται συχνά με την εξίσωση ψευδοδεύτερης τάξης για να διαπιστωθεί ποια ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα. Η διαφορική εξίσωση για ψευδοπρώτης τάξης αντιδράσεις είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Όπου k_1 (s^{-1}) είναι η σταθερά κινητικής της ψευδοπρώτης τάξης:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (11)$$

Ολοκληρώνοντας και θέτοντας $q=0$ όταν $t=0$:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (12)$$

Άρα

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

Όταν

- $t \rightarrow 0$ τότε $q_t \approx 0$ δεν έχει γίνει ακόμα η προσρόφηση
- $t \rightarrow \infty$ τότε $q_t \approx q_e$ η προσρόφηση φτάνει στην ισορροπία

Αν θέλουμε να εμφανίζονται συγκεντρώσεις:

$$C_t = C_0 - \left(\frac{m}{V}\right)q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Αυτή η εξίσωση είναι ψευδοπρώτης τάξης και δείχνει ότι η προσρόφηση είναι εκθετικά αύξουσα πλησιάζοντας σταδιακά την ισορροπία.

5.3 Εξίσωση Ψευδοδεύτερης Τάξης

Η εξίσωση ψευδοδεύτερης τάξης χρησιμοποιείται όταν υπάρχει συνδυασμός φυσιολογικής και χημειορρόφησης. Τείνει να δίνει καλύτερη προσαρμογή σε πολλά πειραματικά δεδομένα σε σύγκριση με την ψευδοπρώτης τάξης εξίσωση. Η εξίσωση που δίνεται για κινητική ψευδοδεύτερης τάξης είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Όπου k_2 (g/(mg*s)) είναι η σταθερά ταχύτητας της ψευδοδεύτερης αντίδρασης, κάνοντας χωρισμό μεταβλητών στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (16)$$

Ολοκληρώνοντας από $t=0$ έως t και $q=0$ έως q προκύπτει:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (17)$$

Για τις συγκεντρώσεις θα έχουμε:

$$C_t = C_0 - \left(\frac{m}{V}\right) \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (18)$$

5.4 Μοντέλο Elovich

Η εξίσωση προσρόφησης Elovich είναι συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει την κινητική της χημικής προσρόφησης (χημειορόφηση) και συγκεκριμένα όταν η επιφάνεια προσρόφησης είναι ετερογενής. Η εξίσωση Elovich δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\beta q} \quad (19)$$

Όπου

- q είναι η ποσότητα του προσροφημένου υλικού (mg/g)
- t ο χρόνος
- a (mg/(g*s)) είναι η αρχική ταχύτητα προσρόφησης
- β (g/mg) είναι η σταθερά που σχετίζεται με την ενεργοποίηση της προσρόφησης

Αν υποθέσουμε ότι αρχικά $q=0$ όταν $t=0$ τότε η ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης Elovich θα είναι:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + a\beta t) \quad (20)$$

6. Τεχνικές Χαρακτηρισμού

6.1 Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία αποτελεί κλάδο της φυσικής και της χημείας που ασχολείται για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των φασματοσκοπικών μεθόδων είναι:

- 1) Χρήση μικρής ποσότητας της ουσίας που χρειάζεται για τη μέτρηση καθώς υπάρχει και η δυνατότητα επανάκτησής της μετά την μέτρηση
- 2) Μικρή διάρκεια μέτρησης
- 3) Μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία

Η φασματοσκοπία βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η καταγραφή των εντάσεων της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος αποτελεί το φάσμα της ουσίας. Οι συχνότητες της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται σήμερα στη φασματοσκοπία περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος από τις πολύ μικρές συχνότητες ή μεγάλα μήκη κύματος (ραδιοκύματα) μέχρι τις πολύ μεγάλες συχνότητες των ακτίνων γ (μικροκύματα). Το σύνολο αυτών των ακτινοβολιών είναι γνωστές ως ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Κάθε τμήμα του φάσματος έχει μια κοινή ονομασία. Τα ραδιοκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που έχει πολύ χαμηλές συχνότητες και κατά συνέπεια πολύ μεγάλα μήκη κύματος. Τα μικροκύματα που έχουν επίσης χαμηλές συχνότητες απορροφούνται από τα μόρια των τροφίμων και η ενέργεια που προσλαμβάνουν αυτά τα μόρια ανυψώνουν τη θερμοκρασία (φούρνοι μικροκυμάτων). Για αυτό τον λόγο πρέπει τα χέρια και τα μάτια να κρατιούνται μακριά από την ακτινοβολία μικροκυμάτων. [61]

Ανάλογα με την περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προκαλούνται διάφορες διεγέρσεις. Αυτές αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις της ενέργειας που σχετίζονται με την αλλαγή σε έναν από τους κβαντικούς αριθμούς που αναφέρονται στην ενέργεια, τη στροφορμή ή το σπιν. Έτσι όταν το μόριο απορροφήσει φως στην περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους γίνονται μεταπτώσεις και τα εξωτερικά ηλεκτρόνια μετακινούνται σε ανώτερες τροχιές. Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία βρίσκεται στο υπέρυθρο αυτή επηρεάζει τις δονήσεις των ατόμων στο μόριο που είναι βέβαια και αυτές κβαντισμένες δηλαδή αντιστοιχούν σε ορισμένες τιμές ενέργειας. Στα φάσματα περιστροφής η ενέργεια περιστροφής του μορίου είναι και αυτή κβαντισμένη που σημαίνει ότι επιτρέπονται μόνο ορισμένες ταχύτητες

περιστροφής. Οι μεταπτώσεις ανάμεσα σε ηλεκτρονιακές στάθμες χρειάζονται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας ενώ μεταξύ των περιστροφικών σταθμών χρειάζονται λιγότερη ενέργεια. [61]

6.1.1 Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis)

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) καλύπτουν την περιοχή των μήκων κύματος (400-800) nm και διακρίνονται σε φάσματα εκπομπής και σε φάσματα απορρόφησης. Στην περιοχή αυτή προκαλούνται διεγέρσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών τροχιών (ηλεκτρόνια σθένους) χωρίς να δημιουργούνται αλλαγές στις εσωτερικές τροχιές. Η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα φάσματα ορατού-υπεριώδους κυμαίνεται μεταξύ (140-630) kJ/mol. Στα φάσματα απορρόφησης η ακτινοβολία που απορροφάται από τα μόρια ανυψώνει τα ηλεκτρόνια από τη βασική κατάσταση όπου έχουν την πιο χαμηλή ενέργεια σε διεγερμένη κατάσταση με αυξημένη ενέργεια. Αυτή την ενέργεια την αποδίδουν όταν επανέλθουν στη βασική τους κατάσταση. [61]

Η φωτοχημική διεγερση διέπεται από τον νόμο Einstein-Stark που αποτελεί και τον βασικό νόμο φωτοχημικών αντιδράσεων. Επειδή οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις συνοδεύονται από διεγέρσεις δόνησης, παραμόρφωσης και περιστροφής του μορίου και επειδή σε διαλύματα λαμβάνουν χώρα και διάφορες αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη, τα φάσματα απορρόφησης είναι φάσματα ταινιών. [62]



Εικόνα 9. Μπάντα φάσματος Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis) [63]

6.1.1.1 Μέτρηση Φάσματος στο Ορατό-Υπεριώδες (UV-Vis)

Για την μέτρηση φάσματος στο ορατό-υπεριώδες αρχικά θα πρέπει να ληφθεί το Zero Point δηλαδή να βάλουμε την άδεια κυψελίδα στο φασματόμετρο καταγράφοντας το φάσμα του αέρα. Στη συνέχεια βάζουμε στην κυψελίδα τον διαλύτη και έτσι έχουμε το δείγμα αναφοράς όπου το μετράμε στο φασματόμετρο. Έπειτα για την μέτρηση του

φάσματος μιας ένωσης το δείγμα διαλύεται σε διαλύτη και τοποθετείται στην κυψελίδα του φασματόμετρου. Το φασματόμετρο διαθέτει μια πηγή που εκπέμπει όλες τις συχνότητες του ορατού-υπεριώδους. Το φως αυτό διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα ο οποίος με την βοήθεια ενός φράγματος περίθλασης ή πρίσματος διαχέει το φως σε ένα φάσμα και επιλέγει ένα μήκος κύματος. Το μοναδικό αυτό μήκος κύματος του φωτός διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος και ο ανιχνευτής μετράει την έντασή της όπου εξήλθε. Καθώς το φασματόμετρο σαρώνει τα μήκη κύματος του φωτός στην UV περιοχή ο εκτυπωτής αποτυπώνει το γράφημα (γνωστό και ως φάσμα) της απορρόφησης του δείγματος ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Η απορρόφηση A του δείγματος σε ορισμένο μήκος κύματος καθορίζεται από τον νόμο Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_r}{I_s} = \epsilon c L \quad (21)$$

Όπου

c = η συγκέντρωση του δείγματος σε mol/Lt

L = το μήκος της διαδρομής του φωτός μέσω της κυψελίδας σε εκατοστά

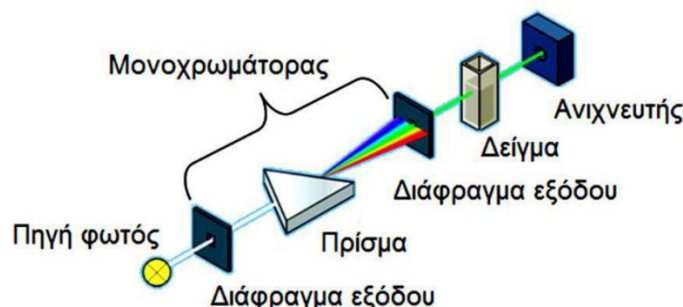
ϵ = η μοριακή απορροφητικότητα ή μοριακός συντελεστής απόσβεσης του δείγματος αποτελεί το μέτρο του πόσο ισχυρά απορροφάται το φως σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Αν το δείγμα απορροφά φως σε συγκεκριμένο μήκος κύματος η δέσμη του δείγματος I_s είναι λιγότερο έντονη από τη δέσμη αναφοράς I_r και η αναλογία I_r/I_s είναι μεγαλύτερη από 1. Η απορρόφηση (λογάριθμος αναλογίας) είναι επομένως μεγαλύτερη του μηδενός όταν το δείγμα απορροφά και ίση με το μηδέν όταν δεν απορροφά. Το φάσμα UV-Vis είναι η γραφική παράσταση του A της απορρόφησης του δείγματος συναρτήσει του μήκους κύματος. Τα φάσματα UV-Vis εμφανίζουν συνήθως ευρείες κορυφές και κοιλάδες. Τα φασματικά δεδομένα που χαρακτηρίζουν περισσότερο ένα δείγμα είναι τα εξής:

- Το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης που ονομάζεται λ_{max}
- Η τιμή της μοριακής απορροφητικότητας ϵ σε κάθε μέγιστο.

Τα φάσματα UV-Vis είναι γενικά και υπολείπονται σε λεπτομέρειες σπάνια τυπώνονται ως πραγματικά φάσματα. Οι φασματικές λεπτομέρειες δίνονται ως μια

λίστα της τιμής ή των τιμών $\lambda_{\max}$ και της μοριακής απορροφητικότητας για κάθε τιμή $\lambda_{\max}$. [62]



Εικόνα 10. Οργανολογία Φασματόμετρου UV-Vis [64]

6.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) είναι η μέτρηση της απορρόφησης ή μετάδοσης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα υλικό ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας. Η προκύπτουσα γραφική παράσταση της απορρόφησης ή της διαπερατότητας ως προς το μήκος κύματος ή της συχνότητας είναι το φάσμα IR. Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανιχνεύει το βασικό θερμικό φάσμα των υλικών που οφείλεται κυρίως στις δονήσεις που συνοδεύουν τις ζώνες απορρόφησης των μορίων με περιστροφή. Δεδομένου ότι οι ζώνες απορρόφησης συνδέονται με δονήσεις συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων εντός του μορίου η ταυτοποίηση των ζωνών μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση των μορίων που συνθέτουν ένα υλικό.

Με την ανάπτυξη του υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) λαμβάνονται φάσματα υψηλής ανάλυσης σε ελάχιστο χρόνο και σε μεγάλη ποικιλία τύπων δειγμάτων συμπεριλαμβανομένων αερίων, υγρών και κονιοποιημένων στερεών δειγμάτων, λεπτών μεμβρανών και νανοϋλικών.

Στη σημερινή εποχή η FT-IR χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση όλων των τύπων οργανικών και ανόργανων υλικών, τον ποσοτικό προσδιορισμό ειδών σε πολύπλοκα μείγματα, τον προσδιορισμό της μοριακής σύνθεσης των επιφανειακών ειδών, τη διαφοροποίηση των δομικών και γεωμετρικών ισομερών καθώς και τον προσδιορισμό του μοριακού προσανατολισμού σε πολυμερή και διαλύματα. Οι εφαρμογές της FT-IR στην επιστήμη των υλικών κυμαίνονται από τον προσδιορισμό των βασικών λειτουργικών ομάδων σε οργανικά πολυμερή και χρώματα αλλά και ανόργανα υλικά. Επιπλέον η μέθοδος FT-IR χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες

τροφίμων και αναψυκτικών προσδιορίζοντας την περιεκτικότητα της ζάχαρης και του ανθρακικού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η FT-IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αυτόνομη μη καταστροφική αναλυτική μέθοδος και μπορεί να συνεργαστεί και με άλλες μεθόδους διαχωρισμού όπως αέρια ή υγρή χρωματογραφία ως ικανός ανιχνευτής για την μοριακή ταυτοποίηση αγνώστων ειδών. Επιπρόσθετα αξίζει να τονιστεί ότι σε συνεργασία με την οπτική μικροσκοπία μπορεί να συμβάλλει στον χαρακτηρισμό νανοϋλικών καθώς και για εγκληματολογικές εφαρμογές.[61] [62]

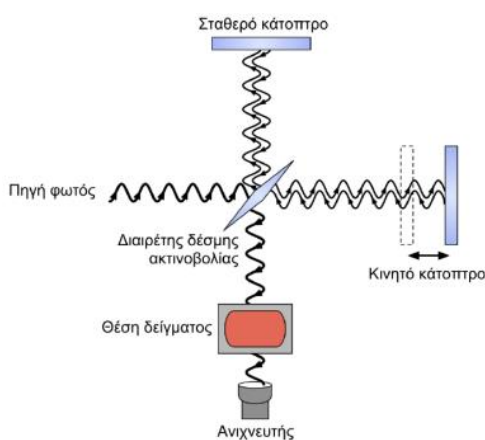
6.1.2.1 Μέτρηση Φασμάτων στο υπέρυθρο

Τα φάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν χρησιμοποιώντας υγρά, στερεά ή αέρια δείγματα τα οποία τοποθετούνται στη δέσμη του υπέρυθρου φωτός. Μία σταγόνα υγρού μπορεί να τοποθετηθεί ως ένα λεπτό στρώμα μεταξύ δύο δισκίων αλάτων όπως το NaCl ή το KBr οι οποίοι είναι διαπερατοί από την υπέρυθρη ακτινοβολία στις περισσότερες σημαντικές συχνότητες. Ένα στερεό μπορεί να αλεσθεί με KBr και να συμπιεστεί σε μία υδραυλική πρέσσα ώστε να δημιουργηθεί δείγμα το οποίο μπορεί να περαστεί από την δέσμη του υπέρυθρου φωτός.

Για την μέτρηση ενός φάσματος IR στο φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) χρησιμοποιείται ένα συμβολόμετρο. Το υπέρυθρο φως από την πηγή ακτινοβολίας φτάνει στο διαιρέτη ακτινοβολίας κατασκευασμένο συνήθως από στιλπνό KBr τοποθετημένο σε γωνία 45°. Ένα μέρος της δέσμης διέρχεται από το διαιρέτη ακτινοβολίας ενώ ένα άλλο μέρος ανακλάται καθέτως. Η ανακλώμενη δέσμη χτυπά στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η εκπεμπόμενη δέσμη χτυπά στο κάτοπτρο που κινείται με σταθερή ταχύτητα. Οι δέσμες επιστρέφουν από τα κάτοπτρα και ενώνονται και πάλι στο διαιρέτη. Η δέσμη από το κινούμενο κάτοπτρο έχει διανύσει διαφορετική απόσταση από τη δέσμη που προέρχεται από το σταθερό κάτοπτρο και οι δύο δέσμες ενώνονται δίνοντας τη γενική εικόνα ανάμειξης που ονομάζεται συμβολόγραμμα. Αυτό παρέχει όλες τις συχνότητες περνά μέσω της κυψελίδας του δείγματος φτάνοντας στον ανιχνευτή [62].

Το συμβολόγραμμα βρίσκεται στη χρονική περιοχή η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια που βλέπει ο ανιχνευτής καθώς το κάτοπτρο κινείται διαμέσου του σήματος. Ένας πρότυπος αλγόριθμος υπολογιστή γνωστός και ως μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει τη χρονική περιοχή στην περιοχή συχνοτήτων του φάσματος η οποία μας επιτρέπει να δούμε την ισχύ της απορρόφησης συναρτήσει της συχνότητας ή του

μήκους κύματος. Όσον αφορά τις κορυφές των φασμάτων αυτές εξαρτώνται από το μόριο αν είναι γραμμικό ή όχι. Οι δονητικές κινήσεις των ατόμων μέσα σε ένα μόριο περιορίζονται από τους δεσμούς και τις γωνίες που αυτοί σχηματίζουν στο μόριο. Ένα μη γραμμικό μόριο το οποίο αποτελείται από N άτομα εμφανίζει $3N$ ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας κίνησης. Από αυτούς υπάρχουν τρεις τρόποι μετατόπισης (θέση του μορίου στον χώρο) και τρεις τρόποι περιστροφής (προσανατολισμός γύρω από το κέντρο βάρους του μορίου) στο τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (x , y , z). Έτσι το μη γραμμικό μόριο εμφανίζει $3N-6$ βαθμούς δονητικής ελευθερίας οι οποίοι είναι γνωστοί ως θεμελιώδεις ή κανονικοί τρόποι δόνησης. [66]



Εικόνα 11. Συμβολόγραμμα Michelson [65]

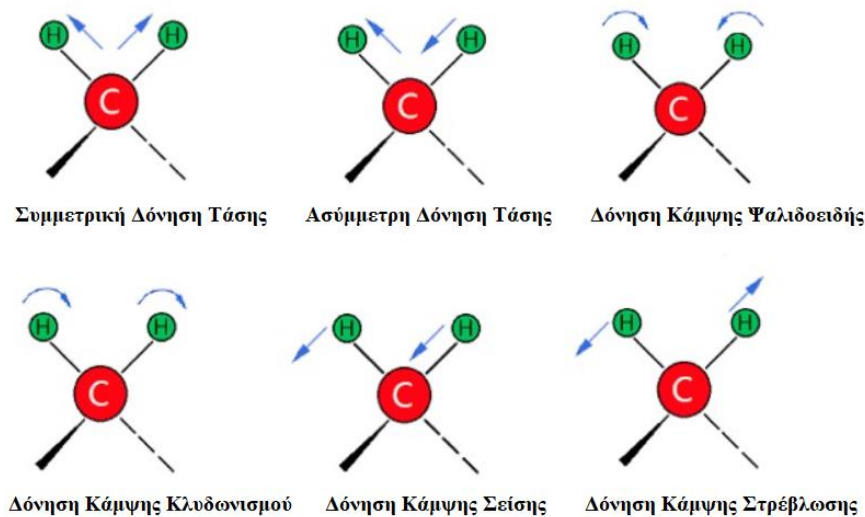
Αντιθέτως τα γραμμικά μόρια έχουν δύο βαθμούς περιστροφικής ελευθερίας επομένως $3N-5$ βαθμούς δονητικής ελευθερίας. Ο αριθμός των προβλεπόμενων κανονικών τρόπων δόνησης και επομένως τα δονητικά φάσματα μεγαλύτερων μορίων γίνονται όλο και πιο πολύπλοκα καθώς ο αριθμός των δεσμών αυξάνεται. Υπάρχουν δύο επικρατέστεροι τύποι κανονικών δονήσεων οι οποίοι είναι [67]:

A) Δονήσεις Τάσης (Strech) όπου τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται κατά μήκος του δεσμού σαν ελατήριο. Οι οποίες διακρίνονται στις:

- Συμμετρικές
- Αντισυμμετρικές

B) Δονήσεις Κάμψης (bending) όπου τα άτομα κινούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αλλάζει γωνία ο δεσμός τους και διακρίνονται στις:

- Ψαλιδοειδή (Scissoring Mode)
- Κλυδωνισμού (Rocking Mode)
- Σείσης (Wagging Mode)
- Στρέβλωσης (Twisting Mode)

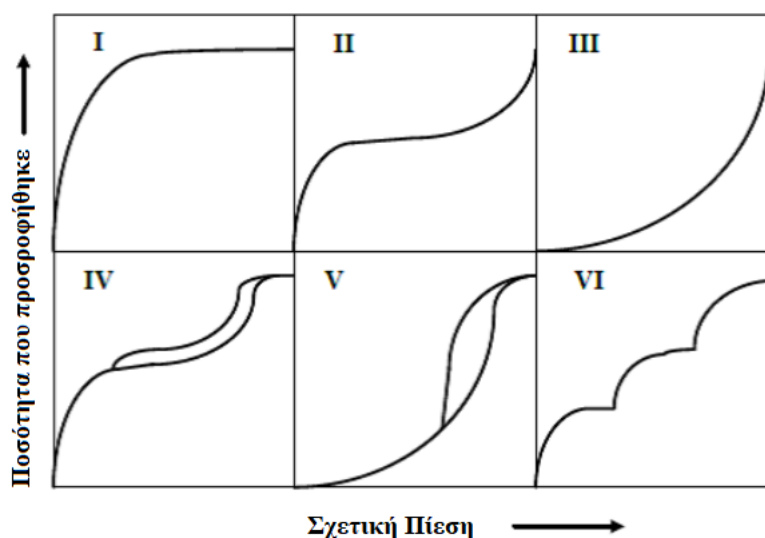


Εικόνα 12. Αναπαράσταση Δονήσεων Τάσης και Κάμψης [68]

6.2 Ποροσιμετρία

Η κατανόηση των αρχών των φαινομένων προσρόφησης των αερίων και την σχέση που έχουν τα αέρια αυτά με τις δομικές ιδιότητες είναι απαραίτητη για τον αξιόπιστο χαρακτηρισμό τους με βάση την φυσική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση συμβαίνει όταν ένα αέριο (προσροφητικό) έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του στερεού (προσροφητή). Η δέσμευση αυτή οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals και τα μόρια του αερίου που έχουν προσροφηθεί επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή (ενεργός άνθρακας) καλούνται προσρόφημα. Η προσρόφηση μπορεί να περιορίζεται στην δημιουργία ενός στρώματος προσροφημένων μορίων δηλαδή το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται. Το στρώμα αυτό προσδιορίζει την ειδική επιφάνεια ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από τον συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται. Όμως δύναται η προσρόφηση να προχωρά με συνεχή εναπόθεση στρωμάτων του αερίου (πολυστρωματική). Σε κάθε περίπτωση η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία συνεπώς αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. [69]

Προσδιορίζοντας τον όγκο του αερίου που προσροφάται σε διάφορες πιέσεις ισορροπίας λαμβάνεται η ισόθερμος προσρόφησης. Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφανείας απαιτείται η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης οι οποίες αποτελούν χρήσιμη και τυποποιημένη μέθοδο για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των υλικών. Το συνηθέστερο αέριο που χρησιμοποιείται είναι το άζωτο (N_2) η προσρόφηση του οποίου μελετάται σε θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κανονικό σημείο ζέσεως (77K) και σε χαμηλές πιέσεις (από 10^{-6} έως 1 atm). Το αποτέλεσμα της προσρόφησης είναι η λήψη του βρόγχου υστέρησης για τα φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης και εξάτμισης-συμπύκνωσης του αζώτου από την επιφάνεια των πόρων. Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_0 από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφηση του δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν [70]. Υπάρχουν έξι τύποι ισόθερμων:



Εικόνα 13. Τύποι Ισόθερμων Καμπυλών Προσρόφησης Αζώτου [69]

Τύπος I

Η ισόθερμη τύπου I χαρακτηρίζεται από μονοστρωματική προσρόφηση. Παρατηρείται γρήγορη αύξηση της πίεσης η οποία καταλήγει σε πλατώ. Η ισόθερμη τύπου I εμφανίζεται κυρίως στα μικροπορώδη υλικά.

Τύπος II

Η ισόθερμη τύπου II παρατηρείται σε μη πορώδη υλικά και σε υλικά με μεγάλους πόρους. Η αρχή του σχεδόν γραμμικού τμήματος της ισόθερμης δείχνει το στάδιο στο

οποίο η επιφάνεια έχει καλυφθεί μονοστρωματικά και αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση.

Τύπος III

Η ισόθερμη τύπου III παρατηρείται όταν η ενθαλπία απορρόφησης είναι μικρότερη από την ενθαλπία υγροποίησης του προσροφούμενου αερίου. Η ισόθερμη αυτή δεν είναι συνηθισμένη διότι συμβαίνει κατά την προσρόφηση ατμών νερού από μη πορώδη άνθρακα.

Τύπος IV

Η ισόθερμη τύπου IV χαρακτηρίζεται από βρόγχο υστέρησης που αποδίδεται στην πλήρωση-εκκένωση των μεσοπόρων με τριχοειδή συμύκνωση. Μπορεί να θεωρηθεί ως συνδυασμός των ισόθερμων I, II. Παρατηρείται στην περίπτωση όπου μετά τον σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος σχηματίζεται και δεύτερο.

Τύπος V

Αυτή η ισόθερμος προκύπτει όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου-προσροφητικού είναι ασθενείς. Εμφανίζει παρόμοια μορφή με την III αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις.

Τύπος VI

Απεικονίζεται μία βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση και παρατηρείται σε μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους.

Για να περιγραφούν οι παραπάνω τύποι ισοθέρμων υπάρχουν τέσσερις θεωρίες:

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Temkin
4. Brunauer-Emmet-Teller (BET)

6.2.1 Μέθοδος BET

Η έννοια της θεωρίας BET είναι μια επέκταση της θεωρίας Langmuir η οποία είναι μια θεωρία για τη μονοστρωματική προσρόφηση στην πολυστρωματική προσρόφηση με τις εξής υποθέσεις:

- Τα μόρια του αερίου προσροφούνται φυσικά σε ένα στερεό σε άπειρα στρώματα
- Τα μόρια του αερίου αλληλεπιδρούν μόνο με παρακείμενα στρώματα
- Η θεωρία Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε στρώμα
- Η ενθαλπία προσρόφησης για την πρώτη στρώση είναι σταθερή και μεγαλύτερη από την δεύτερη στρώση
- Η ενθαλπία της προσρόφησης για τις δεύτερες (και υψηλότερες) στοιβάδες είναι ίδια με την ενθαλπία υγροποίησης

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] * \frac{P}{P_0} \quad (22)$$

Όπου

- P η μερική πίεση του προσροφούμενου
- P₀ η πίεση κορεσμού
- V ο όγκος του προσροφημένου αερίου
- V_m ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος
- C σταθερά η οποία σχετίζεται εκθετικά με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης.

Η εξίσωση 2 είναι της μορφής y=B+Ax όπου η κλίση A είναι

$$A = \frac{C-1}{V_m C} \quad (23)$$

και το B δίνεται:

$$B = \frac{1}{V_m C} \quad (24)$$

Έτσι από τις εξ. 23, 24 υπολογίζουμε τον γραμμομοριακό όγκο V_m και στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια S_p (m²/g) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$S_p = \frac{N \cdot \omega \cdot V_m}{22400} \quad (25)$$

Όπου N ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση της επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του προσροφούμενου αερίου.

6.2.2 Μέθοδος Langmuir

Η ακόλουθη εξίσωση της μεθόδου Langmuir είναι:

$$\frac{P}{P_0 V} = \frac{1}{V_m} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{C * V_m} \quad (26)$$

Παρατηρούμε ότι η εξ. 26 είναι της μορφής $y = Ax + B$ όπου

$$A = \frac{1}{V_m} \quad (27)$$

$$B = \frac{1}{C * V_m} \quad (28)$$

Άρα βρίσκοντας τον γραμμομοριακό όγκο V_m μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια από την εξ. 25

6.2.3 Μοντέλο Σύνθετο Κυλινδρικού Πόρου (CPSM)

Το μοντέλο του Σύνθετου Κυλινδρικού Πόρου αποτελεί μια θεωρία η οποία προσομοιώνει την προσρόφηση του αζώτου, τα φαινόμενα υστέρησης ποροσιμετρίας υδραργύρου, την ανάπτυξη των εσωτερικών κατανομών μεγέθους πόρων, των ειδικών επιφανειών των πόρων και της πρόβλεψης των παραγόντων στρεβλότητας της δομής των πόρων.

Το μοντέλο CPSM-Hg βασίζεται στην έννοια των πτυχωτών πόρων όπου η δομή των πόρων προβλέπεται από έναν στατιστικά μεγάλο αριθμό N πτυχωτών μονοδιάστατων πόρων ανοικτών και στα δύο άκρα τους. Η παράμετρος μήκους πόρων k δηλώνει τον αριθμό των ίσων κυλινδρικών τμημάτων ίσου μήκους δια μέσου των πόρων. Οι διάμετροι τμημάτων των πόρων κατανέμονται τυχαία σύμφωνα με μια

στατιστική κατανομή η οποία ορίζεται ως συνάρτηση της πυκνότητας πιθανότητας του αριθμού τμημάτων των πόρων. [71]

Το μοντέλο CPSM-N₂ αποτελεί ένα στατιστικό μοντέλο το οποίο προσομοιώνει το άζωτο (N₂) και τριχοειδή φαινόμενα συμπίκνωσης-εξάτμισης παράγοντας μια ενιαία πρόβλεψη για το μέγεθος κατανομής των πόρων δημιουργώντας καμπύλη προσαρμογής ολόκληρου του βρόγχου υστέρησης. Βασίζεται στην έννοια των πτυχωτών πόρων. Οι πτυχωτοί πόροι αποτελούνται από μία ακολουθία N_s κυλινδρικών τμημάτων σταθερού μήκους πόρων (ονομαστικό μήκος πόρων) και κατανεμημένης διαμέτρου. Η ανάπτυξη του μοντέλου CPSM-N₂ στηρίζεται σε ορισμένες παραδοχές όπως την φυσική πολυστρωματική προσρόφηση στην επιφάνεια του πτυχωτού πόρου και την τριχοειδή συμπίκνωση. Η συμπίκνωση θεωρείται ότι αρχίζει σε μια κυλινδρική διεπιφάνεια στο στενότερο τμήμα της και σε μεταγενέστερο στάδιο προχωρεί μέσω μια ημισφαιρικής ενώ η εξάτμιση προχωρεί κατά προτίμηση μέσω της ημισφαιρικής γεωμετρίας. [72]

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα CPSM που καλύπτουν τις ανάγκες ανάλογα με την δομή των πόρων όπως είναι τα εξής:

CPSM-Turtuosity: Είναι μοντέλο όπου περιγράφει την ελικοειδή δομή των πόρων και αποτελείται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα σχετικά βιβλιογραφικά δεδομένα και στηρίζεται στις προβλέψεις του CPSM-N₂ για το εγγενές μέγεθος των πόρων και του ονομαστικού μήκους τους (N_s).

CPSM-Μικροπορώδες: Το μοντέλο CPSM μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τον προσδιορισμό του όγκου των μικροπόρων μέσω της ολοκλήρωσης της κατανομής του όγκου των πόρων στην περιοχή $0 < D \leq 2 \text{ nm}$.

Ειδική Επιφάνεια CPSM: Η ειδική επιφάνεια που προκύπτει από την ανάλυση CPSM των δεδομένων της προσρόφησης του αζώτου στηρίζεται στην αθροιστική επιφάνεια που υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της σχετικής διαφορικής κατανομής επιφάνειας πόρων στην περιοχή του μεγέθους πόρων που ανιχνεύτηκε από την ποροσιμετρία.[73]

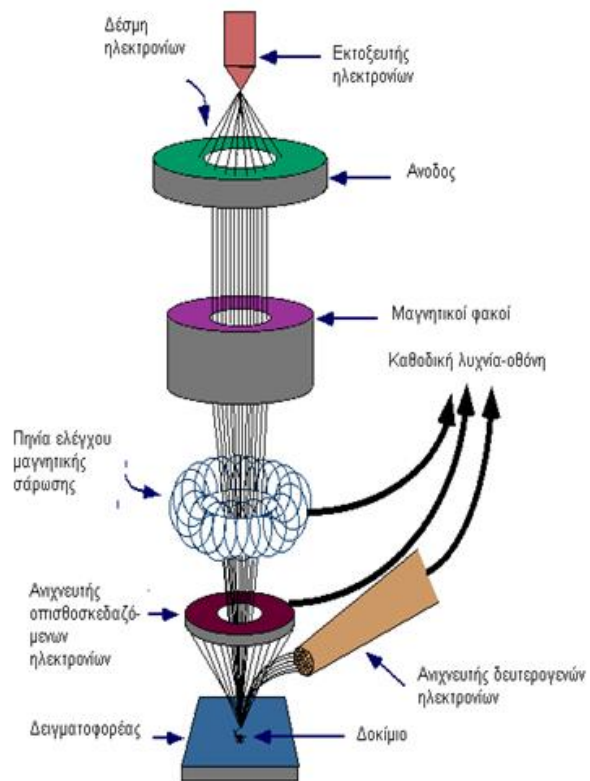
6.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η SEM δίνει μεγεθυμένες εικόνες του σχήματος, του μεγέθους, της σύνθεσης, της κρυσταλλογραφίας και άλλων φυσικών και χημικών μεθόδων ενός δείγματος. Η SEM προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης του εξεταζόμενου υλικού με μία δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται σε περιβάλλον κενού από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς

παρέχοντας εικόνες υψηλής ανάλυσης. Οι εικόνες που βρίσκονται στο μικροσκόπιο δημιουργούνται με την καταμέτρηση των ανακλάσεων ή των ηλεκτρονίων που ανακλώνται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό. Το όργανο SEM περιλαμβάνει την ηλεκτρονική κονσόλα ελέγχου και την στήλη ηλεκτρονίων. Υπάρχουν χειριστήρια και διακόπτες του οργάνου που επιτρέπουν τις ρυθμίσεις του οργάνου όπως το ρεύμα, την τάση επιτάχυνσης, την εστίαση, την μεγέθυνση, την φωτεινότητα και την αντίθεση. [74]

Οι εικόνες που λαμβάνονται αποθηκεύονται σε ψηφιακή μορφή. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται υπό κενό εστιάζεται σε μικρή διάμετρο σε όλη την επιφάνεια ενός δείγματος με ηλεκτρομαγνητικά πηνία εκτροπής στη στήλη ηλεκτρονίων. Υπάρχει ένας θάλαμος δείγματος στο κάτω μέρος της στήλης. Ο δευτερογενής ανιχνευτής ηλεκτρονίων βρίσκεται πάνω από τον δειγματοφορέα μέσα στο θάλαμο δείγματος. Τα δείγματα τοποθετούνται με γωνιόμετρο για να τοποθετηθούν στο δειγματοφορέα. Οι διατάξεις SEM διαθέτουν εγκαταστάσεις για την ανίχνευση δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων συνεπώς η γνώση της θέσης καθίσταται απαραίτητη. Στη μία πλευρά του θαλάμου βρίσκεται ένας κινητός ανιχνευτής ακτίνων-Χ και το δείγμα μετακινείται κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Επιπλέον το μικροσκόπιο είναι συνήθως εφοδιασμένο με ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDS) το οποίο συνεισφέρει στην ποσοτική ανάλυση μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος. [75]

Καθίσταται αναγκαίο να τονιστεί ότι η προετοιμασία των δειγμάτων είναι πολύ σημαντική και πραγματοποιείται με μεγάλη προσοχή ώστε να μην καταστραφεί η δομή τους. Η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι καθαρή και το μέγεθος του δείγματος θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες διαστάσεις ώστε να χωράει στον δειγματοφορέα της διάταξης SEM.



Εικόνα 14. Διάταξη SEM [76]

Πειραματικό Μέρος

7. Οργανολογία

- Πιπέτα Πουάρ
- Αναλυτικός Ζυγός
- Κωνική Φιάλη
- Ποτήρι Ζέσεως
- Λαβίδα
- Αυτοσχέδια διάταξη συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης με χρήση σωληνών, αντλίας, ποτηριού ζέσεως και στήλης χρωματογραφίας
- Γουδί Πορσελάνης
- Γουδοχέρι
- Υδραυλική πρέσσα της εταιρείας Pike
- Φασματόμετρο Jasco FT-IR-6200
- Πυριαντήριο Venticell της εταιρείας MMM Medcenter Einrichtungen GmbH
- Ποροσίμετρο thermo Finnigan Sorptomatic 1990
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM JEOL JSM-5600
- Φασματόμετρο Cars 5000 UV-VIS-NIR

Αρχικά παρασκευάσαμε διάλυμα Μπλε του Μεθυλενίου (MB) διαλύοντας τη σκόνη

8. Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα Μπλε του Μεθυλενίου (MB) συγκέντρωσης 100 ppm, προσθέτοντας 0.1 g σκόνης MB σε 1 L απιονισμένο νερό (Διάλυμα Ι).



Εικόνα 15. Διάλυμα Ι Μπλε του Μεθυλενίου (MB) 100 ppm

Από το Διάλυμα Ι εφαρμόζοντας τον νόμο της αραίωσης:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (29)$$

Παρασκευάστηκαν πέντε υδατικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης το καθένα (2, 4, 6, 8, 10) ppm.

Διάλυμα ΙΙ (10 ppm)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 100 \cdot 50 = 10 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 500 \text{ ml}$$

Επομένως σε 50 ml από το Διάλυμα Ι προστέθηκαν 450 ml απιονισμένο νερό.

Διάλυμα ΙΙΙ (8 ppm)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 100 \cdot 4 = 8V_2 \Rightarrow V_2 = 5 \text{ ml}$$

Επομένως σε 4 ml από το Διάλυμα ΙΙ προστέθηκε 1 ml απιονισμένο νερό.

Διάλυμα ΙV (6 ppm)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 100 \cdot 3 = 6V_2 \Rightarrow V_2 = 5 \text{ ml}$$

Επομένως σε 3 ml από το Διάλυμα ΙΙ προστέθηκαν 2 ml απιονισμένο νερό.

Διάλυμα V (4 ppm)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 100 \cdot 4 = 4V_2 \Rightarrow V_2 = 10 \text{ ml}$$

Επομένως σε 4 ml από το Διάλυμα ΙΙ προστέθηκαν 6 ml απιονισμένο νερό.

Διάλυμα VI (2 ppm)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 10 \cdot 2 = 2V_2 \Rightarrow V_2 = 10 \text{ ml}$$

Επομένως σε 2 ml από το Διάλυμα II προστέθηκαν 8 ml απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια μετά την παρασκευή των διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων Μπλε του Μεθυλενίου (MB) προσδιορίστηκε απορρόφησή τους στο φασματόμετρο UV-Vis στα 664 nm και έπειτα δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι αυτή που θα βοηθήσει να μετρούνται όλες οι συγκεντρώσεις των πειραμάτων που θα εξαχθούν.



Εικόνα 16. Φασματόμετρο Cary 5000 UV-Vis-NIR

Στη συνέχεια ζυγίζουμε σε ζυγό ακριβείας την ποσότητα του εμπορικού ενεργού άνθρακα ο οποίος προέρχεται από φλοιό καρύδας και έχει δύο μορφές αυτής των κυλινδρικών εκβόλων και αυτής των κόκκων.



Εικόνα 17. Ενεργός άνθρακας σε κυλινδρικά έκβολα (αριστερά) και σε σκόνη (δεξιά)

Επειδή θέλαμε να παρασκευάσουμε υδατικό διάλυμα Μπλε του Μεθυλενίου (MB) 10 ppm και όγκου $V_2 = 2000 \text{ ml}$ ($\Delta 2$) από υδατικό διάλυμα MB 100 ppm ($\Delta 1$).

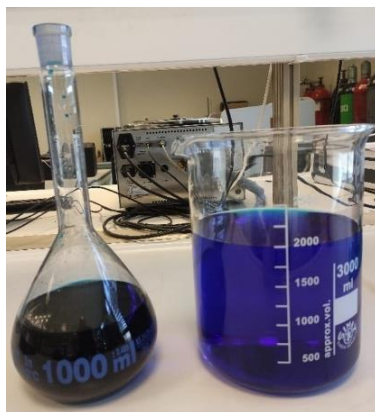
Με τον νόμο της αραίωσης βρήκαμε ότι:

$$100V_1 = 10 \cdot 2000 \Rightarrow V_1 = 200 \text{ ml}$$

Οπότε ο όγκος του νερού είναι:

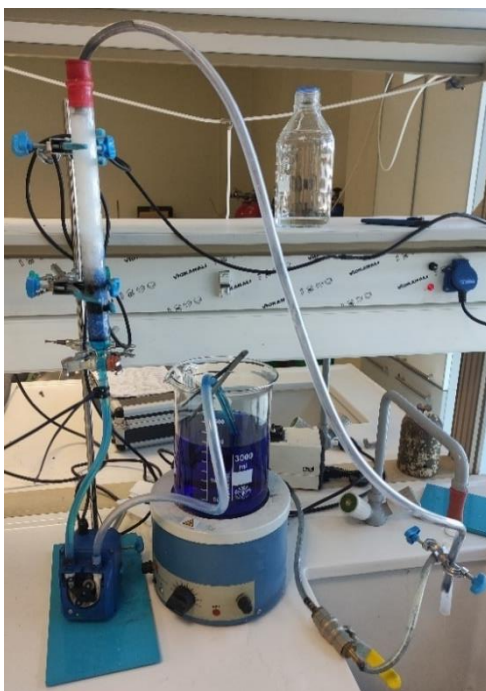
$$V_{H_2O} = V_2 - V_1 = 1800 \text{ ml}$$

Επομένως προσθέσαμε στο διάλυμα (Δ1) συγκέντρωσης 100 ppm και όγκου $V_1=200$ ml 1800 ml απιονισμένου νερού για να πάρουμε το υδατικό διάλυμα (Δ2).



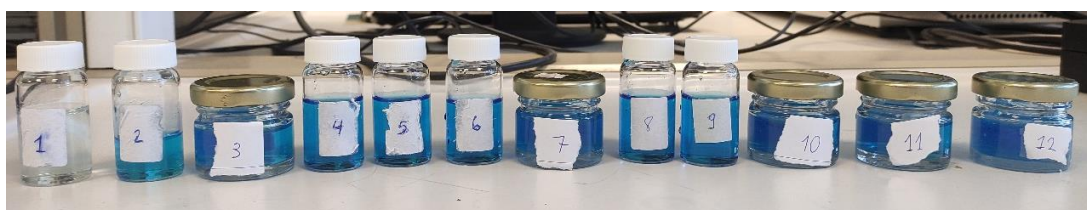
Εικόνα 18. Διάλυμα MB (Δ1) 100 ppm αριστερά και (Δ2) δεξιά

Στη συνέχεια φορτώνουμε την διάταξη του αντιδραστήρα με τον ενεργό άνθρακα που ζυγίσαμε και το κλείνουμε με υαλοβάμβακα (quartz wool) όπως φαίνεται στην Εικ.19



Εικόνα 19. Διάταξη στήλης αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης (continuous flow fixed bed)

Έπειτα ρυθμίζουμε την αντλία στην ταχύτητα που επιθυμούμε για να αντλήσει το υδατικό διάλυμα. Όπως φαίνεται από την παραπάνω Εικόνα το υδατικό διάλυμα περνώντας μέσα από τον αντιδραστήρα που είναι φορτωμένος με ενεργό άνθρακα και καταλήγωντας στον νεροχύτη. Πριν την έναρξη του πειράματος μετράμε την συγκέντρωση του MB στο UV και ονομάζουμε την συγκέντρωση C_0 . Κατά την έναρξη του πειράματος πατάμε το χρονόμετρο και παίρνουμε δείγματα στην εκροή ανά 3 min έως ότου αντληθεί όλη η ποσότητα του αρχικού διαλύματος MB. Καθίσταται σημαντικό να σημειωθεί ότι κατά την δειγματοληψία των παραπάνω δειγμάτων περιμέναμε 15sec μέχρι να γεμίσουν.



Εικόνα 20. Δείγματα MB μετά την προσρόφηση τους από ενεργό άνθρακα

Κατά την λήξη του πειράματος και όταν έχει αντληθεί πλήρως η ποσότητα του MB από το δοχείο το γεμίζουμε με νερό και μετράμε την ογκομετρική παροχή στην εκροή. Για να μετρήσουμε την ογκομετρική παροχή μετράμε τον χρόνο που χρειάζεται για να γεμίσει μια κωνική φιάλη των 50 ml και το σημειώνουμε. Τέλος βγάζουμε την διάταξη από το ρεύμα που παρέχεται στην αντλία.

Εφόσον συλλέχθηκαν τα δείγματα Εικ.21 παίρνουμε το Zero Point της άδειας κυψελίδας του φασματόμετρου και το Baseline του UV-Vis-NIR του νερού που βγάζει ο αντιδραστήρας, παίρνουμε το καθένα βάζοντάς το στον δειγματοφορέα με μία σύριγγα και μετράμε την απορρόφηση του στο φασματόμετρο ορατού-υπεριώδους UV-Vis-NIR, σε κάθε μέτρηση ξεπλέναμε τον δειγματοφορέα και την σύριγγα. Τέλος εφόσον ληφθούν όλα τα φάσματα κάθε δείγματος σημειώθηκε η απορρόφηση τους στην κορυφή τα 664 nm. Η όλη παραπάνω διαδικασία με την προσρόφηση του MB στον αντιδραστήρα επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές (τρεις συνολικά) ώστε να έχουμε διαφορετική μάζα και διαφορετική μορφή ενεργού άνθρακα σε αυτόν. Στη συνέχεια λήφθηκαν δείγματα του προσροφημένου άνθρακα τόσο σε σκόνη όσο και σε κυλινδρική μορφή και τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο για ξήρανση στους 80 °C για λίγες μέρες. Μετά την ξήρανση τα δείγματα υποβλήθηκαν στις τεχνικές

χαρακτηρισμού της φασματοσκοπίας υπερύθρου FT-IR, της ποροσιμετρίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).



Εικόνα 21. Πυριαντήριο της Venticel

8.1 Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

8.1.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου μεταχηματισμού Fourier (FT-IR)

Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ στο φασματόμετρο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα που προέκυψαν υπολογίστηκαν από τον μέσο όρο 64 φασμάτων με διαφορική ικανότητα 8 cm^{-1} τα οποία μετρήθηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 22. Γουδί αχάτη (κάτω αριστερά) καλούπια (μέση) λαβίδα (δεξιά) διεγματοφορέας (πάνω)

Αρχικά παίρνουμε το background του αέρα στο φασματόμετρο μετά παίρνουμε την λαβίδα και βάζουμε σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr) την οποία λειοτριβούμε με

το γουδοχέρι στο γουδί αχάτη και στη συνέχεια το τοποθετούμε σε καλούπι όπου τοποθετείται στην υδραυλική πρέσσα ασκώντας πίεση περίπου 7 bar για να γίνει παλλέτα. Στη συνέχεια τοποθετούμε το καθαρό λειοτριβημένο βρωμιούχο κάλιο (KBr) στον δειγματοφορέα για να καταγράψουμε το background.

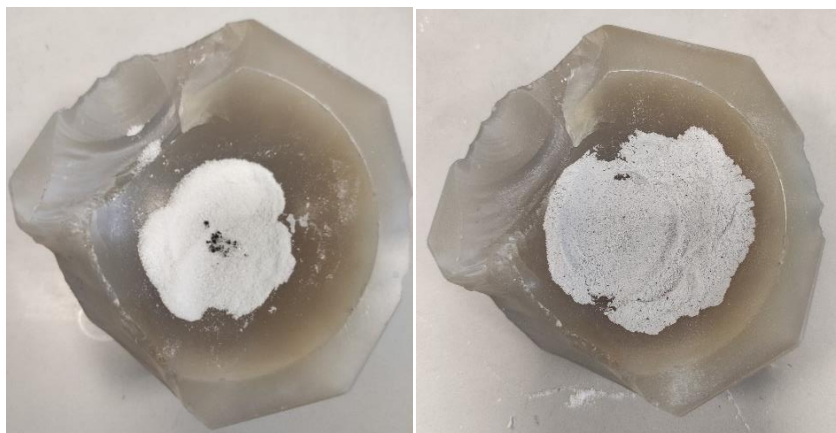


Εικόνα 23. Υδραυλική Πρέσσα της εταιρείας Pike

Εφόσον καταγραφεί το background του KBr, λειοτριβούμε KBr με σκόνη ενεργού άνθρακα στο γουδί αχάτη συγκεκριμένα οι αναλογίες ήταν 95:5 (άνθρακας:KBr) και στη συνέχεια το τοποθετούμε στο καλούπι και στη συνέχεια στην υδραυλική πρέσσα ασκώντας πίεση 7 bar. Έπειτα παίρνουμε την παλλέτα και την τοποθετούμε στον δειγματοφορέα όπου μετράται το φάσμα της στο φασματόμετρο. Την ίδια διαδικασία επαναλαμβάνουμε για τον ενεργό προσροφημένο άνθρακα από MB σε μορφή σκόνης και επίσης την ίδια διαδικασία εκτελούμε και στον ενεργό προσροφημένο άνθρακα από MB σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων.

Οι λόγοι που χρησιμοποιείται το KBr για την παρασκευή δισκίων είναι:

- Εμφανίζει χημική αδράνεια και δεν αντιδρά με τις ουσίες του δείγματος
- Δεν απορροφά στην περιοχή του μέσου υπερύθρου
- Εμφανίζει την ιδιότητα της ψυχρής ροής δηλαδή εάν εφαρμοστεί σε αυτό αρκετή πίεση αποκτά ιδιότητες διαφανούς ή ημιδιαφανούς υλικού όπως η ύαλος.



Εικόνα 24. KBr (άσπρη σκόνη) με ενεργό άνθρακα (μαύρη σκόνη) πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την λειοτρίβηση.



Εικόνα 25. Παλλέτα ενεργού άνθρακα με KBr (αριστερά) και σκέτου KBr (δεξιά)



Εικόνα 26. Φασματόμετρο Jasco FT-IR-6200

8.1.2 Ποροσιμετρία

Για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο αζώτου AutosorbIQ Quantchrome instruments του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το δείγμα πριν υποβληθεί στις

μετρήσεις ειδικής επιφάνειας απαερώθηκε σε θερμοκρασία 120 °C για 12 ώρες μέχρι να επιτευχθεί υψηλό κενό (10^{-5} Torr).

Εφόσον το δείγμα απαερωθεί με ταυτόχρονη θέρμανση τοποθετείται στη θέση της ανάλυσης και περιβάλλεται από ένα δοχείο με υγρό άζωτο ώστε το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασία 77 K κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η αρχή της μεθόδου έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσοτήτων αερίου αζώτου. Το πορώδες στερεό προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στην πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του υλικού δεν αυξάνει. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Η ανάλυση της πορώδους δομής των παρεχθέντων υλικών έγινε με βάση τα ακόλουθα μοντέλα:

- Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων ποροσιμετρίας αζώτου με τη χρήση του μοντέλου CPSM-N₂.
- Προσδιορισμός της διαφορικής κατανομής του όγκου πόρων για τη μικροπορώδη και τη χαμηλή μεσοπορώδη περιοχή.
- Διάγραμμα κατανομής όγκου πόρων όπως αυτή προβλέπεται από το μοντέλο CPSM και προσδιορισμός περιοχών μικροπορώδους, μεσοπορώδους και μακροπορώδους.



Εικόνα 27. Ποροσίμετρο Autosorb iQ Quantchrome instruments

8.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επιφάνειας των δειγμάτων μετά την διεργασία

προσρόφησης μπλε του μεθυλενίου (MB). Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας JEOL τύπου JSM6510-LV με νήμα από εξαβοριούχο λανθάνιο (LaB_6) και μέγιστη διακριτική ικανότητα τουλάχιστον 3 nm στα 20 kV, 8 nm στα 3 kV, 15 nm στα 1kV. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση των ενεργών ανθράκων προσροφημένων με MB σε μορφή σκόνης και κυλινδρικών εκβόλων αντίστοιχα με το σύστημα ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας με ακτίνες X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy- EDS), κάνοντας χρήση των δειγμάτων υπό μορφή σκόνης. Τα δείγματα στη συνέχεια γίνονται σκόνη και επικαλύπτονται με αγωγίμο υλικό (sputtering) το οποίο είναι χρυσός ή πλατίνα. Το στρώμα επικάλυψης είναι εξαιρετικά λεπτό της τάξης των 10 nm. Αυτή η επίστρωση εφαρμόζεται για δύο κυρίους λόγους:

- Τα μη αγωγίμα δείγματα συχνά επικαλύπτονται με σωματίδια χρυσού ή πλατίνας για να μειώσουν την επιφανειακή φόρτιση που μπορεί να εμποδίζει την διαδρομή των δευτερογενών ηλεκτρονίων και να προκαλέσει παραμόρφωση του σήματος και της επαναλαμβανόμενης εικόνας.
- Δείγματα υψηλού ατομικού αριθμού επικαλύπτονται για να παρέχουν ένα επιφανειακό στρώμα που παράγει υψηλότερη απόδοση σε παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων χωρίς επικάλυψη.

Η ηλεκτρονική δέσμη παράχθηκε από θερμαινόμενο δείγμα βολφραμίου και επιταχύνθηκε υπό τάση 20 kV σε ρεύμα 60 μA . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων λήφθηκαν σκανάροντας σε διάφορα σημεία στο κάθε δείγμα όπου η ανάλυσή τους επεξεργάστηκε με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω του λογισμικού Aztec της εταιρείας Oxford Instruments.

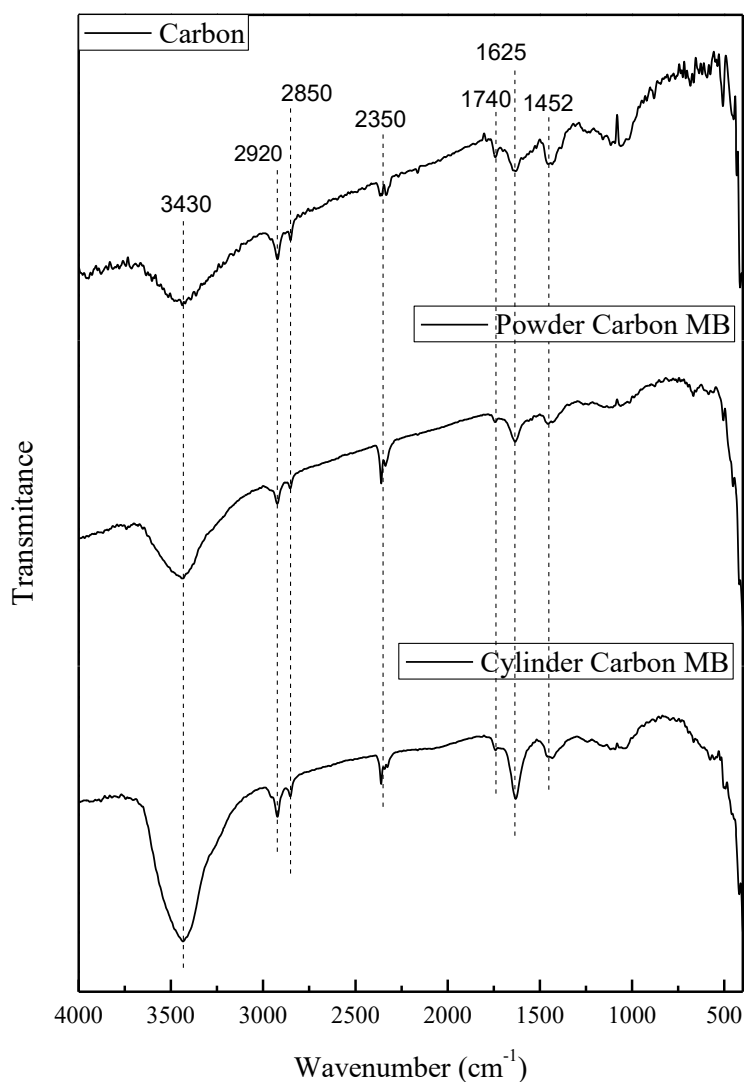


Εικόνα 28. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X της εταιρείας JEOL.

9. Αποτελέσματα και Συζήτηση

9.1 Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Από το φασματόμετρο FT-IR δόθηκε το κάτωθι διάγραμμα:



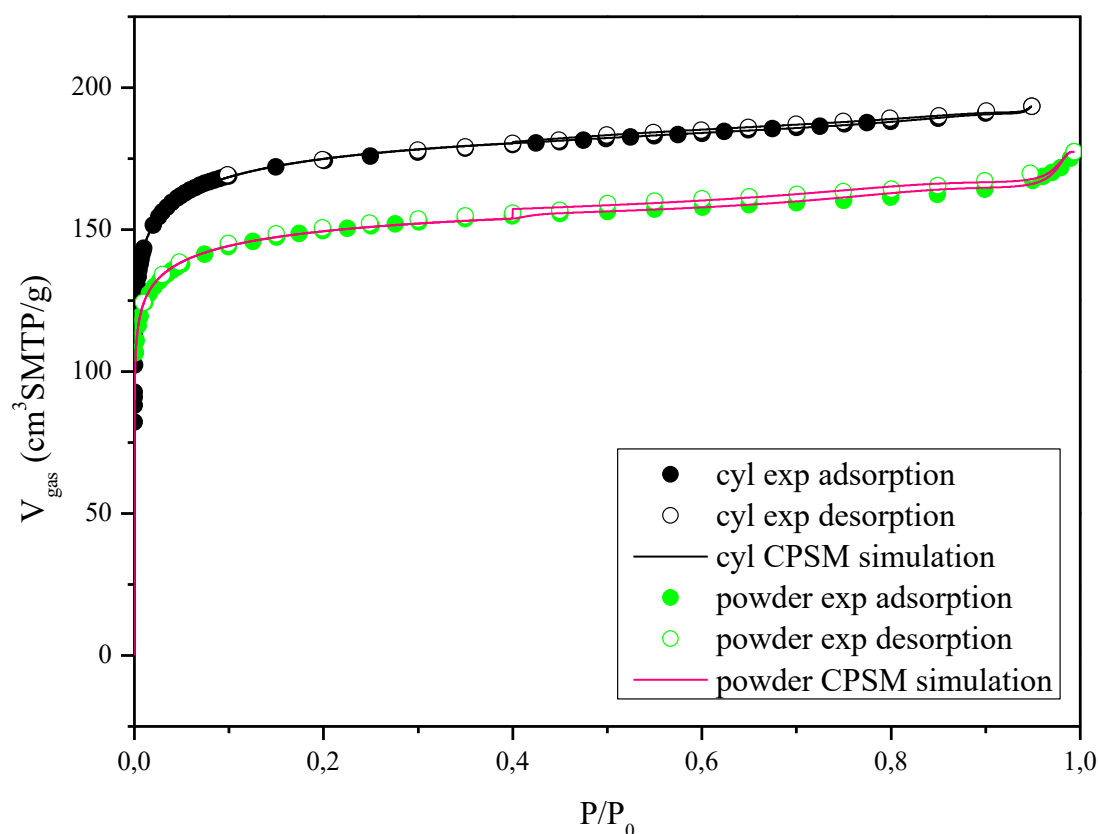
Εικόνα 29. Διάγραμμα διαπερατότητας ως προς τον κυματάρημο του σκέτου ενεργού άνθρακα και των ενεργών ανθράκων προσροφημένων με Μπλε του Μεθυλενίου σε μορφή σκόνης και κυλινδρικών εκβόλων αντίστοιχα πριν την λειοτρίβηση.

Παρατηρούμε ότι εμφανίζει κάποιες κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις των ατόμων πιο συγκεκριμένα η κορυφή στα 3430 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων -OH όπου παρατηρείται και στα τρία φάσματα (άνθρακα, σκόνη άνθρακα προσροφημένη από MB και κυλινδρικά έκβολα προσροφημένα από MB), η αμέσως επόμενη εμφανίζεται στα 2920 cm^{-1} και στα τρία φάσματα και οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του -CH_3 η επόμενη κορυφή στα 2850 cm^{-1} οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του -CH_2 . Στη συνέχεια η κορυφή στα 2350 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία ομάδων διπλού δεσμού του άνθρακα εξίσου $\text{C}=\text{C}$ και παρατηρείται και

στα τρία φάσματα [77]. Επιπλέον η κορυφή που εμφανίζεται στα 1740 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία ομάδων C=O αλειφατικών εστέρων [78], η επόμενη κορυφή που παρατηρείται στα 1625 cm^{-1} [79] οφείλεται στην έκταση ομάδων C=O των καρβοξυλικών οξέων. Τέλος η κορυφή που παρατηρείται στα 1452 cm^{-1} οφείλεται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης των -CH ομάδων. Συμπερασματικά παρατηρούμε ότι όλες οι δονήσεις που εμφανίστηκαν (συμμετρικές ή ασύμμετρες) υποδεικνύουν την παρουσία άνθρακα και στα τρία φάσματα δίχως να εμφανίζεται κάποια κορυφή που να οφείλεται στο MB στα φάσματα με την σκόνη προσροφημένη με MB και στα κυλινδρικά εκβόλα προσροφημένα με MB. Την παρουσία του προσροφημένου MB θα την παρατηρούμε από την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

9.2 Ποροσιμετρία

Από την ποροσιμετρία αζώτου προέκυψε το εξής διάγραμμα

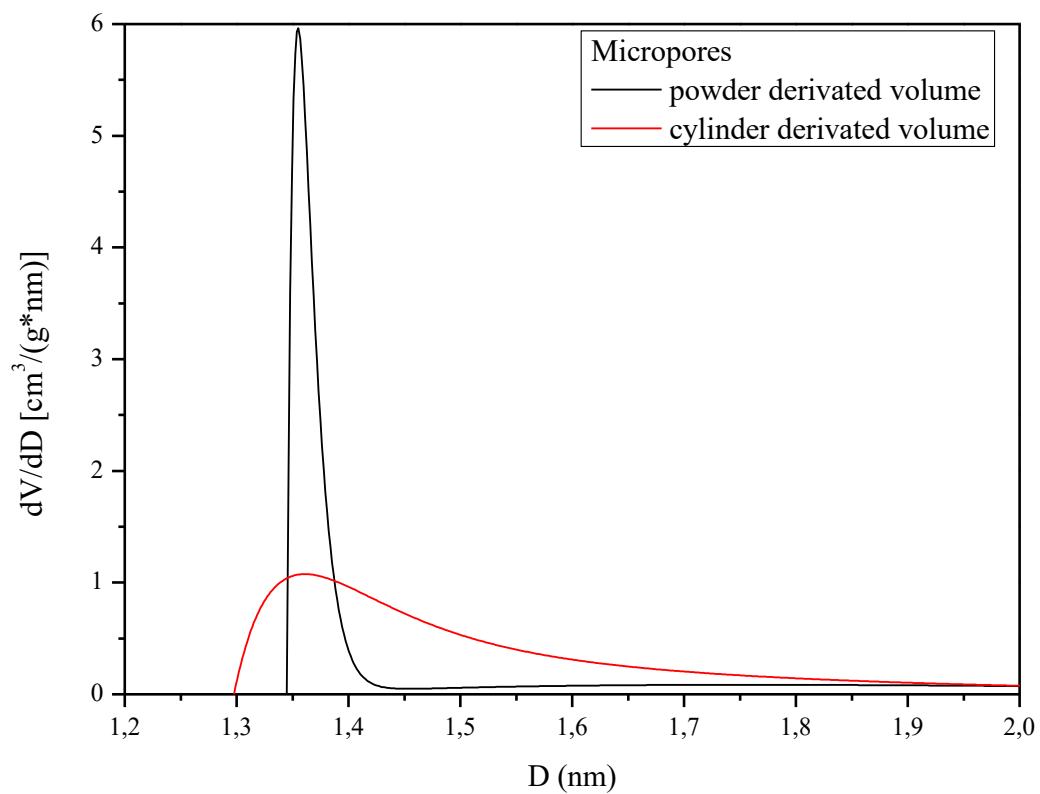


Εικόνα 30. Διαγράμματα ποροσιμετρίας αζώτου της προσρόφησης-εκρόφησης των κυλινδρικών εκβόλων και της σκόνης ενεργού άνθρακα μαζί με τα CPSM μοντέλα τους.

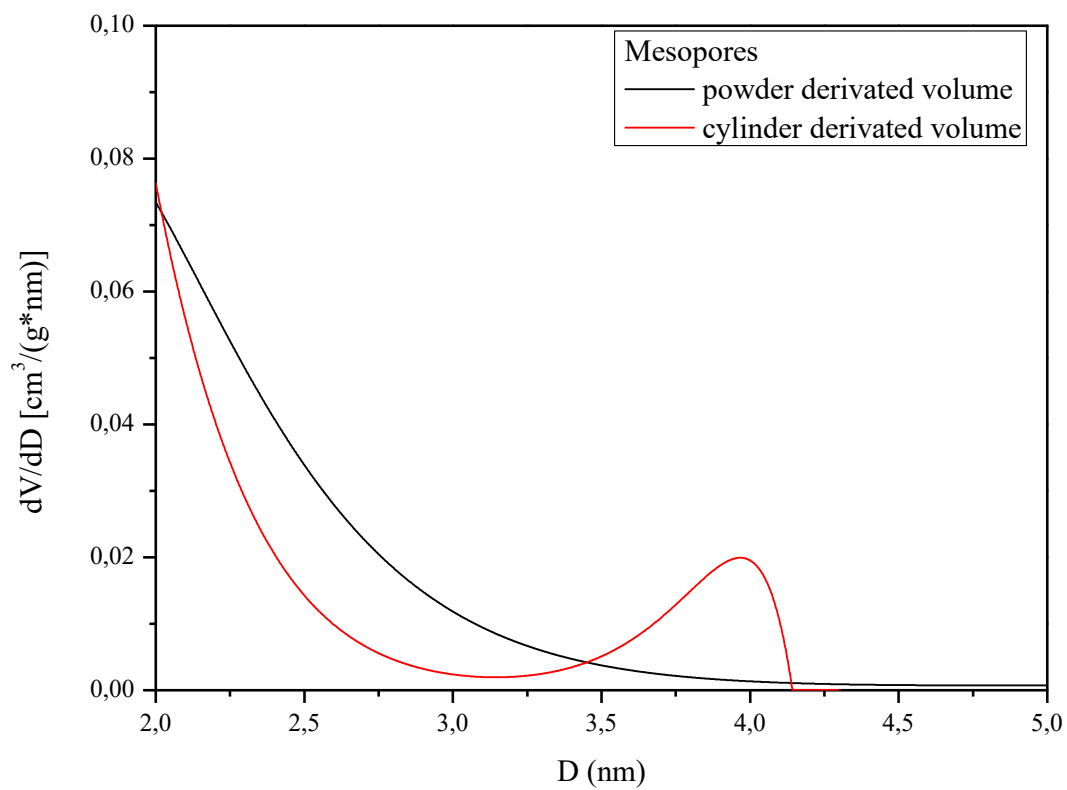
Πίνακας 1. Ειδική επιφάνεια κατά BET, Langmuir, CPSM των κυλινδρικών εκβόλων και της σκόνης καθώς και %CPSM Μικροπορώδης όγκος και συνολικός όγκος πόρων.

Material	S _{BET} (m ² /g)	S _{LANG} (m ² /g)	S _{CPSM} (m ² /g)	% CPSM Micropore Volume	Total V _{pore} (cc liquid/g)
AC- Cylinder	569.44	772.85	768.82	89.35	0.299
AC- Powder	486.99	661.26	659.56	75.55	0.275

Όπως παρατηρούμε από την Εικόνα της ποροσιμετρίας βλέπουμε ότι το διάγραμμα τόσο των θεωρητικών (CPSM) όσο και των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης-εκρόφησης των κυλινδρικών εκβόλων εμφανίζονται ψηλότερα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης-εκρόφησης και τα θεωρητικά (CPSM) δεδομένα της σκόνης. Επιπλέον από τον Πίνακα παρατηρείται ότι τα ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων εμφανίζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια κατά BET, Langmuir, CPSM. Αυτό οφείλεται γιατί ο AC σε κυλινδρική μορφή εμφανίζει δύο πορώδης δομές. Η μία δομή (πρωτογενής) οφείλεται στο πορώδες τον ίδιων των ανθράκων που περιέχει κάθε συμπιεσμένος κόκκος και η άλλη δομή (δευτερογενής λόγω συμπίεσης) προκύπτει από την κυλινδρική μορφή όπου οι κόκκοι άνθρακα συμπίεζονται μεταξύ τους. Αντιθέτως η σκόνη εμφανίζει μόνο την πρωτογενή δομή και όχι την δευτερογενή για αυτό τον λόγο έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια κατά BET, Langmuir, CPSM. Επιπλέον για τους παραπάνω λόγους παρατηρούμε ότι ο AC σε κυλινδρικά έκβολα εμφανίζει μεγαλύτερο %CPSM μικροπορώδες όγκο και μεγαλύτερο συνολικό όγκο πόρων.



Εικόνα 31. Διαγράμματα διαφορικού όγκου για την μελέτη μικροπορώδους για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα.



Εικόνα 32. Διαγράμματα διαφορικού όγκου για την μελέτη μεσοπορώδους για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα.

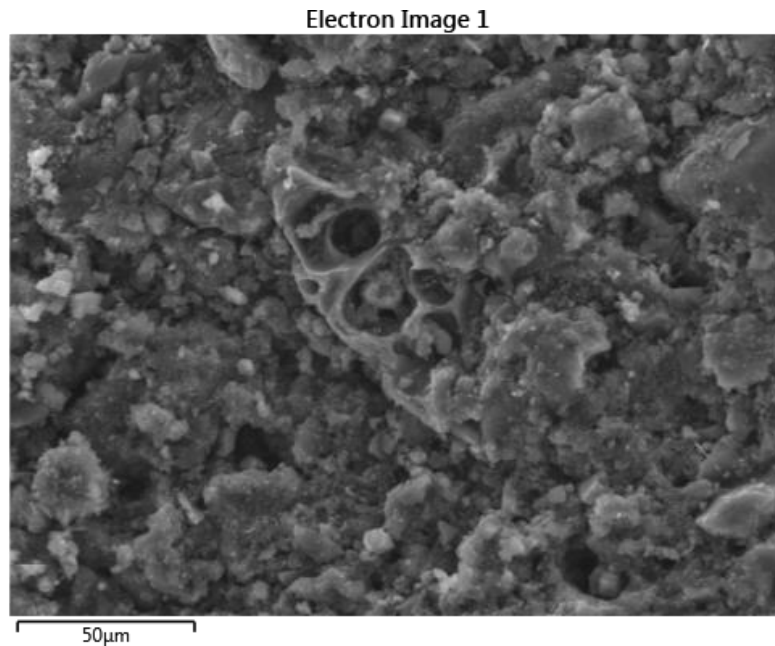
Στην Εικ.31 απεικονίζεται ο διαφορικός όγκος πόρων ως προς την διάμετρο τους για την μικροπορώδη περιοχή για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα. Διακρίνεται ότι ο διαφορικός όγκος της σκόνης εμφανίζει μια απότομη και υψηλή κατανομή γύρω στα 1.37 nm, αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση μικροπόρων στη συγκεκριμένη διάμετρο. Αντίθετα όσον αφορά την μικροπορώδη περιοχή των κυλινδρικών εκβόλων παρατηρείται μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των πόρων.

Στην Εικ.32 απεικονίζεται ο διαφορικός όγκος πόρων ως προς την διάμετρο τους για την μεσοπορώδη περιοχή για την σκόνη και τα κυλινδρικά έκβολα. Παρατηρείται ότι η διάμετρος των πόρων σκόνης ξεκινάει από ψηλά (2nm) και μειώνεται ομαλά αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν συνεχής και διαβαθμισμένης κατανομής μεσοπόροι στο δείγμα της σκόνης. Αντίθετα στα κυλινδρικά έκβολα στην μεσοπορώδη περιοχή παρατηρείται μια κορυφή γύρω στα 4 nm όπου αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη πιο ευρέων πόρων. Επομένως τα κυλινδρικά έκβολα εκτός από την μικροπορώδη περιοχή εμφανίζουν και μεσοπορώδη κάτι που ενισχύει την συνολική προσροφητική ικανότητα του υλικού.

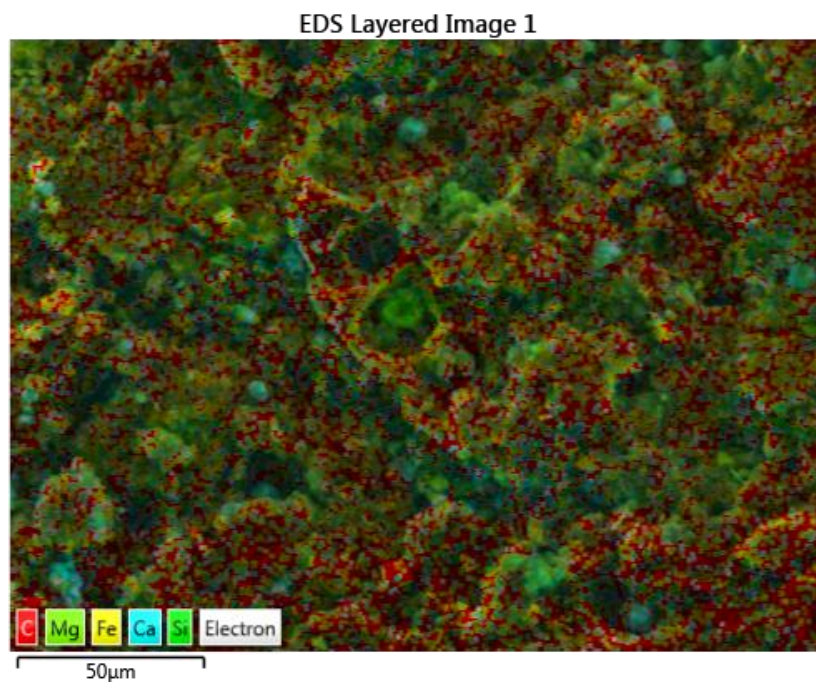
9.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα των ενεργών ανθράκων σε σκόνη και σε κυλινδρικά έκβολα αντίστοιχα τα οποία είχαν προσροφήσει MB. Στην μικροσκοπία λήφθηκαν οι παρακάτω εικόνες:

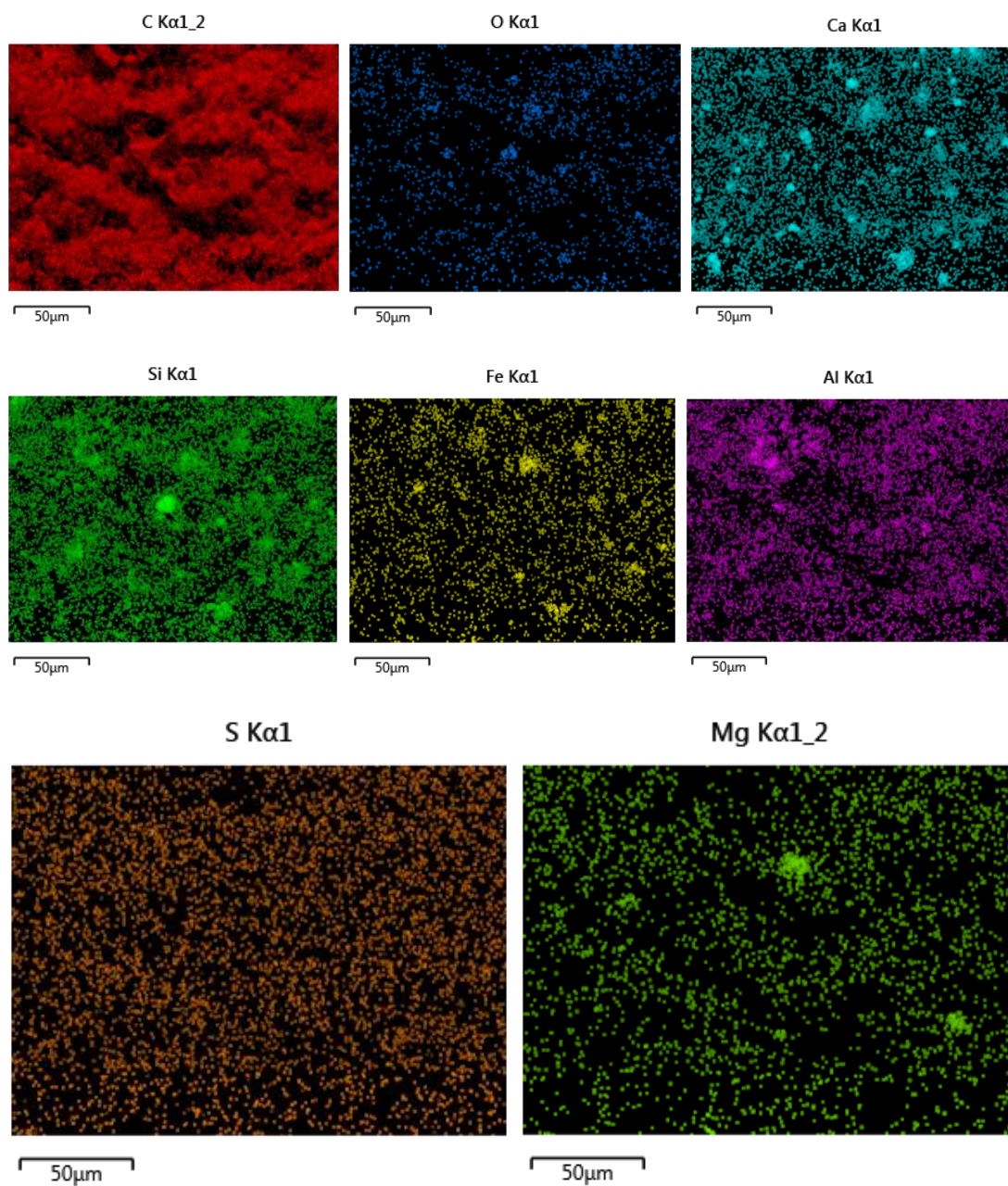
9.3.1 Κυλινδρικά Έκβολα



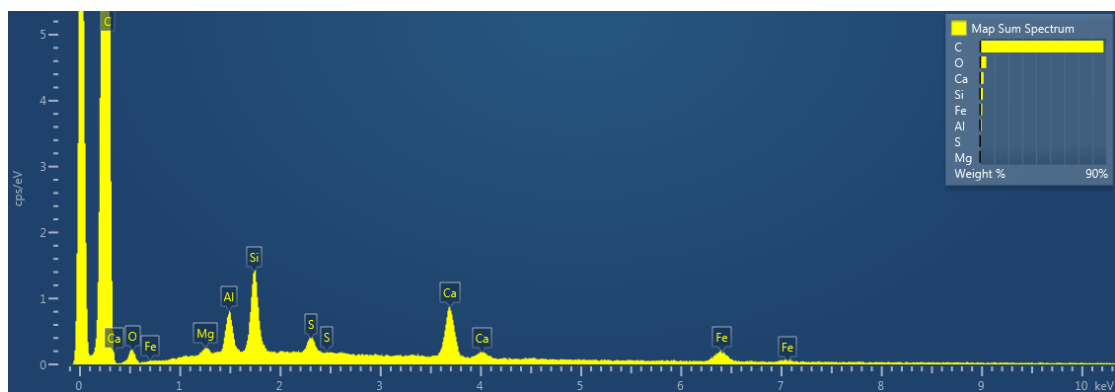
Εικόνα 33. Λήψη φωτογραφίας ενεργού άνθρακα σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων προσροφημένου με MB.



Εικόνα 34. Ανάλυση των στοιχείων της παραπάνω εικόνας



Εικόνα 35. Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης του ενεργού άνθρακα σε μορφή κυλινδρικού εκβόλου προσροφημένου με MB που δείχνουν την κατανομή των στοιχείων στην επιφάνειά του.



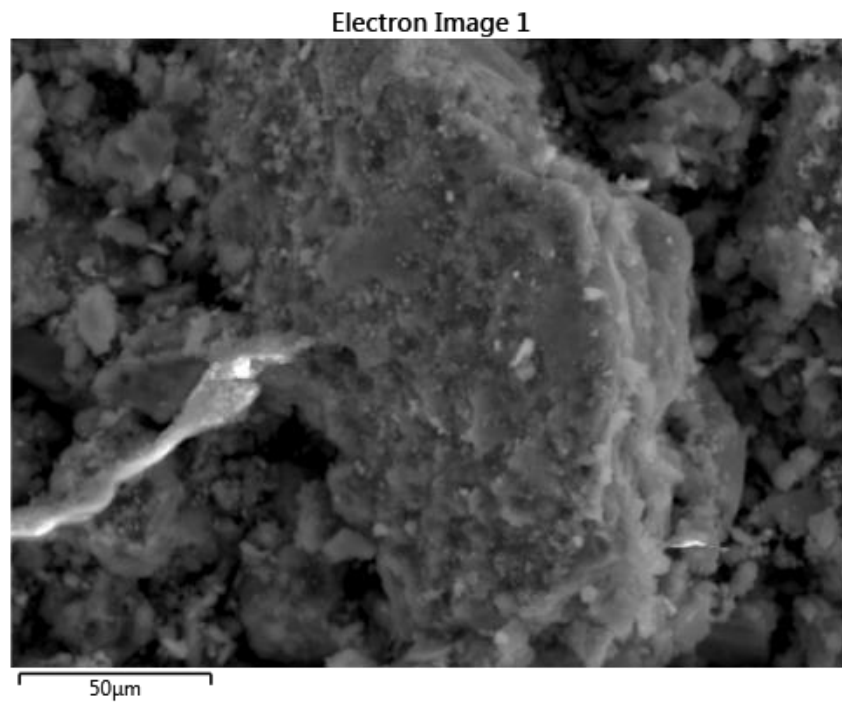
Εικόνα 36. Στοιχειακή ανάλυση EDS για τον ενεργό άνθρακα σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων προσροφημένου με MB.

Πίνακας 2. Χημικά στοιχεία σε % βάρος σύσταση του προσροφημένου MB στον ενεργό άνθρακα με μορφή κυλινδρικών εκβόλων.

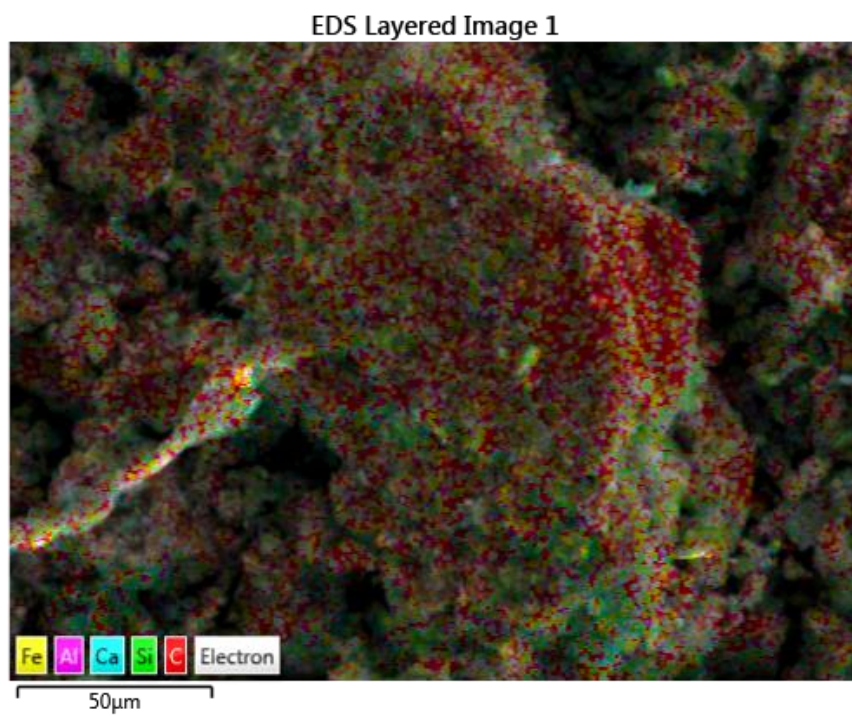
Χημικό Στοιχείο	% Βάρος
C	88.07
O	4.37
Ca	2.43
Si	1.97
Fe	1.46
Al	1.04
S	0.48
Mg	0.18
Σύνολο	100

Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τον προσροφημένο ενεργό άνθρακα με MB σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων παρατηρούμε από την Εικόνα 35 αλλά και από τον Πίνακα 2 την ύπαρξη άνθρακα C, έπειτα το οξυγόνο το οποίο εμφανίζει πιθανές λειτουργικές ομάδες στον άνθρακα (π.χ -OH, -COOH). Επιπλέον η παρουσία των στοιχείων Ca, Si, Fe, Al, Mg πιθανόν να σχετίζονται με ανόργανα υπολλείματα που παραμένουν μετά την θερμική ή την χημική επεξεργασία. Τέλος η παρουσία του θείου S μπορεί να σχετιστεί αφενός με την δημιουργία ανόργανων υπολλειμάτων που παραμένουν μετά την θερμική ή χημική επεξεργασία και αφετέρου μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη του MB διότι στην δομή του περιέχει θείο S, μπορεί να είναι και συνδυασμός των δύο.

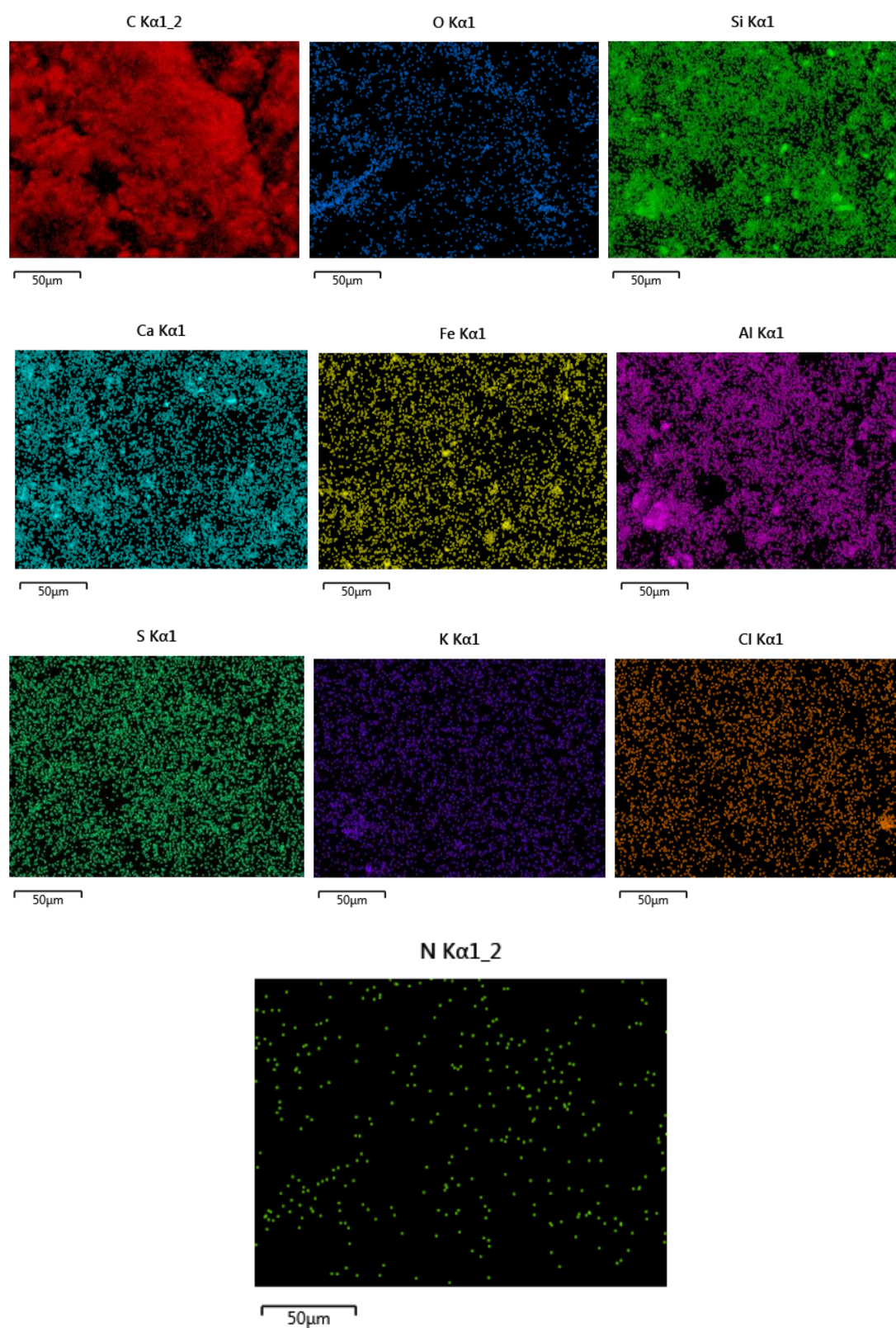
9.3.2 Σκόνη



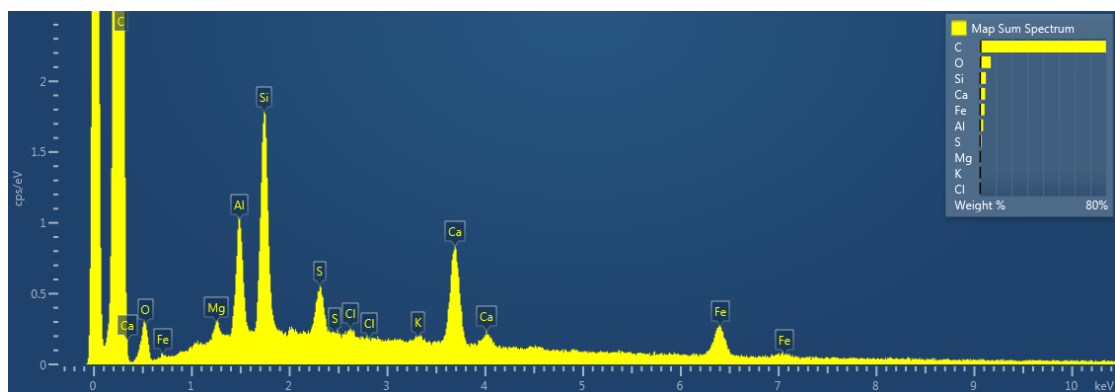
Εικόνα 37. Λήψη φωτογραφίας ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB.



Εικόνα 38. Ανάλυση στοιχείων της παραπάνω εικόνας.



Εικόνα 39. Εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης του ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB που δείχνουν την κατανομή στοιχείων στην επιφάνειά του.



Εικόνα 40. Στοιχειακή ανάλυση EDS για τον ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης προσροφημένου με MB.

Πίνακας 3. Χημικά στοιχεία σε % βάρος σύσταση του προσροφημένου MB στον ενεργό άνθρακα με μορφή σκόνης.

Χημικά Στοιχεία	% Βάρος
C	79.89
O	6.81
Si	3.67
Ca	3.17
Fe	2.80
Al	1.97
S	0.98
K	0.21
Cl	0.17
Σύνολο	100

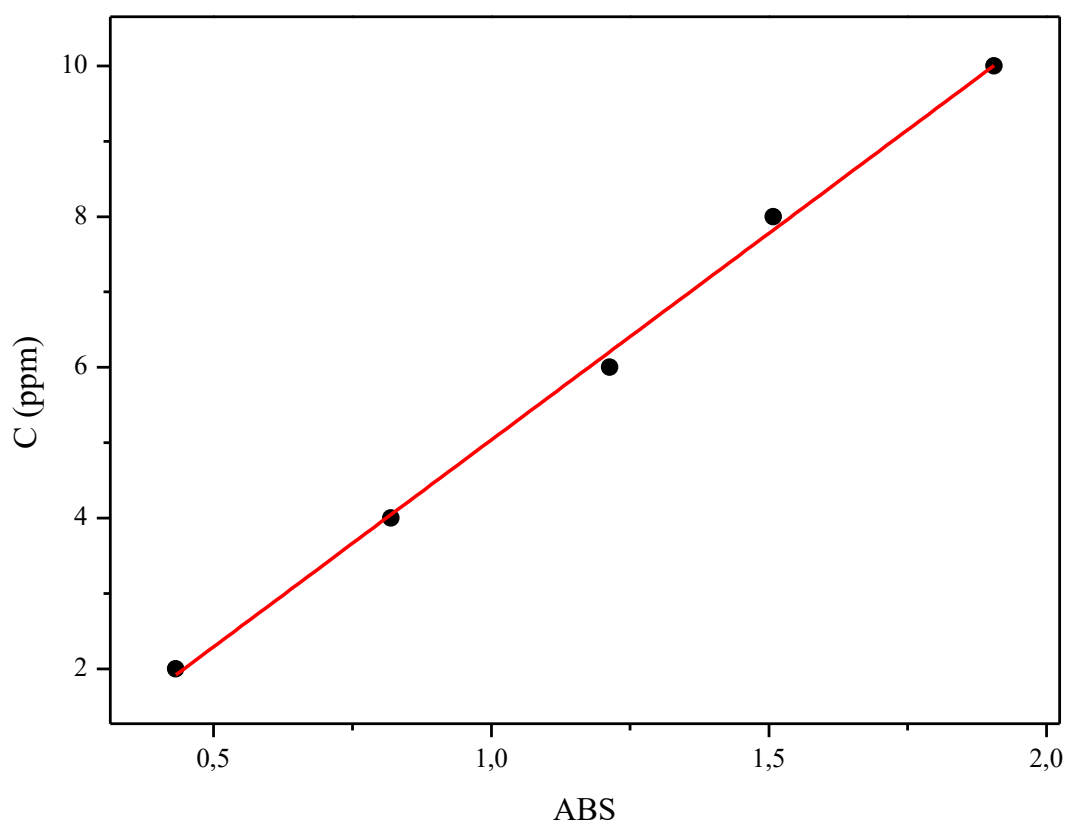
Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τον προσροφημένο με MB ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης παρατηρούμε από την Εικόνα 39 και από τον Πίνακα 3 την κυρίαρχη ύπαρξη άνθρακα C, έπειτα του οξυγόνου το οποίο οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες που εμφανίζει ο ενεργός άνθρακας (π.χ -OH, -COOH), στη συνέχεια τα στοιχεία Si, Ca, Fe, Al, K σχετίζονται με ανόργανα υπολλείματα που προκύπτουν κατά την θερμική ή χημική επεξεργασία. Η παρουσία του θείου S μπορεί να σχετιστεί αφενός με την δημιουργία ανόργανων υπολλειμάτων που παραμένουν μετά την θερμική ή χημική επεξεργασία και αφετέρου μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη του MB διότι στην δομή του περιέχει θείο S, μπορεί να είναι και συνδυασμός των δύο. Τέλος το χλώριο Cl μας διαβεβαιώνει ξεκάθαρα την ύπαρξη του MB.

9.4 Κινητικές

Αρχικά δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης από τις συγκεντρώσεις και τις απορροφήσεις στα 664 nm. Αυτή την χρησιμοποιήσαμε και στα τρία πειράματα που διεξήχθησαν ώστε να μετατρέπονται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων σε συγκεντρώσεις.

Πίνακας 4. Συγκέντρωση σε ppm διαλυμάτων MB και απορρόφησή τους στα 664 nm για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

C (ppm)	ABS στα 664 nm
10	1.905876994
8	1.508278251
6	1.213446259
4	0.8192327619
2	0.4316673875



Εικόνα 41. Πειραματική Καμπύλη Βαθμονόμησης

Οι παραπάνω τιμές του Πίνακα συνέβαλλαν ώστε να δημιουργηθεί η καμπύλη βαθμονόμησης. Παρατηρούμε ότι είναι γραμμικής μορφής $y=ax + \beta$ και η εξίσωσή της είναι:

$$\text{ppm} = 5.48701 \cdot \text{ABS} - 0.45108 \quad (30)$$

Όπου

- Η κλίση $\alpha = 5.48701$
- Η αποτέμνουσα $\beta = -0.45108$
- $R^2 = 0.997$

Παρακάτω δίνονται και τα τρία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τις μάζες του AC που χρησιμοποιήθηκε στο καθένα καθώς και την ογκομετρική παροχή του MB. Όπως βλέπουμε τους Πίνακες παρατηρούμε την συγκέντρωση στην αρχή να μηδενίζεται πέραν του $t=0 \text{ min}$ αυτό συμβαίνει διότι με τον υπολογισμό της από την κλίση της ευθείας βγαίνει αρνητική και επομένως την μηδενίζουμε αυθαίρετα εμείς διότι όπως ξέρουμε δεν υπάρχει αρνητική συγκέντρωση.

Πείραμα Πρώτο

AC=10.0674 g Κυλινδρικά Έκβολα

L=3.8 cm ύψος κλίνης

D = 2.5 cm διάμετρος κλίνης

C₀ = 10.5225 ppm

Μετρήθηκαν οι παρακάτω χρόνοι σε 50 ml μιας κωνικής φιάλης.

- t₁ = 54 s
- t₂ = 52 s
- t₃ = 51.3 s
- t₄ = 52.2 s
- t₅ = 53 s

Άρα ο μέσος χρόνος είναι $\bar{t} = 52.5$ s και η μέση ογκομετρική παροχή είναι $\dot{V} = \frac{V}{\bar{t}} = 50/52.5 = 0.952$ ml/s

Πίνακας 5. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος MB

t (min)	Απορρόφηση (ABS)	C(t) (ppm)
0	0	0
3	0.0071	0
6	1.3125	6.7506
9	1.5784	8.2096
12	1.6703	8.7139
15	1.7119	8.9421
18	1.7546	9.1764
21	1.74348	9.1154
25	1.73134	9.0488
28	1.76806	9.2503
31	1.8168	9.51773

Πείραμα Δεύτερο

AC = 3.0194 g σκόνη

D = 2.5 cm διάμετρος κλίνης

C₀ = 10.4843 ppm

Μετρήθηκαν οι παρακάτω χρόνοι σε 50 ml κωνικής φιάλης

- t₁ = 52.61 s
- t₂ = 51.78 s
- t₃ = 52.3 s

Άρα ο μέσος χρόνος είναι $\bar{t} = 52.23$ s και η μέση ογκομετρική παροχή είναι $\dot{V} = \frac{V}{\bar{t}} = 50/52.23 = 0.957$ ml/s

Πίνακας 6. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος MB

t (min)	Απορρόφηση (ABS)	C(t) (ppm)
0	0	0
3	0.0039	0
6	0.0052	0
9	0.01716	0
12	0.1558	0.4038
15	0.2871	1.1242
18	0.3927	1.7037
21	0.4473	2.0033
24	0.5126	2.3616
27	0.6128	2.9114
30	0.78583	3.8608
33	0.8000	3.9385

Πείραμα Τρίτο

AC = 1.0208 g σκόνη

D = 2.5 cm διάμετρος κλίνης

C₀ = 10.2336

Μετρήθηκαν οι παρακάτω χρόνοι σε 50 ml κωνικής φιάλης

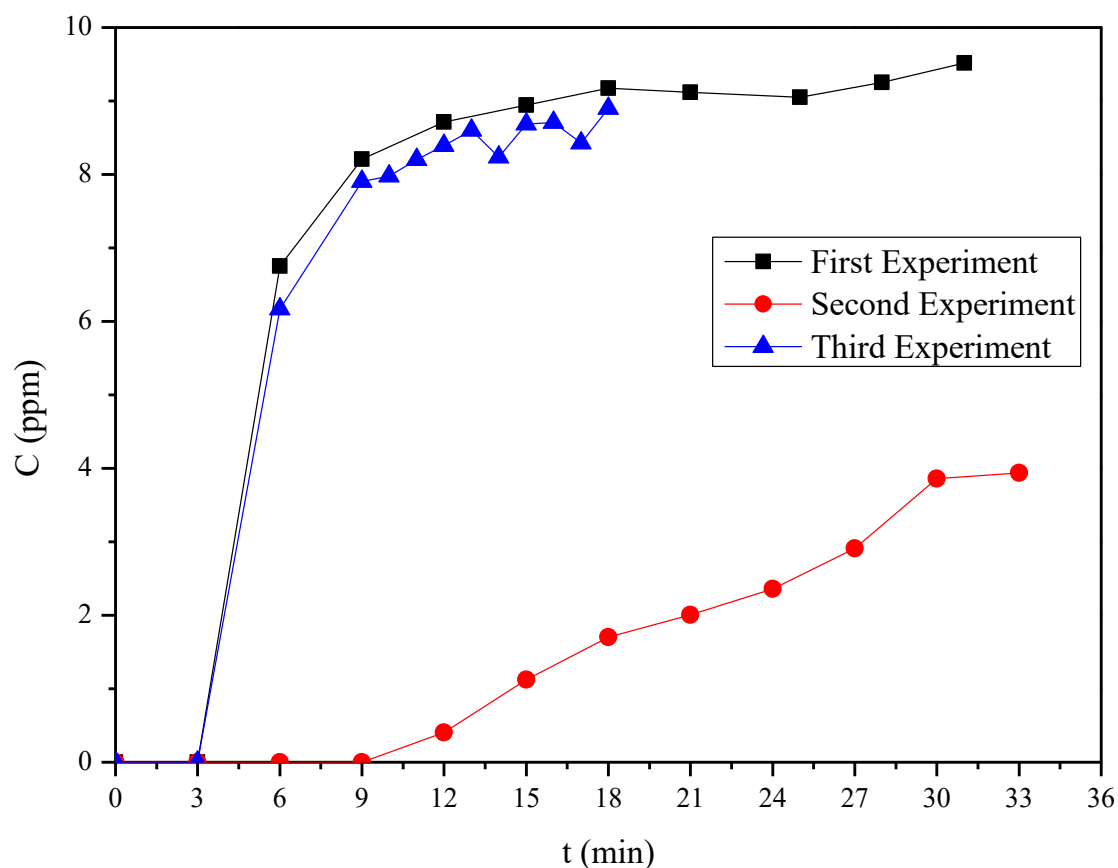
- t₁ = 54.72 s
- t₂ = 54.41 s
- t₃ = 54.66 s

Άρα ο μέσος χρόνος είναι $\bar{t} = 54.59$ s και η μέση ογκομετρική παροχή είναι $\dot{V} = \frac{V}{\bar{t}} = 50/54.59 = 0.916$ ml/s

Πίνακας 7. Εργαστηριακές τιμές απορρόφησης και συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος MB

t (min)	Απορρόφηση (ABS)	C(t) (ppm)
0	0	0
3	0.0294	0
6	1.2062	6.1674
9	1.5231	7.9062
10	1.5356	7.9769
11	1.5767	8.2005
12	1.6117	8.3924
13	1.6497	8.6007
14	1.5828	8.2335
15	1.6653	8.6862
16	1.6689	8.7067
17	1.6180	8.4269
18	1.7037	8.8980

Παίρνοντας τα πειραματικά δεδομένα της συγκέντρωσης-χρόνου από τους Πίνακες σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα για τα τρία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 42. Γραφικές αναπαραστάσεις συγκέντρωσης-χρόνου του Πρώτου, Δεύτερου, Τρίτου πειράματος.

Στην Εικ.42 παρατηρείται ότι στο Πρώτο πείραμα υπάρχει απότομη αύξηση της συγκέντρωσης στα 8.5 ppm στα 9 min και στη συνέχεια υπάρχει μια σταθεροποίηση γύρω στα 9 ppm με μικρές διακυμάνσεις. Στο Δεύτερο πείραμα παρατηρείται μια πολύ αργή και σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης σε όλη την διάρκεια του πειράματος φτάνοντας η συγκέντρωση τελικά περίπου τα 4 ppm. Στο Τρίτο πείραμα παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση παρόμοια με το πρώτο πείραμα φτάνοντας τα 8.5 ppm στα 12 min και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Επίσης αξίζει να τονιστεί ότι το διάγραμμα του πρώτου πειράματος στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας σε μορφή κυλινδρικών εκβόλων είναι πιο πάνω από τα άλλα δύο στα οποία χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης.

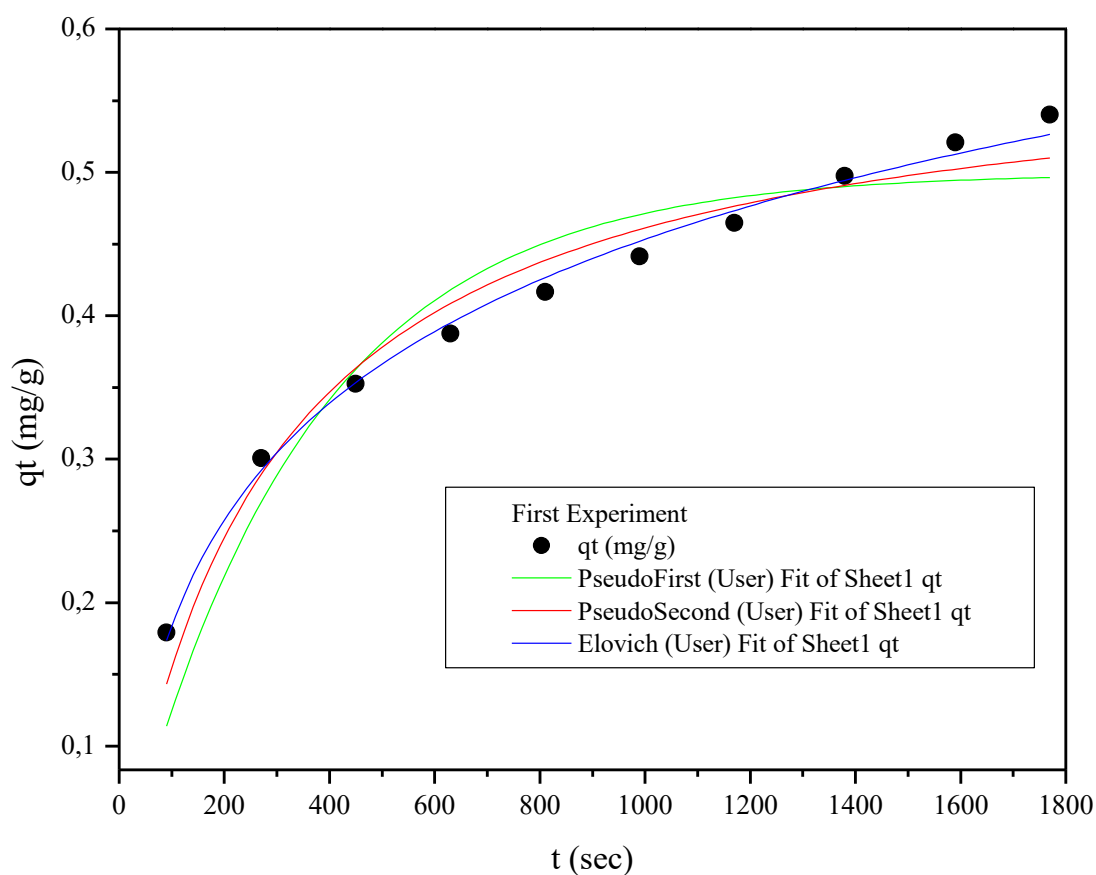
Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{(C_0 - C_t)\dot{V}}{m_{AC}} \quad (31)$$

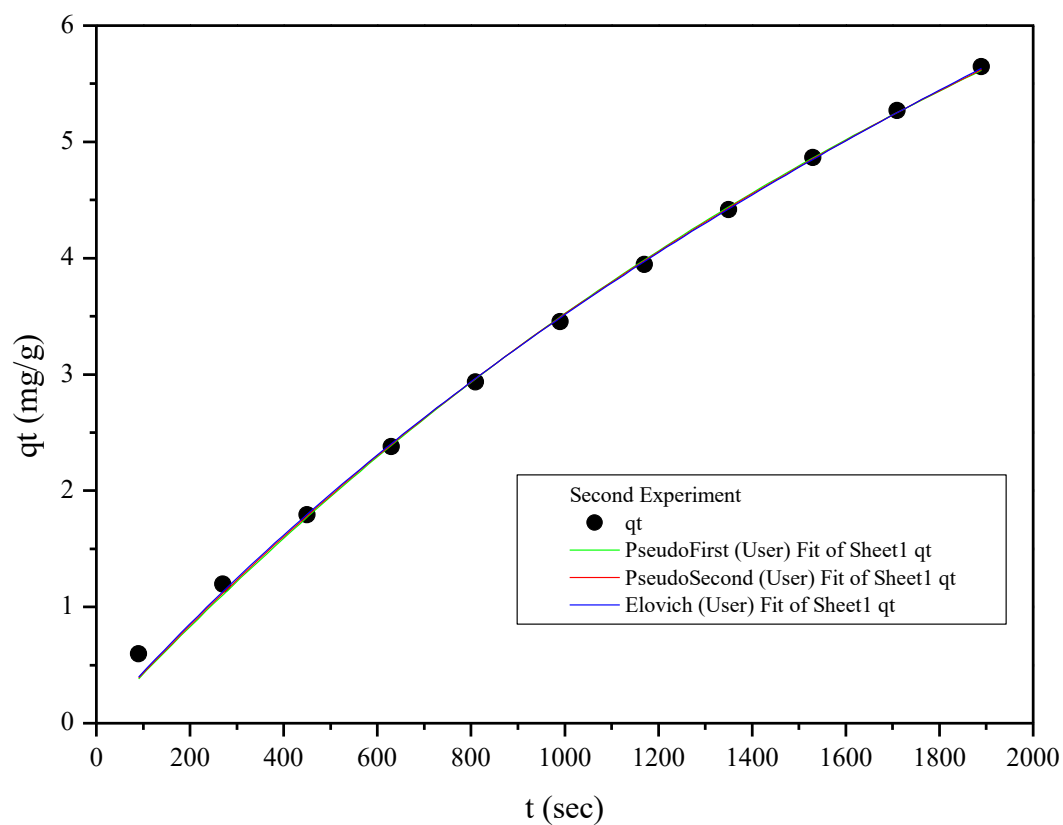
Όπου:

- C_0 (mg/ml) είναι αρχική συγκέντρωση του MB στο δοχείο πριν ξεκινήσει το κάθε πείραμα.
- C_t (mg/ml) είναι η συγκέντρωση στην έξοδο του νεροχύτη.
- $\dot{V}$ είναι η ογκομετρική παροχή (ml/s).
- m_{AC} είναι η μάζα του ενεργού άνθρακα που φορτώνεται στον αντιδραστήρα.
- dq/dt (mg/(g $\cdot$ s))

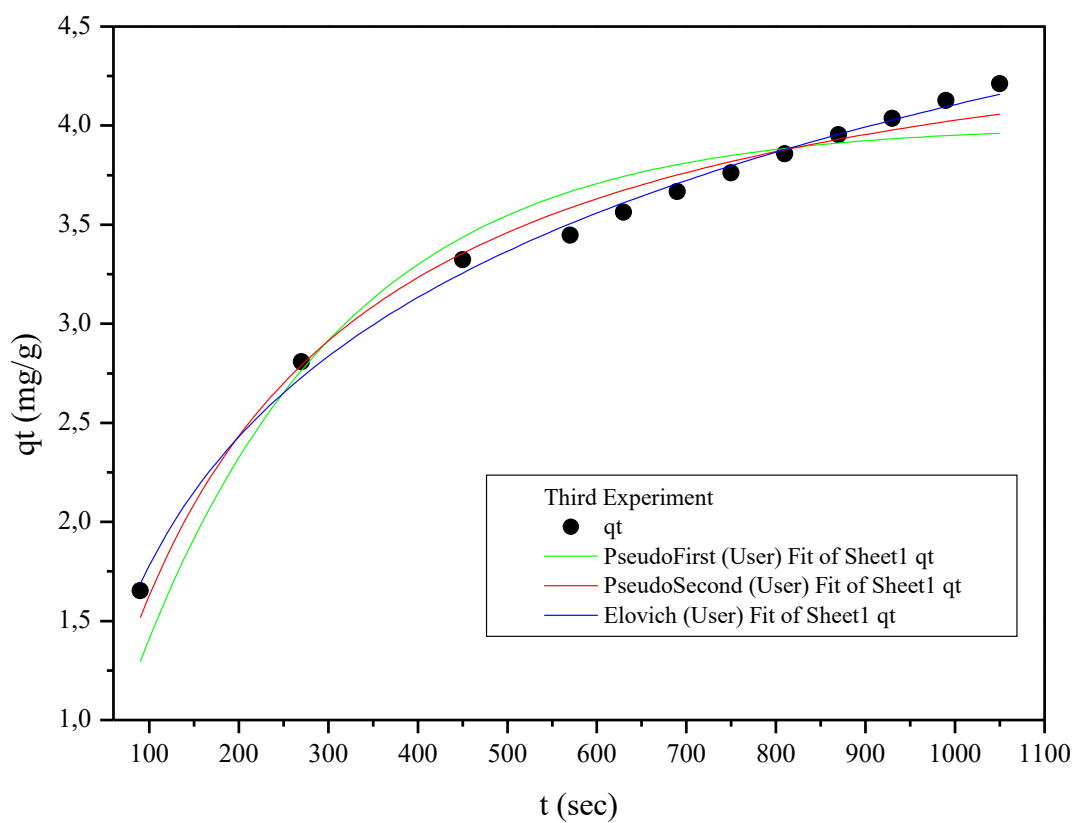
Εφόσον ληφθεί το dq/dt και μετατρέποντας τα λεπτά σε δευτερόλεπτα του καθενός από τα τρία πειράματα στη συνέχεια πραγματοποιείται γραφική ολοκλήρωση ακολουθώντας τον κανόνα του τραπεζίου και προσθέτοντας το κάθε τμήμα προκύπτει το τελικό q_t (mg_{MB}/g_{AC}) για κάθε τιμή του χρόνου (sec). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην γραφική ολοκλήρωση ο χρόνος που κατανέμεται σε κάθε τραπέζιο είναι στην μέση του τραπεζίου δηλαδή $(a_0+a_1)/2$.



Εικόνα 43. Γραφικές αναπαραστάσεις Πρώτου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.



Εικόνα 44. Γραφικές αναπαραστάσεις Δεύτερου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.



Εικόνα 45. Γραφικές αναπαραστάσεις Τρίτου πειράματος απεικονίζοντας τις ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης καμπύλες καθώς και την Elovich.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα κινητικών k της ψευδοπρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης των διαγραμμάτων με την ακρίβεια αναπαράστασης τους R_1^2 και R_2^2 αντίστοιχα και της ποσότητας σε mg του προσροφημένου ανά γραμμάριο AC στην ισορροπία (q_{e2}) της ψευδοδεύτερης τάξης καθώς και οι σταθερές α_{el} , β_{el} με την ακρίβεια R_{el}^2 της εξίσωσης Elovich.

Πείραμα	k_1 (s^{-1})	k_2 g/(mg*s)	R_1^2	R_2^2	q_{e2} (mg/g)	R_{el}^2	α_{el} mg/(g*s)	β_{el} (g/mg)
Πρώτο	0.003	0.006	0.885	0.956	0.591	0.993	0.004	7.615
Δεύτερο	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.998	0.998	17.162	0.998	0.004	0.140
Τρίτο	0.004	0.001	0.929	0.980	4.815	0.995	0.044	0.904

Αναπαριστώντας τα πειραματικά δεδομένα q_t για κάθε πείραμα κάνοντας fitting τις τιμές τους με τα μοντέλα ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης και Elovich, σχεδιάστηκαν τρεις Εικόνες όπως φαίνεται παραπάνω και συντάχθηκε ο Πίν. 8.

Για το Πρώτο Πείραμα από τον Πίν. 8 παρατηρείται μικρό R_1^2 (0.885) επομένως υπάρχει μικρή ακρίβεια για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης άρα δεν δύναται να ληφθεί υπόψιν η σταθερά ταχύτητας k_1 . Παρατηρώντας το R_2^2 (0.956) καταλαβαίνουμε ότι έχει πολύ καλύτερη ακρίβεια σε σχέση με το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Άρα αυτό σημαίνει ότι έχουμε ψευδοδεύτερης τάξης κινητική με σταθερά ταχύτητας $k_2=0.006$ g/(mg*s) και με κυρίαρχο μηχανισμό αυτόν του συνδυασμού φυσιορόφησης-χημειορόφησης και το q_e σχετικά χαμηλό. Επιπλέον πολύ καλή ακρίβεια εμφανίζεται στο μοντέλο Elovich ($R_{el}^2 = 0.993$) έτσι καταλαβαίνουμε ότι υπάρχει σίγουρα χημειορόφηση με την επιφάνεια προσρόφησης να είναι ετερογενής.

Στο Δεύτερο Πείραμα (Εικ.44) παρατηρούμε μια πάρα πολύ μεγάλη ακρίβεια για το ψευδοπρώτης, το ψευδοδεύτερης τάξης μοντέλο και στο μοντέλο Elovich. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι μπορεί να υπάρχει φυσιορόφηση και χημειορόφηση ταυτόχρονα. Οι τρεις καμπύλες ταυτίζονται γιατί το πείραμα δεν πρόλαβε να εξελιχθεί ώστε να φτάσει στην ισορροπία για αυτό τον λόγο παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη σταθερά ισορροπίας $q_e \approx 17$ mg/g.

Στο Τρίτο Πείραμα (Εικ.45) παρατηρείται μια αρκετά καλή ακρίβεια για το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης ($R_1^2=0.929$) ωστόσο δεν μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει φυσιορόφηση γιατί υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια από την κινητική ψευδοδεύτερης τάξης με $R_2^2=0.980$. Άρα εφόσον επικρατεί το ψευδοδεύτερης τάξης μοντέλο είναι εμφανής ο συνδυασμός φυσιορόφησης-χημειορόφησης με την ποσότητα στην ισορροπία ($q_e=4.815$ mg/g) να εμφανίζει μια αρκετά ικανοποιητική τιμή. Το μοντέλο του Elovich το οποίο περιγράφει με ακρίβεια την ετερογενή χημειορόφηση

($R^2_{el}=0.995$). Τέλος όσον αφορά την σταθερά ταχύτητας $k_2=0.001 \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{s})$ είναι σχετικά μικρή υποδεικνύοντας έναν μέτριο ρυθμό προρρόφησης.

Λαμβάνοντας υπόψιν την πυκνότητα κλίνης d για τους κυλίνδρους και την σκόνη αντίστοιχα που είναι:

- Για τους κυλίνδρους $d_{cyl}=0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$
- Για την σκόνη $d_{powder}=0.425 \text{ g}/\text{cm}^3$

Στο Πρώτο πείραμα που ο αντιδραστήρας ήταν φορτωμένος με κυλίνδρους για πυκνότητα κλίνης παίρνουμε το d_{cyl} , ενώ στο Δεύτερο και Τρίτο πείραμα όπου ο αντιδραστήρας ήταν φορτωμένος με σκόνη παίρνουμε για πυκνότητα κλίνης το d_{powder} . Έτσι υπολογίστηκε ο όγκος του αντιδραστήρα προσρόφησης V_R από τον παρακάτω τύπο της πυκνότητας για κάθε αντιδραστήρα:

$$V_R = \frac{m_{AC}}{d} \quad (32)$$

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο χρόνος-χώρου αντιδραστήρα ή αλλιώς μέσος χρόνος παραμονής (sec) στον αντιδραστήρα από τον τύπο:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (33)$$

Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας (Capacity) του αντιδραστήρα παίρνουμε τον τύπο:

$$\text{Capacity} = \frac{q_e}{\tau} \quad (34)$$

Όπου q_e χρησιμοποιούμε στο καθένα πείραμα αυτό της ψευδοδευτέρας τάξης από τον Πίν. 8 και έτσι προκύπτει ο Πίν. 9.

Πίνακας 9. Τελικά αποτελέσματα όγκου αντιδραστήρα, μέσου χρόνου παραμονής και χωρητικότητας σε κάθε πείραμα.

Πείραμα	m_{AC} (g)	$\dot{V}$ (ml/s)	V_R (cm ³)	τ (s)	Capacity (mg _{MB} /g _{AC} *s)
Πρώτο	10.0674	0.952	16.779	17.625	0.033
Δεύτερο	3.0194	0.957	7.104	7.423	2.312
Τρίτο	1.0208	0.916	2.402	2.622	1.836

Στον Πίν. 9 έχουμε τις μάζες του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για το Πρώτο, Δεύτερο, Τρίτο πείραμα καθώς και την μέση ογκομετρική παροχή που μετρήθηκε στο Πειραματικό Μέρος. Παρατηρούμε ότι τα κυλινδρικά έκβολα (Πρώτο πείραμα) εμφανίζουν μεγαλύτερο όγκο κλίνης V_R . Στο Δεύτερο και Τρίτο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε σκόνη AC παρατηρούμε και από τον τύπο της πυκνότητας ότι η μάζα είναι ανάλογη του όγκου της κλίνης για αυτό και το Τρίτο πείραμα εμφανίζει λιγότερο όγκο. Επιπλέον παρατηρείται ότι ο μέσος χρόνος παραμονής τ είναι μεγαλύτερος στο Πρώτο πείραμα από ότι στα άλλα δύο και μάλιστα με διαφορά. Μεγάλος χρόνος παραμονής σημαίνει ότι το MB παραμένει στην κλίνη για 17 περίπου δευτερόλεπτα έως ότου εξέλθει από αυτή από αυτή και εισέλθει το νέο. Όσον αφορά την χωρητικότητα (capacity) το Δεύτερο έχει μεγαλύτερη και είναι λογικό γιατί όπως έχει λεχθεί δεν έχει φτάσει σε ισορροπία οπότε έχει μεγαλύτερη δυναμικότητα για να προσροφήσει και άλλο MB αν ίσως παίρναμε και άλλα δείγματα και περιμέναμε περισσότερο χρόνο η τιμή της χωρητικότητας του πειράματος 2 πλησίαζε αυτή του Τρίτου πειράματος.

10. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε εμπορικός ενεργός άνθρακας σε δύο μορφές (κυλινδρικά έκβολα και σκόνη) ο οποίος παρασκευάστηκε από φλοιό καρύδας με σκοπό να απομακρύνει την αζωχρωστική Μπλε του Μεθυλενίου (MB). Αρχικά κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης η οποία βασίστηκε σε μετρήσεις διάφορων συγκεντρώσεων διαλύματος MB (10, 8, 6, 4, 2) ppm σημειώνοντας την απορρόφησή τους στα 664 nm. Στη συνέχεια και χρησιμοποιήθηκε η διάταξη τύπου στήλης προσρόφησης όπου πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα στο Πρώτο Πείραμα φορτώθηκε ενεργός άνθρακας σε κυλινδρική μορφή ενώ στα άλλα δύο ο ενεργός άνθρακας που φορτώθηκε στον αντιδραστήρα ήταν σε μορφή σκόνης και κατόπιν μετρούνταν η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του MB στο UV. Έπειτα σχηματίστηκαν τα διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου (C-t) για κάθε πείραμα και στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική τους κατασκευάζοντας τα διαγράμματα (q_t -t).

Στο Πρώτο Πείραμα επικράτησε η κινητική της ψευδοδεύτερης τάξης με $k_2=0.006 \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{s})$ και με σταθερά στην ισορροπία $q_e = 0.591 \text{ mg/g}$ επιπλέον το μοντέλο του Elovich έδειξε πολύ μεγάλη ακρίβεια ως προς το fitting πάνω στα πειραματικά δεδομένα με αυτό να σημαίνει ότι υπάρχει χημειορρόφηση και μάλιστα ετερογενή. Επίσης όπως φαίνεται από τον Πιν.9 η χωρητικότητα (capacity) του πειράματος είναι μικρή αυτό σημαίνει ότι δεν έχει μεγάλη δυναμικότητα ο ενεργός άνθρακας να προσροφήσει την χρωστική.

Το Δεύτερο Πείραμα έδειξε την ταύτιση όλων των μοντέλων πάνω στα πειραματικά δεδομένα με αυτό να σημαίνει ότι πρόκειται για ένα πείραμα το οποίο θα έπρεπε να το αφήσουμε να εξελιχθεί χρονικά και άλλο ώστε να φτάσει σε ισορροπία αυτό το καταλαβαίνουμε από την μεγάλη ποσότητα $q_e=17.162 \text{ mg/g}$ που λήφθηκε και επιπλέον το καταλαβαίνουμε και από την μεγάλη χωρητικότητα $2.312 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{s})$ που έχει σε σχέση με τα άλλα δύο πειράματα από τον Πιν.9. Η μεγάλη χωρητικότητα σημαίνει ότι ο ενεργός άνθρακας έχει μεγάλη δυναμικότητα ώστε να προσροφήσει και άλλη ποσότητα MB. Επομένως δεν μπορούμε να πούμε με ακρίβεια εάν υπάρχει φυσιορρόφηση ή χημειορρόφηση.

Στο Τρίτο Πείραμα επικρατεί το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης και του Elovich με μεγάλες ακρίβειες άρα πρόκειται για χημειορρόφηση και μάλιστα ετερογενή (διότι κυριαρχεί το μοντέλο Elovich). Επιπλέον από τον Πιν.9 παρατηρείται ότι η χωρητικότητά του είναι αρκετά μικρότερη από το Δεύτερο Πείραμα δηλαδή εμφανίζει χαμηλή δυναμικότητα διότι τείνει προς την κατάσταση ισορροπίας.

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για τα Πειράματα 1 και 3 πρόκειται για ετερογενή χημειορόφηση δηλαδή σχηματίζονται ισχυροί δεσμοί (ομοιοπολικοί ή ιοντικοί) προσρόφησης του MB στον ενεργό άνθρακα, όμως στο Πείραμα 2 δεν μπορούμε να καταλάβουμε τι είδους προσρόφησης και κινητικής υπάρχει γιατί δεν εξελιχθεί χρονικά το Πείραμα ώστε να φτάσει στην ισορροπία.

Όσον αφορά τις τεχνικές χαρακτηρισμού του ενεργού άνθρακα και πιο συγκεκριμένα την φασματοσκοπία FT-IR καταλήξαμε ότι δεν μπορούμε να ανιχνεύσουμε το MB και έτσι χρειάστηκαν περαιτέρω τεχνικές χαρακτηρισμού όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) όπου αυτή η τεχνική βοήθησε στον εντοπισμό του χλωρίου (Cl) καθώς και του θείου (S) τα οποία εξηγούν την παρουσία του MB. Στη συνέχεια από την ποροσιμετρία προέκυψε ότι τα κυλινδρικά έμβολα εμφανίζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από ότι η σκόνη (Πιν.1) αυτό συμβαίνει χάρη στην δευτερογενή δομή λόγω συμπίεσης που εμφανίζουν σε αντίθεση με την σκόνη.

Τέλος αν ήταν να επιλέξουμε ανάμεσα στα κυλινδρικά έμβολα και την σκόνη για την απομάκρυνση του MB από μια βιομηχανία χρωμάτων θα επιλέγαμε την σκόνη γιατί εμφανίζει σχεδόν 8 φορές μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης MB στην ισορροπία q_e (4.815 mg/g) από ότι τα κυλινδρικά έμβολα ($q_e=0.591$ mg/g) , παρόλο που τα κυλινδρικά έμβολα εμφάνισαν μεγαλύτερη ταχύτητα και υψηλότερο πορώδες. Όμως δεν θα τοποθετούσαμε την σκόνη μόνη της φορτωμένη στον αντιδραστήρα αλλά αναμιγμένη με κάποιο αδρανές υλικό (π.χ άμμος, υαλοβάμβακας) ή ακόμα και με κάποιο πορώδες υλικό (π.χ ζεόλιθο) ώστε να μην δημιουργούν μεταξύ τους τα σωματίδια της σκόνης blocks δηλαδή μια πάστα όπου δεν καταφέρνει να περάσει ανάμεσά τους το υδατικό διάλυμα MB.

11. Βιβλιογραφίες

1. Danish, M. and T. Ahmad, *A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **87**: p. 1-21.
2. Rath, B., et al., *Recent research progress on modified activated carbon from biomass for the treatment of wastewater: A critical review*. Environmental Quality Management, 2023. **33**.
3. Demura, T. and Z.-H. Ye, *Regulation of plant biomass production*. Current Opinion in Plant Biology, 2010. **13**(3): p. 298-303.
4. Parmar, K., *Biomass- An Overview on Composition Characteristics and Properties*. IRA-International Journal of Applied Sciences (ISSN 2455-4499), 2017. **7**: p. 42.
5. *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. 2013, IntechOpen: Rijeka.
6. Knupfer, M., *Electronic properties of carbon nanostructures*. Surface Science Reports, 2001. **42**(1): p. 1-74.
7. B, A. *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μαγνητικών Κβαντικών Τελειών Άθρακα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές*.
8. P.N, S., et al., *Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market*. 2018. p. 341-384.
9. Falcao, E. and F. Wudl, *Carbon allotropes: Beyond graphite and diamond*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007. **82**: p. 524-531.
10. Hirsch, A., *The era of carbon allotropes*. Nature Materials, 2010. **9**(11): p. 868-871.
11. Rezaie, M. and M. Hosseini, *Chapter 13 - Carbon nanomaterial-based sensors for wearable health and environmental monitoring*, in *Carbon Nanomaterials-Based Sensors*, J.G. Manjunatha and C.M. Hussain, Editors. 2022, Elsevier. p. 247-258.
12. Ioannidou, O. and A. Zabaniotou, *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(9): p. 1966-2005.
13. Mohamad Nor, N., et al., *Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 658-666.
14. El Gamal, M., et al., *Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review*. Separation and Purification Technology, 2018. **197**: p. 345-359.
15. Ilnicka, A., et al., *Manufacture of activated carbons using Egyptian wood resources and its application in oligothiophene dye adsorption*. Arabian Journal of Chemistry, 2020. **13**(5): p. 5284-5291.

16. Shafi, S., S. Zafar, and T. Rasheed, *Analytical Applications of Activated Carbon*, in *Activated Carbon: Progress and Applications*, C. Verma and M.A. Quraishi, Editors. 2023, The Royal Society of Chemistry. p. 0.
17. Chew, T., et al., *A Review of Bio-Based Activated Carbon Properties Produced from Different Activating Chemicals during Chemicals Activation Process on Biomass and Its Potential for Malaysia*. Materials, 2023. **16**: p. 7365.
18. Jabal, S., Y. Been Seok, and F.h. Wee, *The potential of coconut shell powder (CSP) and coconut shell activated carbon (CSAC) composites as electromagnetic interference (EMI) absorbing material*. Malaysian Journal of Analytical Science, 2016. **20**: p. 444-451.
19. Allen, S., L. Whitten, and G. McKay, *The Production and Characterisation of Activated Carbons: A Review*. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 2008. **6**: p. 231-261.
20. Luka, Y., B. Highina, and A. Zubairu, *The Promising Precursors for Development of Activated Carbon: Agricultural Waste Materials -A Review*. International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering, 2018. **4**.
21. Bhatnagar, A., et al., *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications*. Chemical Engineering Journal, 2013. **219**: p. 499-511.
22. Bubanale, S. and M. Shivashankar, *History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon*. International Journal of Engineering Research and, 2017. **V6**.
23. Bedia, J., et al., *Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃*. C, 2020. **6**.
24. MacDermid-Watts, K., R. Pradhan, and A. Dutta, *Catalytic Hydrothermal Carbonization Treatment of Biomass for Enhanced Activated Carbon: A Review*. Waste and Biomass Valorization, 2021. **12**.
25. Gao, Y., et al., *Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review*. Science of The Total Environment, 2020. **746**: p. 141094.
26. Serafin, J. and B. Dziejarski, *Activated carbons—preparation, characterization and their application in CO₂ capture: A review*. Environmental Science and Pollution Research, 2023. **31**.
27. Ph.D, et al., *Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review*. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 2020. **27**: p. 208-238.
28. Hayashi, J.i., et al., *Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation*. Carbon, 2000. **38**(13): p. 1873-1878.

29. Yahya, M.A., Z. Al-Qodah, and C.W.Z. Ngah, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **46**: p. 218-235.
30. Açıkyıldız, M., A. Gürses, and S. Karaca, *Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **198**: p. 45-49.
31. González-García, P., *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 1393-1414.
32. Suhas, P.J.M. Carrott, and M.M.L. Ribeiro Carrott, *Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review*. Bioresource Technology, 2007. **98**(12): p. 2301-2312.
33. Times, T. *What is Activated Carbon or Activated Charcoal*. 2020.
34. Dias, J., et al., *Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-phase Treatment: A Review*. Journal of environmental management, 2008. **85**: p. 833-46.
35. Pet, I., et al., *Review: Recent Developments in the Implementation of Activated Carbon as Heavy Metal Removal Management*. Water Conservation Science and Engineering, 2024. **9**.
36. Wong, S., et al., *Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review*. Journal of Cleaner Production, 2018. **175**: p. 361-375.
37. Subramanian Senthilkannan Muthu, A.K., *Dye Biodegradation, Mechanisms and Techniques*. 2022, Singapore: Springer.
38. Sharma, J., S. Sharma, and V. Soni, *Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review*. Regional Studies in Marine Science, 2021. **45**: p. 101802.
39. Said, B., S. Harfi, and A. Elharfi, *Classifications, properties and applications of textile dyes: A review*. 2017.
40. Ventura-Camargo, B., *Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review*. Textiles and Light Industrial Science and Technology, 2013. **2**.
41. Lomax, S. and T. Learner, *A Review of the Classes, Structures, and Methods of Analysis of Synthetic Organic Pigments*. Journal of the American Institute for Conservation, 2006. **45**: p. 107-125.
42. Corespondenþă, A., A. Miculescu, and L. Wiklund, *Methylene blue, an old drug with new indications?* J Rom Anest Terap Int, 2010. **171**: p. 35-41.
43. Khan, I., et al., *Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation*. 2022.

44. Bafana, A., S.S. Devi, and T. Chakrabarti, *Azo dyes: past, present and the future*. Environmental Reviews, 2011. **19**(NA): p. 350-371.
45. Rawat, D., V. Mishra, and R.S. Sharma, *Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes*. Chemosphere, 2016. **155**: p. 591-605.
46. Gottlieb, A., et al., *The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation*. Journal of Biotechnology, 2003. **101**(1): p. 49-56.
47. Bafana, A., S.d. Sivanesan, and T. Chakrabarti, *Azo dyes: past, present and the future*. Environmental Reviews, 2011. **19**: p. 350-371.
48. Agarwal, S.K., et al., *Antifungal activity of anthraquinone derivatives from Rheum emodi*. Journal of Ethnopharmacology, 2000. **72**(1): p. 43-46.
49. Reyes, K.R.E., et al., *Biodegradation of anthraquinone dyes: Interactive assessment upon biodecolorization, biosorption and biotoxicity using dual-chamber microbial fuel cells (MFCs)*. Process Biochemistry, 2021. **101**: p. 111-127.
50. Loera-Serna, S., et al., *Composites of Anthraquinone Dyes@HKUST-I with Tunable Microstructuring: Experimental and Theoretical Interaction Studies*. Chemistry - A European Journal, 2019. **25**.
51. Kobayashi, N., *Phthalocyanines*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999. **4**(4): p. 345-353.
52. Kurt, Ö., et al., *Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing naphthoxy groups*. Dyes and Pigments, 2017. **137**: p. 236-243.
53. Hamad, O., R. Kareem, and P. Khdir, *Recent Developments in Synthesize, Properties, Characterization, and Application of Phthalocyanine and Metal Phthalocyanine*. 2024.
54. Hanack, M., *Glycosylated Metal Phthalocyanines*. Molecules, 2015. **20**: p. 20173-20185.
55. Dąbrowski, A., *Adsorption — from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **93**(1): p. 135-224.
56. Tan, K.B., et al., *Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms*. Separation and Purification Technology, 2015. **150**: p. 229-242.
57. Králik, M., *Adsorption, chemisorption, and catalysis*. Chemical Papers, 2014. **68**.
58. Karimi, S., M. Tavakkoli Yarak, and R.R. Karri, *A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **107**: p. 535-553.

59. Zeigermann, P., J. Kärger, and R. Valiullin, *Diffusion in microporous materials with embedded mesoporosities*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **178**: p. 84-89.
60. Jung, K. and S. Lee, *A systematic review of RFID applications and diffusion: key areas and public policy issues*. Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity, 2015. **1**(1): p. 1-19.
61. Π, K., *Ανόργανη Χημεία*. Vol. 4. 2016: Εκδόσεις Ζήτη.
62. G, W.L., *Οργανική Χημεία*. 9 ed. 2012.
63. Lu, D. *A basic of understanding of wavelength and imaging*. 2024; Available from: <https://vicoimaging.com>.
64. Παπαιωάννου, Π., *Εξειδικευμένα Θέματα Κλινικής Χημείας* 2012.
65. Αττικής, Π.Δ., *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*.
66. Dutta, A., *Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, et al., Editors. 2017, Elsevier. p. 73-93.
67. Guerrero-Pérez, M.O., *Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019. **98**.
68. Zhang, H., et al., *Contributions of fourier-transform infrared spectroscopy technologies to the research of asphalt materials: A comprehensive review*. Fuel, 2024. **371**: p. 132078.
69. Muttakin, M., et al., *Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018. **122**: p. 795-805.
70. Thommes, M., *RECENT ADVANCES IN THE CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS MATERIALS BY PHYSICAL ADSORPTION*. 2009. p. 515-555.
71. Salmas, C.E. and G.P. Androustopoulos, *Pore structure analysis of an SCR catalyst using a new method for interpreting nitrogen sorption hysteresis*. Applied Catalysis A: General, 2001. **210**(1): p. 329-338.
72. Salmas, C.E. and G.P. Androustopoulos, *Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials*. Langmuir, 2005. **21**(24): p. 11146-11160.
73. Salmas, C. and G. Androustopoulos, *Mercury Porosimetry: Contact Angle Hysteresis of Materials with Controlled Pore Structure*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **239**(1): p. 178-189.

74. Ural, N., *The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview*. Open Geosciences, 2021. **13**: p. 197-218.
75. Zhou, W., et al., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. 2006. p. 1-40.
76. Λυμπεροπούλου, Κ., *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ*.
77. Mojoudi, N., et al., *Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Scientific Reports, 2019. **9**: p. 19352.
78. Rosson, E., et al., *Novel Correlations between Spectroscopic and Morphological Properties of Activated Carbons from Waste Coffee Grounds*. Processes, 2021. **9**: p. 1637.
79. Han, X., W. Wang, and X. Ma, *Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Low Cost Biomass Material Lotus Leaf*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**: p. 1-8.

