

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ, ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ  
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης χρωστικών  
απο συστήματα αιματήτη-ζεολιθο-ανθρακα.

Ξενοφών Κόχιλας

**Τριμελής Επιτροπή:**

ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΟΥΛΑ Επιβλ. Καθηγήτρια Π.Θ.

ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Επικ. Καθηγητής Π.Θ.

ΓΚΟΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΜΕΛΟΣ ΕΔΙΠ

## Πρόλογος

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Δημήρκου Ανθούλα τόσο για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε όσο και για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη της καθώς και για την καθοριστική συνεισφορά της στην ολοκλήρωση και συγγραφή της παρούσας διατριβής. Επίσης ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον κ. Αντωνιάδη Βασίλειο και την κ. Γκόλια Ευαγγελία τόσο για την βοήθεια τους, όσο και για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την μελέτη και διόρθωση της πτυχειακής μου διατριβής.

Ευχαριστώ επιπλέον τους Κωστάκο Στράτο, Χουρδάκη Γιάννη, Κούρτη Αντώνη, Παπαδάκη Τούλα για την βοήθεια που μου παρείχαν σε σχέση με την σχολή και τη ζωή μου στον Βόλο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους δικούς μου ανθρώπους και ιδιαίτερα τους γονείς μου καθώς και την γιαγιά μου για τη αμέριστη βοήθεια τους και την ηθική και οικονομική υποστήριξη τους που μου επέτρεψαν να φοιτήσω αυτά τα χρόνια στην Γεωπονική σχολή.

## Περίληψη

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η παρασκευή νέων προσροφητικών υλικών από οξειδία του σιδήρου (αιματίτης) , φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτιλόλιθος) και άνθρακα για την μελέτη της προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου (Methylene Blue) από υδατικά διαλύματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, με σκοπό την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από υδατικούς αποδέκτες ( ποταμούς, λίμνες, λύματα) .

Μελετήθηκαν 2 προσροφητικά υλικά που αποτελούνταν από ζεόλιθο-αιματίτη-άνθρακα σε αναλογίες ZH-C 20-80 ΚΑΙ 50-50. Ο αιματίτης παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Schwertmann και Cornell χρησιμοποιώντας ως μητρικά υλικά  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , KOH,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 6,5 με 1 N  $\text{HNO}_3$  ή 1M , KOH και ακολούθησε θέρμανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 36 ώρες. Αφού ετοιμάσθηκε ο αιματίτης προστέθηκε ο ζεόλιθος και έπειτα ο άνθρακας στις παραπάνω αναλογίες.

Η προσροφημένη ουσία είναι το κυανό του μεθυλίου(methylene blue) σε δέκα διαφορετικές συγκεντρώσεις και οι θερμοκρασίες που έγινε η προσρόφηση ήταν  $20^\circ\text{C}$  ,  $40^\circ\text{C}$  και  $60^\circ\text{C}$ . Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόσθηκαν στα τρία μοντέλα Langmuir , Freundlich και Temkin.

# Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	
Περίληψη.....	
Περιεχόμενα.....	
<b>Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....</b>	
1.1 Προσρόφηση.....	
1.2 Κινητικές προσρόφησης.....	
1.2.1 Μοντέλα κινητικής.....	
1.2.2. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης.....	
1.2.3. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης.....	
1.2.4.Εξίσωση Elovich.....	
1.2.5 Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion).....	
1.2.6.Τυπική απόκλιση.....	
<b>1.3 Ισόθερμες προσρόφησης.....</b>	
1.3.1. Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	
1.3.2 Ισόθερμη Langmuir.....	
1.3.3 Ισόθερμη Freundlich.....	
1.3.4 Εξίσωση Temkin.....	
<b>1.4 Θερμοδυναμική.....</b>	
1.4.1.Επίδραση της θερμοκρασίας.....	
<b>1.5 Αργιλοπυριτικά ορυκτά.....</b>	
1.5.1. Εισαγωγή.....	
1.5.2. Ζεόλιθος.....	
1.5.3. Αιματίτης.....	
<b>1.6 Ενεργοί άνθρακες.....</b>	
1.6.1.Φυσική προσρόφηση-Χημειορόφηση .....	
1.6.2.Τύποι ενεργού άνθρακα.....	
1.6.3.Τεχνικά χαρακτηριστικά.....	
1.6.4. Χρήσεις ενεργού άνθρακα.....	

**1.7Κυανού του μεθυλενίου(Methylene blue).....**

**2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....**

2.1 Υλικά.....

2.2 Όργανα.....

2.3 Πειραματική μεθοδολογία.....

**3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1) Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες που γίνονται στα ιζήματα και στο έδαφος. Μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης παρέχεται η δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μεταλλών και άλλων οργανικών ουσιών αφού συγκρατούνται στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων και έτσι έχει μεγάλο ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση του εδάφους και υδάτινων όγκων. (1)

Με τον όρο της προσρόφησης περιγράφεται η συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, στερεού, υγρού και στερεού, αερίου και τα μόρια κατανέμονται σε στερεά και ρευστά. (2)

Πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια χρησιμοποιούνται για την αύξηση της συσσώρευσης της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητής. (3)

Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή μέσω των εξής μηχανισμών: (3)

- Φυσική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης
- Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτή οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης, το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης ( $\Delta H$ )	Χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό

Εύρος Θερμοκρασίας	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια: (4)

- **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Όταν η βασική μέθοδος προσρόφησης είναι η φυσική ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, αφού ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Όταν η βασική προσρόφηση είναι η χημική το βήμα της ρόφησης είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση γίνεται στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακρόπορους, στους μεσόπορους, στους μικρόπορους και στους υπομικρόπορους. (4)

## 1.2. Κινητικές προσρόφησης

Ανάλογα με τα μόρια που συμμετέχουν σε μία χημική αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται σε μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή με ένα, δύο ή τρία μόρια αντίστοιχα. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μία διμοριακή αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως. Το αντίστροφο όμως δεν ισχύει αφού υπάρχουν πολλές μόνο-, δίμο-, τριμοριακές αντιδράσεις που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης.



Για την εύρεση του μηχανισμού μίας αντίδρασης δεν φτάνει ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πληροφορίες που βρίσκονται με διάφορες μεθόδους καθώς και γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε γίνεται να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης.(5)

### 1.2.1 Μοντέλα κινητικής

Με την κινητική ανάλυση προσδιορίζεται όχι μόνο ο ρυθμός της ρόφησης αλλά προκύπτουν πληροφορίες που επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα μπορεί να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος

### 1.2.2. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, προέρχεται από τον Lagergren και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου:

$q_e$  και  $q_t$ = ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάρια προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο  $t$  αντίστοιχα

$K_1$  = το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης ( $\text{min}^{-1}$ ).

Η κλίση της ευθείας του  $\log(q_e - q_t)$  σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης,  $k_1$  και το σημείο για την απορρόφηση στην ισορροπία,  $q_e$ .(6)

### 1.2.3. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης

Το ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Όπου:

$k_2$  ( $gg^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) = τον ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό- δεύτερης τάξης απορρόφησης.

Η κλίση της ευθείας  $t/q_t$  σε σχέση με τον χρόνο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προσρόφησης στην ισορροπία,  $q_e$  και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της σταθεράς  $k_2$  ( $gg^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) της ψευδό – δεύτερης τάξης απορρόφησης. (7)

#### 1.2.4. Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση elovich χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα υδατικά διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Μπορεί να εκφραστεί ως εξής :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Όπου:

$\alpha$  ( $gg^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) = ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος  $\beta$  ( $gg^{-1}$ ) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση.

Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του  $q_t$  σε σχέση με το  $\ln t$ . Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του  $1/\beta$  και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης  $\ln(\alpha\beta) / \beta$ . (8)

#### 1.2.5 Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Η μεταφορά του προσροφητή από την υδατική φάση στην επιφάνεια των απορροφητικών σωματιδίων εμφανίζεται σε διάφορα στάδια. Η συνολική διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται είτε από ένα βήμα ή εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση και προσρόφηση στην επιφάνεια των πόρων ή από συνδυασμό περισσότερων από ένα βήμα. Το ποσοστό της παραμέτρου της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως εξής

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$$

Όπου:

$q_t$  = η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο  $t$ ,

$C$  = το σημείο τομής και  $K_{id}$  ( $\text{mg/gmin}^{0.5}$ ) είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης.

Εάν η παλινδρόμηση (regression) του  $q_t$  σε σχέση με το  $t^{0.5}$  είναι γραμμική και περνά διαμέσου της προέλευσης, τότε η ενδο – σωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα.(9)

### 1.2.6.Τυπική απόκλιση

Η εφαρμογή των τεσσάρων κινητικών μοντέλων μπορεί περαιτέρω να επικυρωθεί από την κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση,  $\Delta q$  (%) η οποία ορίζεται ως εξής :

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{texp} - q_{tcalc}) / q_{texp}]^2}{N - 1}}$$

Όπου:

$N$  = ο αριθμός των δεδομένων,

$q_{texp}$  και  $q_{tcalc}$  = η πειραματική και η υπολογισμένη προσρόφηση αντίστοιχα.

Η σταθερά συσχέτισης,  $r^2$ , και η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση  $\Delta q$ (%) είναι οι κατάλληλες παράμετροι που δείχνουν το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειράματα της προσρόφησης.

Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του  $r^2$  και όσο χαμηλότερη η τιμή το  $\Delta q$  (%) τόσο καλύτερο είναι το αποτέλεσμα.(10)

### 1.3.Ισόθερμες προσρόφησης

Όταν σε μία επιφάνεια προσροφούνται διαλυμένες ουσίες η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας αυξάνεται μέχρι κάποιο όριο.Αν προσροφηθούν και άλλα μόρια γίνεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Δηλαδή υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή,  $q_e$ , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα,  $C_e$ , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφηση. Η ισόθερμη προσρόφηση συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση: (4)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Όπου,

$q_e$  = η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή,  
 $C_0$  = η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,  
 $C_e$  = η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L,  
 $V$  = ο όγκος της υγρής μάζας,  
 $m$  = η μάζα του προσροφητή

### 1.3.1. Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις.

### 1.3.2 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής:

- Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Τα περισσότερα από τα παραπάνω δεν γίνονται αποδεκτά για ετερογενείς επιφάνειες όπως των εδαφών, η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται μόνο για περιγραφικούς σκοπούς.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

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

Όπου,

$q_{eq}$ : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_{eq}$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$K_L$ : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

$q_m$ : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση  $C$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. [4]

Η παραπάνω εξίσωση συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

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

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών  $K_L$  και  $q_m$ , με κλίση  $1/q_m$  και σημείο τομής με τον άξονα των  $y$ ,  $1/K_L q_m$ . Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπου,

$C_0$ : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

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

Ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$  έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$ , η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφη όσο την κατακρήμνιση.

### 1.3.3 .Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση Freundlich είναι μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir . Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται

από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

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

Όπου,

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

$K_F$  = η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(m^3/kg)^{1/n}$

ή  $(mole)^{1-1/n} kg^{-1} (m^3)^{1/n}$

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

$n_F$  = η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια.

Με βάση την τιμή του  $1/n$ , διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

Εάν  $1/n = 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

Εάν  $1/n = 1$ , η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος  $A$  είναι ίση με τη σταθερά  $K$  του νόμου του Henry.

Εάν  $1/n < 1$ , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή

Εάν  $1/n > 1$ , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή  $K$  και του  $n$  μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

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

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του  $\log q_{eq}$  έναντι του  $\log C_{eq}$  δίνει ευθεία γραμμή.

Η εξίσωση Freundlich έχει το μειονέκτημα ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος  $K$  υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Αν και πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους  $K_F$  και  $1/n_F$  προκειμένου να συμπεράνουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης, τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης.

### 1.3.4. Ισόθερμη Dubinin-Radushkevich - Polanyi (D-R)

Η θεωρία γεμίματος των μικροπόρων υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

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

Όπου,

$q_e$  = η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_m$  = η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_d$  = η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

$\varepsilon$  = Polanyi potential

$C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης,  $\text{mg L}^{-1}$

Η σταθερά  $k_d$  βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας  $E$  ( $\text{kJ/mol}$ ) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού και η σχετική εξίσωση είναι:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_d}}$$

### 1.3.5 Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι  $\Delta H_\alpha = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = \alpha + b \ln C$$

όπου  $\alpha = RTX_{\max} \ln(A/B)$ ,  $b = RTX_{\max}/B$ , όπου  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $A = e^{a/b}$  και  $B$  σταθερές. Οι σταθερές  $A$  και  $B$  ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την  $\Delta H_\alpha$  καθώς και τις σταθερές Arrhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).

## 1.4 Θερμοδυναμική

### 1.4.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξάρτηση της απορρόφησης από την θερμοκρασία σχετίζεται με ποικίλες θερμοδυναμικές παραμέτρους. Για την μελέτη της θερμοδυναμικής της απορρόφησης, διεξήχθησαν μελέτες απορρόφησης σε διάφορες θερμοκρασίες. Αν η ικανότητα απορρόφησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μια συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση σημαίνει ότι η απορρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_c$$

Η σταθερά ισορροπίας  $K_d$  για κάθε θερμοκρασία δίδεται από τον τύπο:

$$K_d = qe / ce$$

**Όπου**

$qe$  η ποσότητα της χρωστικής σε  $mg$  που προσροφάται από κάθε  $Kg$  ουσίας στην ισορροπία /  
 $ce$  η συγκέντρωση της χρωστικής σε  $mg / L$  στην ισορροπία

Τα  $\Delta H^0$  και  $\Delta S^0$  υπολογίζονται από την εξίσωση του Van'tHoff:

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Το  $\ln K_0$  προκύπτει από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $\psi(\ln Kd)$  που προκύπτει από την γραφική παράσταση του  $\ln Kd, Ce$



Τα  $\Delta H^{\circ}$  και  $\Delta S^{\circ}$  υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\ln K_c$  σε συνάρτηση με το  $1/T$  όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:

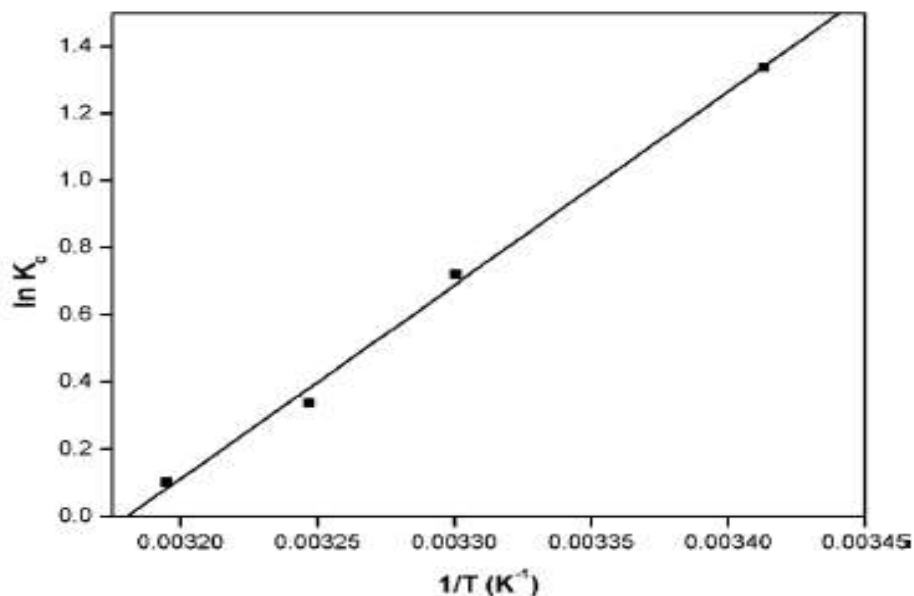


Fig. 3. Van't Hoff plot for the adsorption of Cu(II) removal. Conditions: adsorbent dosage 0.5 g/100 ml, pH 6.0, initial concentration 20 mg l<sup>-1</sup>.

Όταν οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G^{\circ}$ ) είναι αρνητικές η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G^{\circ}$  σημαίνουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη όσον αφορά την διαδικασία απορρόφησης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται και η τιμή του  $\Delta G^{\circ}$  μειώνεται σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Όταν οι τιμές του  $\Delta H^{\circ}$  είναι αρνητικές σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι εξώθερμη στην φύση. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta S^{\circ}$  σημαίνουν υψηλότερης τάξης αντίδραση κατά την διάρκεια της απορρόφησης ενός στοιχείου από την επιφάνεια προσρόφησης.

## 2. Αργιλιοπυριτικά ορυκτά

### 2.1 Εισαγωγή

Τα προϊόντα που προέρχονται από την ανασύνθεση των υλικών της αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών με συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας του εδαφικού περιβάλλοντος, αναπτύσσουν κρυστάλλους κολλοειδών με διαστάσεις περίπου μικρότερες των 2 μm. Τα φυλλοπυριτικά αυτά ορυκτά της αργίλου των εδαφών σχηματίζονται από φύλλα τετραέδρων πυριτίου και οκτάεδρων αργιλίου, μαγνησίου, δισθενούς σιδήρου.

Τα ορυκτά αυτά διακρίνονται μεταξύ τους σε ομάδες που διαφέρουν:

- 1) Ως προς τον αριθμό και το είδος των φύλλων των τετραέδρων και οκταέδρων που τις αποτελούν.
- 2) Ως προς το βαθμό και τη θέση της ισόμορφης αντικατάστασης (τετράεδρα ή οκτάεδρα)

3)Ως προς τις συνθήκες σχηματισμού τους.

## 2.2.Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλιοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων ως προσροφητικά και καταλύτες.Ο ζεόλιθος μπορεί να είναι αυτοφυής ή να παράγεται βιομηχανικά.Οι ζεόλιθοι είναι τα αργυλορυιτικά μέλη της οικογένειας των μικροπορωδών στερεών γνωστών σαν <<μοριακά κόσκινα>>, επιτρέποντας τη διέλευση ουσιών με συγκεκριμένο μέγεθος και με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σύμφωνα με το μέγεθος τους.Το μέγιστο μέγεθος της ουσίας που μπορεί να διέλθει από τον ζεόλιθο εξαρτάται από τις διαστάσεις του καναλιού.

Η δομική μονάδα των ζεόλιθων αποτελείται από περιοδικά επαναλαμβανόμενες ομάδες πυριτίου το οποίο περιβάλλεται από 4 άτομα οξυγόνου , ενώ σε κάποιες από αυτές τις ομάδες το πυρίτιο αντικαθιστάται από άτομα αργιλίου , η παρουσία των οποίων φορτίζει αρνητικά το ορυκτό.Για να εξισορροπηθεί το φορτίο του ζεόλιθου , σε αυτό προστίθεται από ένα άτομο νατρίου.Οι επαναλαμβανόμενες ομάδες σχηματίζουν πόρους οι οποίοι δεν είναι πάντα συμμετρικά εξαιτίας μιας ποικιλίας φαινομένων ,όπως για παράδειγμα το σθένος που προκαλείται από τους δεσμούς ανάμεσα στις μονάδες για να σχηματίσουν τη συνολική δομή ,ή ίδιων διαστάσεων .Οι ζεόλιθοι μπορούν να περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία κατιόντων,όπως νάτριο,κάλιο,ασβέστιο,μαγνήσιο και άλλα.Αυτά τα θετικά ιόντα συγκρατούνται ασθενώς και μπορούν εύκολα να ανταλλαχθούν με το περιβάλλον διάλυμα.

Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να δράσουν σαν ρυθμιστές της ποσότητας νερού , καθώς μπορούν να απορροφήσουν μέχρι το 55% του βάρους τους σε νερό και μετά να το απελευθερώσουν ανάλογα με τις ανάγκες του φυτού.Το χρώμα τους είναι λευκό ή άχρωμο όταν είναι καθαροί ενώ μπορούν να γίνουν έγχρωμοι όταν γίνονται προσμίξεις.Η πυκνότητα τους κυμαίνεται από 2-2,3gr/cm<sup>3</sup> ,ενώ μπορούν να έχουν πυκνότητα 2,5-2,8gr/cm<sup>3</sup> όταν είναι πλούσιοι σε Βα.Η παρουσία νερού στους ζεόλιθους καθιστά την μικρή τους πυκνότητα

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται:σε: Κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων — Δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων , Επεξεργασία υδάτων , Δομικά υλικά , Ιχθυοκαλλιέργειες , Προσρόφηση νερού και ξήρανση , Γεωργία και εδαφοβελτιωτικά , Απορρόφηση αερίων.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων ανταλλάσσονται ή απομακρύνονται εύκολα , αν εκπλυθούν με διάλυμα κάπιου ιόντος αφού είναι χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους.Αυτή τους η ικανότητα ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοισοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανα 100gr προσροφητικού μέσου(meq/100gr) Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται σημαντικές αλλαγές στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλάγή αλλά γίνονται σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα , την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες φυσικές τους ιδιότητες.Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από:

- Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος

- Τη θερμοκρασία του διαλύματος
- Το pH
- Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από τα ιόντα Al
- Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Ο κλινοπτιλόλιθος υπάρχει στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον . ευλανδίτη αποτελεί τον πιο συχνά ευρισκόμενο ζεολιθικό είδος Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο , καθώς ο λόγος Si/Al είναι από 4,2-5,25 και χαρακτηρίζεται ως είδος ευλανδίτη ο οποίος όμως έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο αφού ο λόγος Si/Al είναι 2,7. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητα του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου είναι τεράστια και κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g.

Είναι πορώδες ορυκτό ενώ η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες.

Ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό εδαφοβελτιωτικό, ως βελτίωση του μεσου αποδοτικότητας λιπάσματος, ως γεωπονικό ροφητήρα ανάπτυξης των φυτών, ως μεταφορέας για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις, καθώς επίσης και για την επανόρθωση του χώματος που μολύνεται με τα ραδιενεργά νουκλεΐ και τα βαριά μέταλλα.

Επίσης είναι αποτελεσματικός στην αφαίρεση  $\text{NH}_4^+$  ,λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας του σε αυτό .Μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως  $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  ,  $\text{Mg}^{2+}$  ,  $\text{Ca}^{2+}$  , $\text{H}^+$  κατοικώντας στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου.Αντίθετα η αποδοτικότητα αφαίρεσης φωσφόρου είναι χαμηλή.

### 2.3. Αιματίτης

Είναι ορυκτό οξείδιο του σιδήρου , που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Στη φύση υπάρχει σαν κοκώδη , λεπιοειδή , φλοιώδη , ινώδη και στιφρά συσσωματώματα ενώ πιο σπάνια σε μεγάλους κρυστάλλους.Ο αιματίτης έχει σχίσμο οστρεοειδή ή ανώμαλο , σκληρότητα 5,5-6,5 που στις ζηηρές παραλλαγές του φτάνει ως 1.

Ο αιματίτης έχει ειδικό βάρος 5,19-5,28 , το χρώμα του είναι γκριζο ως σιδηρόμαυρο ενώ έχει μεταλλική λάμψη στις καθαρές κρυσταλλικές μορφές.Η χημική του σύσταση είναι  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και έχει περιεκτικότητα 70% σίδηρο και 30% οξυγόνο.Μπορεί να περιέχει οξείδιο μαγνησίου( $\text{MgO}$ ) , οξείδιο τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ως 7% υποοξείδιο του σιδήρου( $\text{FeO}$ ) ή είναι

ανακατεμένος με σημαντική ποσότητα από πυριτικό οξύ ( $\text{SiO}_2$ ), φωσφορικό οξύ ( $\text{HPO}_4$ ) κλπ., τόσο ώστε η περιεκτικότητα του σε σίδηρο (Fe) κατεβαίνει κάτω από 40%.

Ο αιματίτης χωρίζεται σε 2 μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το χρώμα, τη μορφή, τους κόκκους του. Αυτές είναι ο Σιδηρολαμπρίτης που χαρακτηρίζονται οι κρύσταλλοι που έχουν μεταλλική λάμψη και δίνουν γραμμή κόκκινη-γκριζοτή και ο ερυθρός σιδηρόλιθος που δεν έχει μεταλλική λάμψη με μικρή σκληρότητα 3-5 και γραμμή στο χρώμα του αίματος.

Η κύρια χρησιμότητα του αιματίτη είναι για την εξαγωγή του μετάλλου σιδήρου. Καποιες παραλλαγές του χρησιμοποιούνται και αλλού όπως ο αιματόλιθος στα κοσμήματα, ο Ινώδης ερυθρός σιδηρόλιθος για κατασκευή κόκκινων μολυβιών.

## 2.4. Ενεργοί άνθρακες

Ο ενεργός άνθρακας είναι ανθρακούχο υλικό που διαθέτει εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Αποτελείται από παράλληλα γραφίτικα επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα αλλά και από μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων.

Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα έχει δυο βασικά στάδια: την πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους  $800 - 900^\circ\text{C}$ , και την κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας,  $\text{CO}_2$ ) σε υψηλή θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη φυσική ενεργοποίηση. Όταν πραγματοποιείται πυρόλυση – ενεργοποίηση σε ένα στάδιο με αφυδρογόνωση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με μία χημική ένωση, αναφερόμαστε στη χημική ενεργοποίηση. Τέτοιες αφυδρογονωτικές ενώσεις είναι το  $\text{ZnCl}_2$ , το  $\text{KOH}$  και το  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Φυσική προσροφήση-Χημειοροφήση

Η προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Οι δυνάμεις αυτές καθορίζουν και το είδος της προσρόφησης που είναι φυσική ή χημική. Η βασική διαφορά τους είναι ότι στην φυσική αναπτύσσονται ασθενείς διμοριακές αλληλεπιδράσεις, ενώ στη χημική δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Στις δυνάμεις που συμμετέχουν στη φυσική προσρόφηση περιλαμβάνονται δυνάμεις τύπου van der Waals (απωστικές δυνάμεις και ελκτικές δυνάμεις διασποράς), καθώς επίσης και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Η Θερμότητα της προσρόφησης είναι ένα κριτήριο που ελέγχεται πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός μεταξύ της στερεής επιφάνειας και της ουσίας. Η φυσική προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία και η θερμοτήτά της είναι ( $2-10\text{Kcal/mol}$ ), 2-3 φορές μικρότερη από αυτήν της εξάτμισης. Αυτό αποδεικνύεται στην ακόλουθη θερμοδυναμική εξίσωση.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Όπου:

$\Delta G$ =Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs, Kcal

$\Delta H$ =μεταβολή ενθαλπίας Kcal

$\Delta S$ =Μεταβολή εντροπίας, Kcal, K

T=Θερμοκρασία, K

Από την έκφραση αυτή παρατηρείται πως εφόσον η μεταβολή της εντροπίας ( $\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$ ) και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την προσρόφηση είναι αρνητικές, τότε και η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) πρέπει να είναι αρνητική, δηλαδή η αντίδραση να είναι εξώθερμη.

Η θερμότητα της χημειορόφησης (15-100kcal/mol) είναι μεγαλύτερη από αυτήν της φυσικής προσρόφησης, αφού είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη από τη θερμότητα της εξάτμισης. Η χημική και η φυσική προσρόφηση μπορούν να συνυπάρχουν. Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο προσροφημένο στρώμα αποδίδεται στη χημειορροφημένη ποσότητα, ενώ τα στρώματα που εναποτίθενται πάνω σε αυτό προέρχονται από φυσική προσρόφηση.

### **Τύποι ενεργού ανθράκα**

Ενεργός ανθρακός σε σκόνη

Κοκκοποιημένος ενεργός ανθρακός

Σφαιρικός ενεργός ανθρακός

Γονιμοποιημένος ενεργός ανθρακός

Ενεργός ανθρακός με επικάλυψη πολυμερούς

Ενεργός ανθρακός σε σβόλους

### **Τεχνικά χαρακτηριστικά**

Οι διαφοροί τυποί ενεργού ανθράκα διακρίνονται με βάση τις ιδιότητες και τις προδιαγραφές τους. Η απορροφητικότητα του ενεργού ανθράκα εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή των πόρων του και προσδιορίζεται με συγκεκριμένες μεθόδους.

1)Μέγεθος πόρων :Η διευκόλυνση της διαδικασίας προσρόφησης απαιτεί την σωστή κατανομή της διαμέτρου των πόρων ώστε να παρέχεται χώρος και απαραίτητα κανάλια μεταφοράς της προσροφούμενης ουσίας.

2)Βαθμός Ιωδινης: Είναι η βασικότερη παραμέτρος απόδοσης του ενεργού ανθράκα. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μετράται η ποσότητα απορροφούμενης ιωδινης η οποία προοιχεάζει τον αριθμό των μικροπόρων και τη συσχέτιση με την εσωτερική επιφάνεια του υλικού.

3) Methylene blue number: Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να μετρηθεί η προσροφούμενη ποσότητα Methylene blue που προσδιορίζει τον αριθμό των μεσο

και μακρο πορων του ανθρακα.Ετσι οριζεται η ικανοτητα κατακρατησης μεγαλων μοριων.

## 2.5. Χρήσεις ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας κατασκευάζεται για να ανταποκριθεί στις τεχνικές απαιτήσεις ορισμένων εφαρμογών, όπως:

- Καθαρισμού αέρα – Λυμάτων, οσμών
- Μάσκες αερίου - Να ανταποκρίνονται στα διεθνή πρότυπα - CEN, NIOSH, κλπ.
- Αποθείωσης - Φυσικό αέριο
- Απομάκρυνσης υδραργύρου
- Απορρόφησης βαρέων μετάλλων
- Απομάκρυνσης Ραδιενεργών Ιωδιούχων αποβλήτων - Πυρηνική βιομηχανία
- Πόλεμο Αερίων - NBC φίλτρα και μάσκες αερίων
- Καμινάδες εργοστασίων - βιομηχανία
- Φιλτράρισμα του νερού

## 2.6 Κυανού του μεθυλενίου(Methylene blue)

Το MB είναι μια υδατοδιάλυτη ετεροαρωματική , βασική χρωστική. Τα βασικά χρώματα χαρακτηρίζονται από κατιονικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου ή θείου . Ανήκει στην κατηγορία των αζαδιφαινυλικών χρωμάτων και πιο ειδικά των θειαζινών . Το MB ανήκει σε μια ειδική κατηγορία χρωστικών, των οποίων η αντίδραση σε διάλυμα με ορισμένες ουσίες έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χρώματος διαφορετικού από το αρχικό χρώμα του διαλύματος της χρωστικής. Το φαινόμενο αυτό καλείται “μεταχρωμασία” και οι χρωστικές που έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με αυτόν τον τρόπο, καλούνται αντιστοίχως μεταχρωματικές χρωστικές (κυανού της τολουϊδίνης O, θειονίνη, σαφρανίνη, ιώδες του μεθυλίου κ.α.). Οι μεταχρωματικές χρωστικές είναι συνήθως κατιοντικές. Οι ουσίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με αυτές, ονομάζονται χρωμότροπες ουσίες (χρωμότροπα). Όλα τα γνωστά χρωμότροπα είναι ανιοντικά ή αρνητικά φορτισμένα σε υδατικά διαλύματα. Επιπρόσθετα, είναι υψηλού μοριακού βάρους ή εάν πρόκειται για ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, έχουν την ιδιότητα να μπορούν να συνδέονται προς μεγαλύτερες ομάδες υψηλού μοριακού βάρους. Από τα προϊόντα του ζωικού βασιλείου στην κατηγορία των χρωμοτρόπων ουσιών υπάγονται η ηπαρίνη, η θειική χονδροϊτίνη, το υαλουρικό οξύ και τα πυρηνικά οξέα, ενώ από το φυτικό βασίλειο κυρίως το άγαρ. Το γεγονός ότι όλες οι μεταχρωματικές ουσίες είναι κατιοντικές και όλες οι χρωμότροπες ανιοντικές, οδήγησαν στην άποψη ότι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή της μεταχρωματικής χροιάς είναι ο σχηματισμός κάποιου άλατος ή πολικής ένωσης μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και μιας χρωμοτρόπου. Το φάσμα απορρόφησης που παράγεται παρουσία χρωμοτρόπου, διαφέρει από το φάσμα ενός συγκεκριμένου διαλύματος χρωστικής απουσία χρωμοτρόπου.(27)



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- Ηλεκτρονικοί ανακινητές:
- Gerhardt Laboshake LS 500
- GFL Reciprocating Shaker 3018
- Κόσκινο Retsch, 500 μm
- Φασματοφωτόμετρο Shimadzu Spectrophotometer UV – 120 – 01
- Θερμαντική – Μαγνητική Πλάκα RCT Basic
- Πυριαντήριο WTC Binder – E53
- Συσκευή Φυγοκέντρισης Sigma 4 – 10 Labozentrifugen
- Αναλυτικός Ζυγός KERN ALS 220 – 4N
- pH – μετρο WTW pH Meter pH 526 MultiCal
- Ηλεκτρόδιο WTW pH – Electrode SenTix 61
- Θερμόμετρο TFK 325
- Αυτόματη Πιπέτα Orange Scientific TIPOR – V<sup>+</sup> (1:5) ml
- Θερμοθάλαμος WTC Binder – ED240

Αρχικά για τη διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκε διάλυμα Methylene Blue (MB).

#### 3.1 Πειραματική μεθοδολογία

##### 3.1.1. Παρασκευή αιματίτη

Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του συστήματος αιματίτη – ζεόλιθο - άνθρακα. Ο ζεόλιθος και ο εμπορικός ενεργός άνθρακας προμηθεύτηκαν από την S&B Industrial Minerals S.A. και την Merck αντίστοιχα. Ο αιματίτης παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο Schwertmann και Cornell χρησιμοποιώντας ως μητρικά υλικά Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 6,5 με 1 N HNO<sub>3</sub> ή 1M, KOH και ακολούθησε θέρμανση στους 90 οC για 36 ώρες. Κατόπιν το διάλυμα φιλτραρίστηκε και αποξηράθηκε για 2 μέρες στους 50 οC

Αφού ετοιμάστηκε ο αιματίτης προστέθηκαν 26,5 g ζεολίθου σε σκόνη και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για 24 ώρες στους 60 οC.

Κατόπιν ετοιμάστηκαν τα τελικά μείγματα αναμιγνύοντας απλά τον αιματίτη-ζεόλιθο με τον άνθρακα (AZ-A) σε αναλογίες 20-80 και 50-50 αντίστοιχα.

Για το πείραμα ζυγίσθηκαν στον ηλεκτρικό ζυγό 0,0375mg από τα μίγματα αιματίτη ζεόλιθο - άνθρακα (AZ-C) και προστέθηκαν σε 120 μπουκλάκια falcon από τα οποία τα 60 περιείχαν AZ- C (20-80) και τα υπόλοιπα 60 AZ-C ( 50-50).

Σε αυτά προστέθηκαν 25ml από 10 διαφορετικές συγκεντρώσεις methyle blue(0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-3,5-4,0-4,5-5,0 mg /L ), δηλαδή κάθε συγκέντρωση σε 6 μπουκλάκια AZ-C (20-80) και σε 6 μπουκλάκια AZ-C ( 50-50).

Τα μπουκαλάκια ανά 20 τοποθετήθηκαν στον ηλεκτρικό ανακινητήρα στις θερμοκρασίες 20 οC 40ο C και 60 οC για 24 ώρες.Τα μπουκάλια τοποθετήθηκαν στις διαφορετικές θερμοκρασίες με βάση την αναλογία (AZ- C)καθώς και την συγκέντρωση του methyle blue(MB) που διέθεταν. Σε κάθε μια από τις 3 θερμοκρασίες υπήρχαν μόνο 2 μπουκαλάκια που είχαν ίδια αναλογία (AZ-C)και ίδια συγκέντρωση MB.

Μετά το πέρας των 24 ωρών ανακίνησης φυγοκεντρήθηκαν για 5 λεπτά στις 6000rpm και διηθήθηκαν , στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του MB με την χρήση φασματοφωτομέτρου στα 664nm.

#### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα οσων αφορά την προσρόφηση χιλιογραμμαριων methyle blue απο τα μείγματα ζεολιθο αιματίτη – άνθρακα (ZA-C) σε αναλογίες (20-80) και (50-50)

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του MB από τα μίγματα AZ-C 20-80 και AZ-C 50-50 στις τρεις θερμοκρασίες 20, 40και 60 0C αντίστοιχα ,προσαρμόσθηκαν στις ισόθερμες LUNGMUIR, FREUNDLICH και TEMKIN.

#### ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ FREUNDLICH

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

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

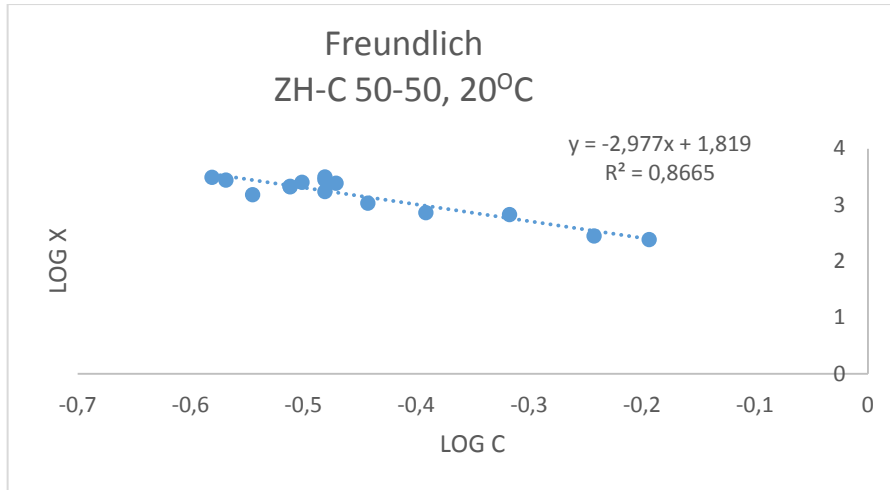
$K_F$ = η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(m^3/kg)^{1/n}$

ή  $(mole)^{1-1/n} kg^{-1} (m^3)^{1/n}$

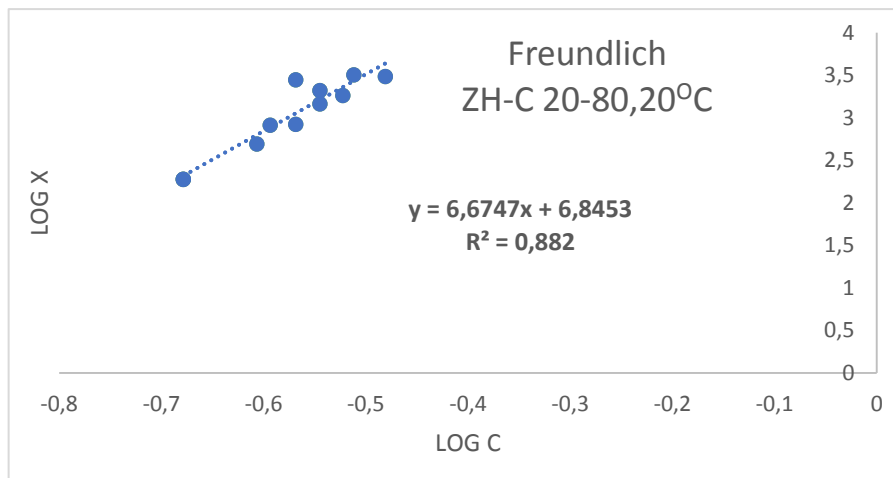
$C_{eq}$ = η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε  $mgL^{-1}$

$n_F$ = η σταθερά προσρόφησης

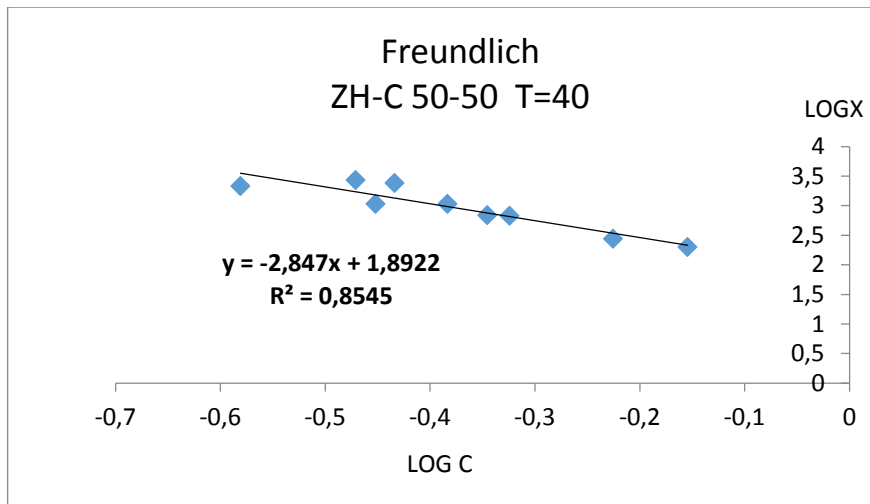




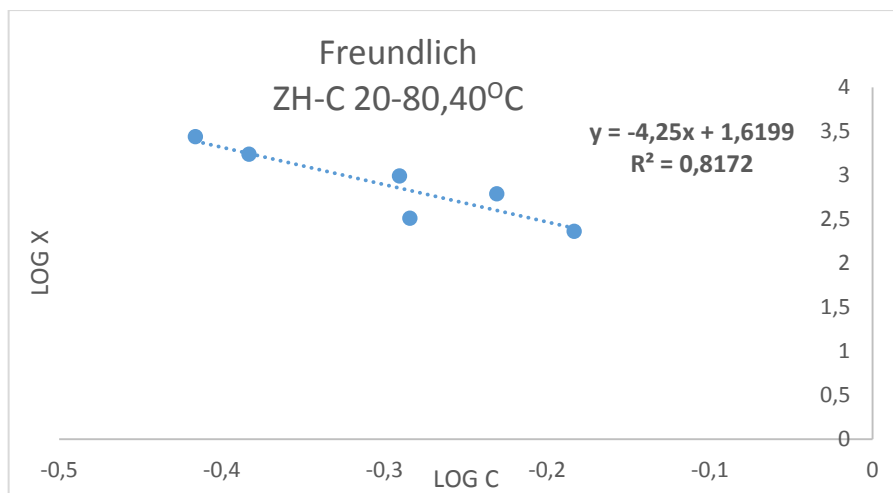
**Σχήμα 1: Γραφική παράσταση του λογάριθμου της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-50 στους 20° C σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα (ισόθερμος Freundlich)**



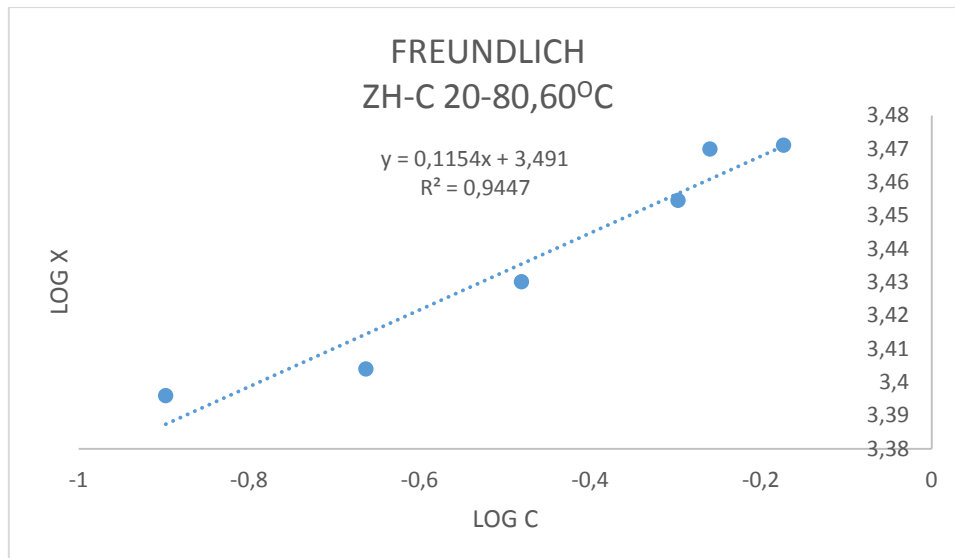
**Σχήμα 2: Γραφική παράσταση του λογάριθμου της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-80 στους 20° C σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα (ισόθερμος Freundlich)**



**Σχήμα 3:** Γραφική παράσταση του λογάριθμου της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-50 στους 40° C σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα (ισόθερμος Freundlich)



**Σχήμα 4:** Γραφική παράσταση του λογάριθμου της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 40° C σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα (ισόθερμος Freundlich)



**Σχημα 5: Γραφική παράσταση του λογάριθμου της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 60°C σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα (ισόθερμος Freundlich)**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Οι τιμές του  $R^2$  και οι τιμές των σταθερών  $nf$  και  $KF$  της FREUNDLICH**

T	R2		nf		KF	
	20-80	50-50	20-80	50-50	20-80	50-50
20	0,882	0,8665	0,1498	0,3359	7003256	65,91
40	0,8172	0,8545	0,2352	0,3512	41,6869	78,018
60			8,695		3097,419	

Από τα σχήματα 1 έως 5 τα οποία παριστάνουν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο FREUNDLICH, και τον πίνακα 1 που αναφέρει τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ), καθώς και τις τιμές των σταθερών  $nf$  και  $KF$  της FREUNDLICH,

προκύπτουν τα κάτωθι

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (τιμές  $R^2$ ) ακολουθεί την σειρά ZA-C 20-80 και ZA-C 50-50 στους 20°C καλύτερη από ZA-C 20-80 και ZA-C 50-50 στους 40°C.

Οι τιμές της σταθεράς  $KF$  που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(m^3/kg)^{1/n}$  ή  $(mole)^{1-1/n} kg^{-1} (m^3)^{1/n}$  υποδηλώνουν μεγάλη προσροφητικότητα του μείγματος ZA-C 20-80 στους 20°C και πολύ μικρότερη στους 40°C, ενώ η

προσοφητική ικανότητα του μείγματος ZA-C 50-50 στους 20 ° C είναι μικρότερη του μείγματος ZA-C 50-50 στους 40 ° C.

Οι τιμές της σταθεράς  $nf$  για τους 20 και 40 ° C είναι μικρότερες της μονάδος αυτό υποδηλώνει ότι η ισόθερμος Freundlich είναι ευνοϊκή και για τα δύο μείγματα. ( ZA-C 50-50 , ZA-C 20-80 ) στους 20 ° C και 40 °C.

### ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ LANGMUIR

Η εξίσωση LANGMUIR συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

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

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών  $K_L$  και  $q_m$ , με κλίση  $1/q_m$  και σημείο τομής με τον άξονα των  $y$ ,  $1/K_L q_m$ . Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Όπου,

$C_0$ : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/l) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

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

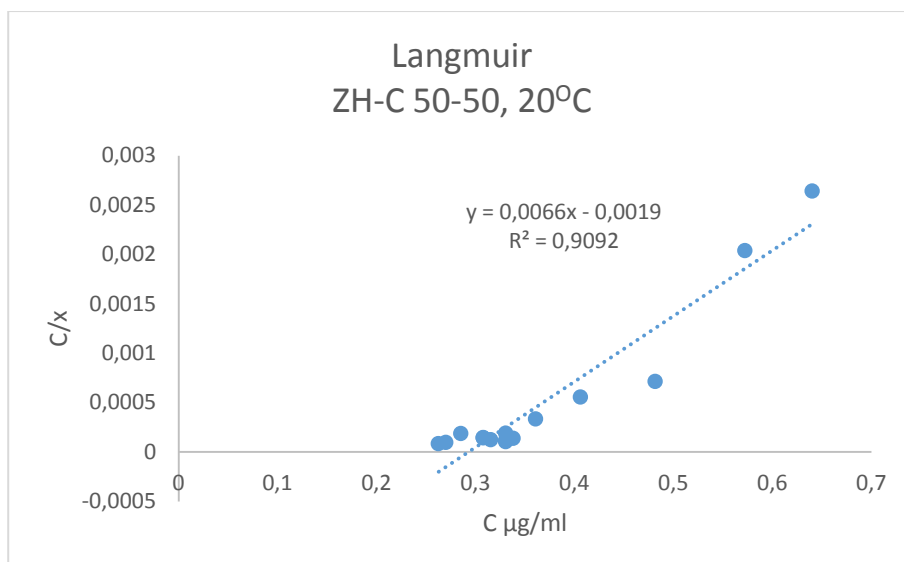
Ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$  έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

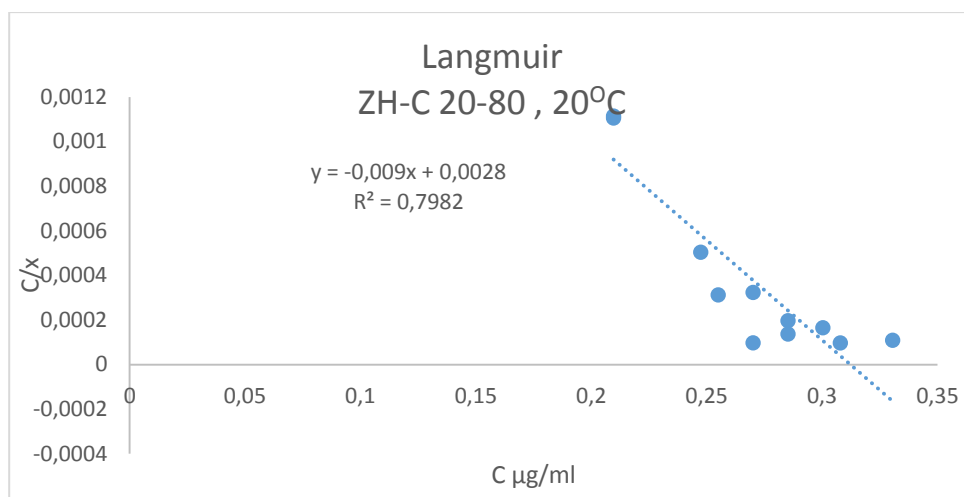
$R_L = 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$ , η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

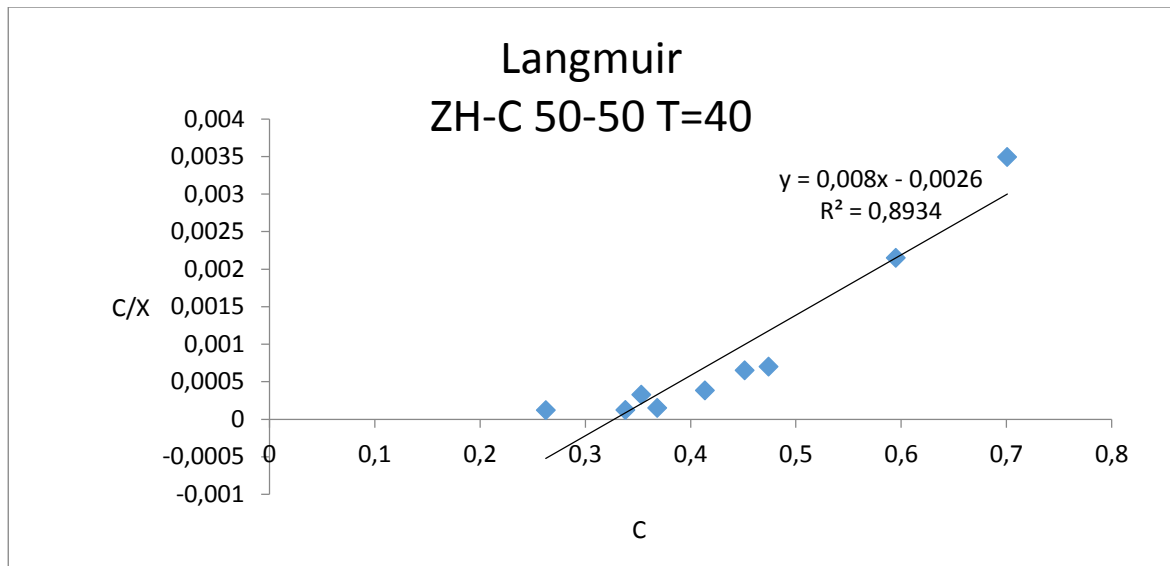
$R_L = 0$ , η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.



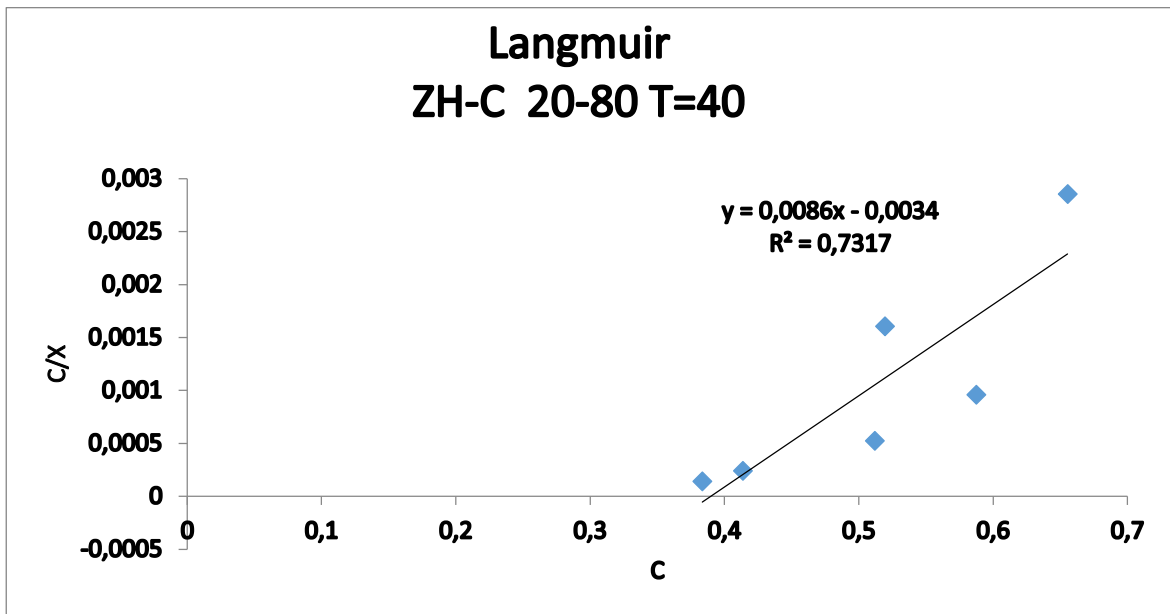
**Σημα 6:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα προς την προσροφημένη ποσότητα της χρωστικής (C/X) από το μίγμα ZH-C 20-50 στους 20° C σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση (C) της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος L angmuir)



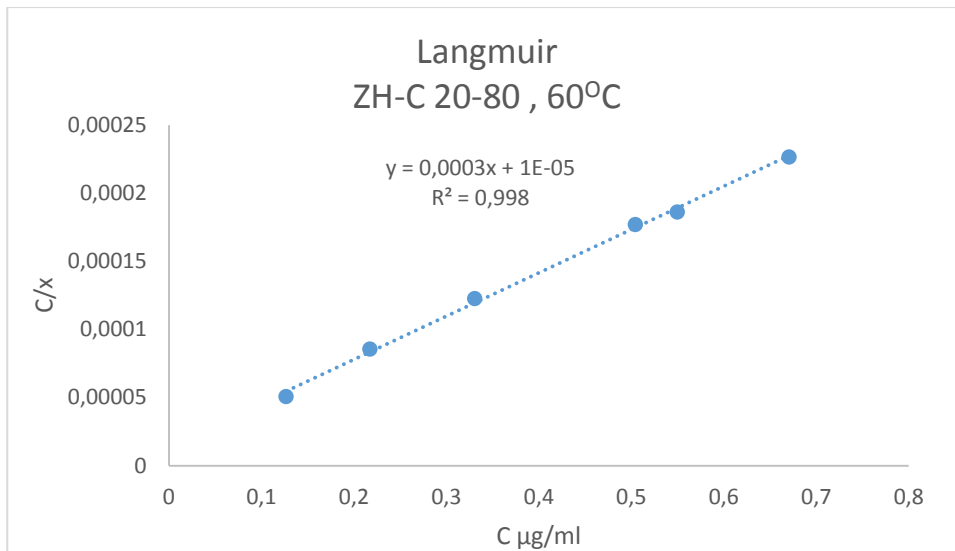
**Σημα 7:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα προς την προσροφημένη ποσότητα της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 20° C σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος L angmuir)



Σχήμα 8: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα προς την προσροφημένη ποσότητα της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-50 στους 40° C σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Langmuir)



Σχήμα 9: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα προς την προσροφημένη ποσότητα της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 40° C σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Langmuir)



**Σχήμα 10:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα προς την προσροφημένη ποσότητα της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 60°C σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Langmuir)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2:** Οι τιμές του  $R^2$ , της μέγιστης προσρόφησης ( $q_{max}$ ) και οι τιμές των σταθερών  $K_L$  και  $R_L$  της LANGMUIR

T	R2		qmax		KL		RL	
	20-80	50-50	20-80	50-50	20-80	50-50	20-80	50-50
20	0,7982	0,9092	111,111	151,51	3,214	3,473	0,0585	0,0544
40	0,7317	0,8934	116,279	125	2,5294	3,076	0,0733	0,061
60	0,998	-	3333,33	-	30	-	0,0064	-

Από τα σχήματα 6 έως 10 τα οποία παριστάνουν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο LANGMUIR και τον πίνακα 2 που αναφέρει τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ), την μέγιστη προσρόφηση ( $q_{max}$ ) καθώς και τις τιμές των σταθερών  $K_L$  και  $R_L$  της LANGMUIR .

προκύπτουν τα κάτωθι

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (τιμές  $R^2$ ) ακολουθεί την σειρά ZA-C 20-80 στους 60°C > ZA-C 20-80 στους 20°C > ZA-C 20-80 στους 40°C.

Η τιμή της σταθεράς  $K_L$  σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης, από τον πίνακα 2 προκύπτει ότι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας που σημαίνει μείωση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας

Καθώς προκύπτει από τον πίνακα 2 οι τιμές του RL είναι μικρότερες της μονάδος επομένως η διαδικασία της προσρόφησης του methyl blue από τα μείγματα ZA-C 20-80 και 50-50 ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$q_m$ : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. [4]

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμη του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμη Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφη όσο την κατακρήμιση.

Από τον πίνακα 2 προκύπτει ότι η μέγιστη τιμή της προσρόφησης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας

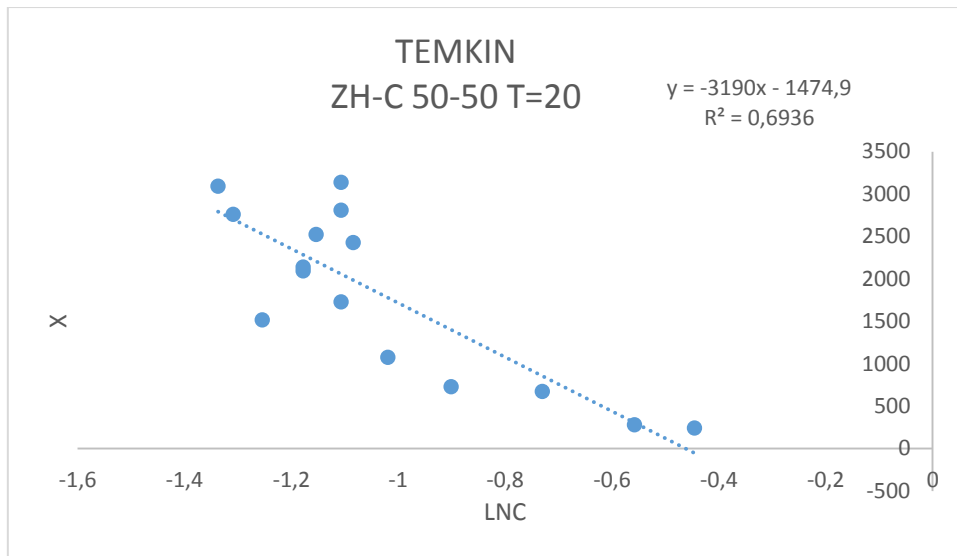
#### **TEMKINS**

Η ισόθερμη αυτή είναι είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι  $\Delta H_\alpha = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

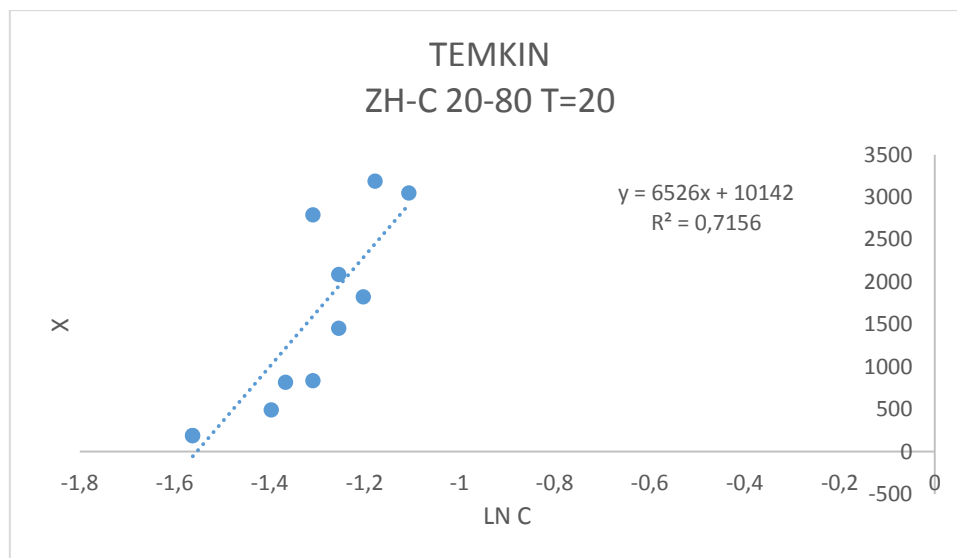
$$X = \alpha + b \ln C$$

όπου  $\alpha = RTX_{max} \ln(A/B)$ ,  $b = RTX_{max} / B$ , όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία,  $A = e^{a/b}$  και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την  $\Delta H_\alpha$  καθώς και τις σταθερές Arrhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).

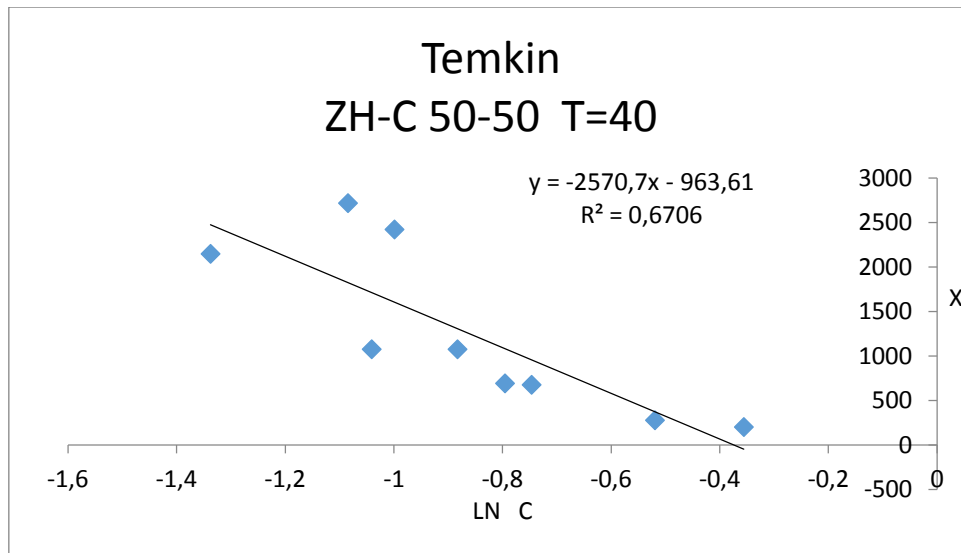




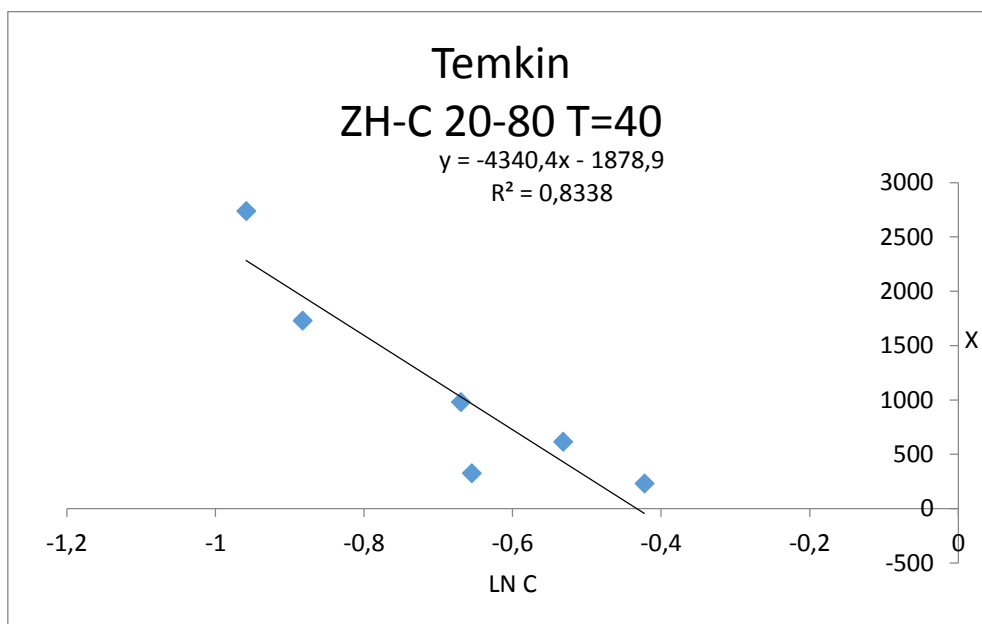
**Σχήμα 11:** Γραφική παράσταση της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-50 στους 20° C σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Temkin)



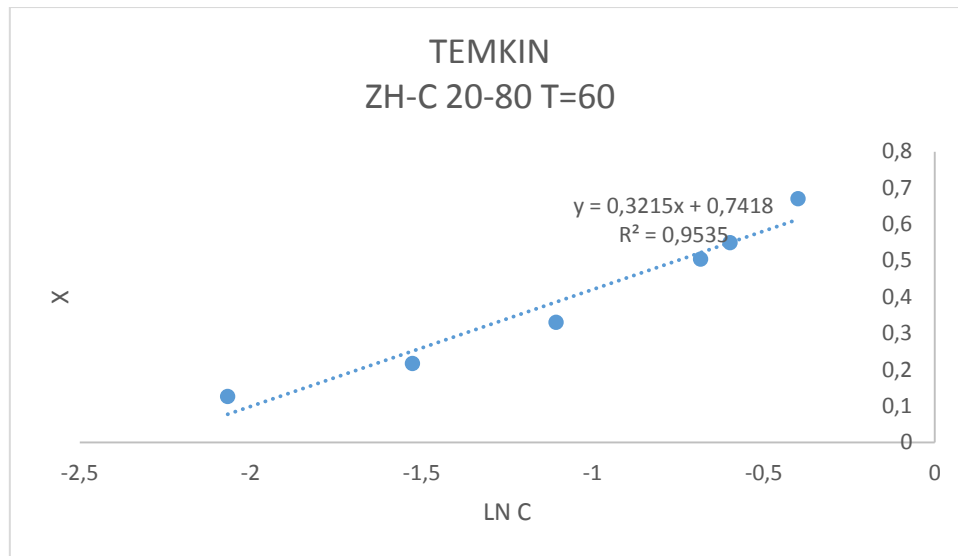
**Σχήμα 12:** Γραφική παράσταση της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 20° C σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Temkin)



**Σχήμα 13:** Γραφική παράσταση της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 50-50 στους 40° C σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Temkin)



**Σχήμα 14:** Γραφική παράσταση της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 40° C σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Temkin)

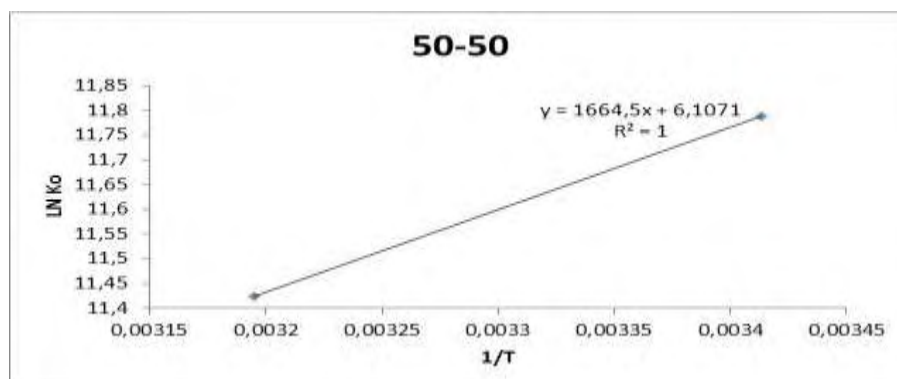


Σχήμα 15: Γραφική παράσταση της προσροφημένης ποσότητας της χρωστικής από το μίγμα ZH-C 20-80 στους 60° C σε συνάρτηση με το λογάριθμο της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα στην ισορροπία (ισόθερμος Temkin)

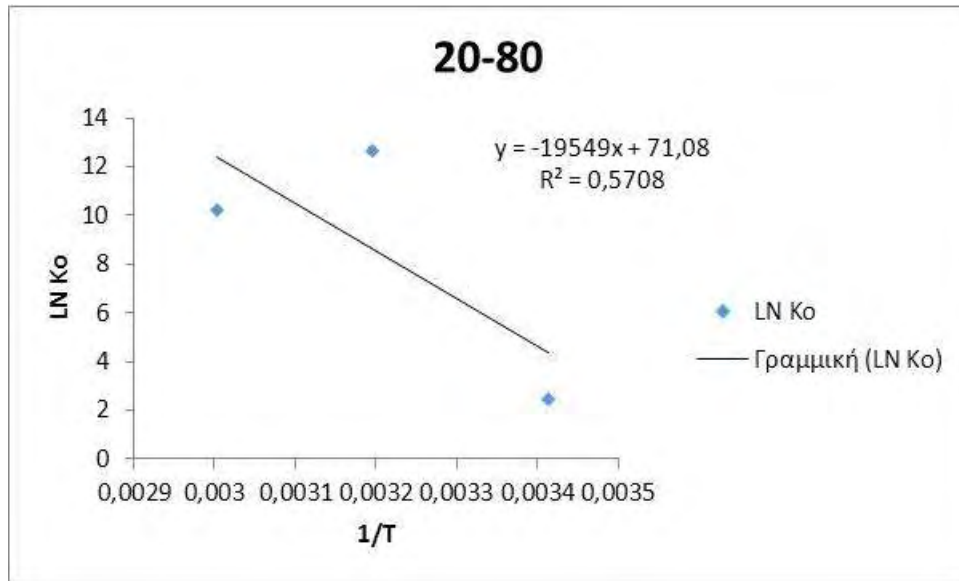
Πιν. 3: Αποτελέσματα ισοθέρμου Temkin για την προσρόφηση MB σε δύο υλικά AZ-C 50-50 και AZ-C 20-80 σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

Υλικο	T(K)	R <sup>2</sup>	α	β
AZ-C 50-50	293	0,6936	3190	1474,9
	313	0,6706	2570,7	963,61
AZ-C 20-80	293	0,7556	6526	10142
	313	0,8338	4344,4	1878,9
	333	0,9535	0,3215	0,7418

### Αποτελέσματα θερμοδυναμικής μελέτης



Σχήμα 16: Γραφική παράσταση του  $\ln K_0$  συναρτήσει του  $1/T$  για διαφορετικές θερμοκρασίες 293, 313 K



Σχήμα 17: Γραφική παράσταση του  $\ln K_0$  συναρτήσει του  $1/T$  για διαφορετικές θερμοκρασίες 293, 313 και 323 K

Πίνακας 4: Θερμοδυναμικές παράμετροι της προσρόφησης του MB από μίγμα αιματίτη-ζεόλιθο και άνθρακα σε αναλογίες 20/80 και 50/50 w.t./w.t.

Υλικό	T(K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (J/mol)
AZ-C 50-50	293	13838,80	50,77	-1037,98
	313			-2053,46
AZ-C 20-80	293	-162530,93	590,96	-335682,14
	313			-347501,34
	333			-359320,54

Από τον Πιν.4 παρατηρούμε ότι οι τιμές του  $\Delta G^0$  είναι αρνητικές άρα η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή του  $\Delta G^0$  μειώνεται που σημαίνει ότι η διαδικασία της προσρόφησης είναι πιο ευνοϊκή σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι τιμές του  $\Delta H^0$  είναι αρνητικές για το σύστημα AZ-C 20-80 που σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη ενώ για το σύστημα AZ-C 50-50 υποδηλώνεται ενδόθερμη αντίδραση. Οι τιμές του  $\Delta S^0$  είναι δείκτης της κατεύθυνσης του συστήματος προσρόφησης. Οι θετικές τιμές του  $\Delta S^0$  υποδηλώνουν μία αύξημένη διαταραχή/τυχειότητα στην μεσεπιφάνεια προσροφητή/διαλύματος κατά την προσρόφηση του MB.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]: Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. New York, John Wiley&Sons.

[2]: «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

- [3]: Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.
- [4]: Metcalf & Eddy: "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003
- [5]: Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
- [6]: Aravindhan R., Raghava R., UnniNair B. (2009) *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2–3) 688–694.
- [7]: Ioannou Z., Simitzis J. (2009) *Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons*, *Journal of Hazardous Materials* 171, 954–964
- [8]: Lagergren S. (1898) *Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39
- [9]: Hameed B.H., Rahman A.A., (2008) *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material*, *Journal of Hazardous Materials* 160: 576–581.
- [10]: Zeldowitsch J., (1934) *Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO and MnO<sub>2</sub>*, *Acta Physicochimica URSS* 1, 364–449.
- [11]: McKay G., Otterburn M.S., Sweeney A.G. (1980). *The removal of colour from effluent using various adsorbents—III Silica: rate processes*, *Water Research*, 14, 15–20.
- [12]: Allen S.J., McKay G., Khader K.Y.H. (1989) *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*, *Environmental Pollution* 56, 39–50.
- [13]: Rawajfih Z., Nsour N. (2010) *Adsorption of γ-picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution*, *Applied Clay Science* 47, 421–427
- [14]:
- [15]:
- [16]
- [17]
- [18]: [http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika\\_orkta.pdf](http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf)
- [19]: Ming & Allen, 2001; Deer et al, 1992
- [20]: [www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF\\_Files/LWR\\_EX\\_06\\_1.pdf](http://www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_EX_06_1.pdf)
- [21]: Bansal R. Ch., Donnet J.B., and Stoeckli F., "Active Carbon", Marcel Dekker Inc. 1988.
- [22]: Ruthven M. D. "Principles of adsorption and adsorption processes", University of New Brunswick, Fredericton, John Wiley & Sons Publications, 1984.

[23]: Hill C. Jr., "An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design", University of Wisconsin, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[24]: [www.mhxanologos.com/Keimena/6.doc](http://www.mhxanologos.com/Keimena/6.doc)

[25]: <http://www.stroumboulis.gr/index.php?pid=21>

[26]: <http://filtra-nerou.alarco.gr/images/stories/png-documents/o-energou-anthrakas.pdf>

[27]: Θεοχάρη, Σταματίνα, "Χρήση οργανικών χρωστικών για το χρωματισμό του ανοδιωμένου αλουμινίου με ηλεκτρολυτικές μεθόδους", Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997.