

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΩΝ

ΣΧΟΛΗ: ΣΤΕ

ΤΜΗΜΑ: ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΙΤΛΟΣ: ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΣΩ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



- **ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΔΡΑΚΟΥΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ-ΡΑΜΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**
- **ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΙΚΙΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ**
- **ΠΑΤΡΑ 2012**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε εξ' ολοκλήρου στο Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) στο Εργαστήριο Μέτρησης Ιδιοτήτων Μεταφοράς Πορωδών και Ρωγματοδών Μέσων (Υπεύθυνος Εργαστηρίου: Ερευνητής Χ. Τσακίρογλου).

Στους επιβλέποντες καθηγητές Αγγελόπουλο Χρήστο και Πίκιο Κων/νο εκφράζουμε τις ευχαριστίες μας τόσο για την ανάθεση της εργασίας όσο και για την συνεχή καθοδήγηση και το ενδιαφέρον καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εκτεταμένη ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων από βαρέα μέταλλα και άλλους οργανικούς ρύπους έχει συνέπεια την εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα δημιουργώντας ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως. Στη παρούσα εργασία θα μελετηθεί η δυνατότητα που παρουσιάζουν υβριδικά προσροφητικά συστήματα για την αποτελεσματική απομάκρυνση τέτοιων ρύπων από νερά, σε επίπεδα συγκεντρώσεων χαμηλότερα από τα μέγιστα όρια που καθορίζουν οι Οδηγίες (Directives) της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Θα αναφερθούν διάφοροι τύποι προσροφητικών υλικών που προκύπτουν από την ανάμιξη εδάφους με φυσικά οργανικά συστατικά που είναι παραπροϊόντα στη παραγωγή αγροτικών προϊόντων (π.χ. κουκούτσια και φλούδες φρούτων). Προκειμένου να καθοριστούν οι προδιαγραφές κατασκευής ενός προσροφητικού συστήματος που μεγιστοποιεί την απόδοση απομάκρυνσης ρύπων με την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας, πρέπει να πραγματοποιηθούν πειραματικές μελέτες και θεωρητικές αναλύσεις τόσο σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (ασυνεχείς) όσο και κλίνες συνεχούς ροής. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μελέτες σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας σαν προσροφητικό υλικό τσόφλια από φυστίκια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

τίτλος	σελίδα
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2.ΡΥΠΟΓΟΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΜΟΛΥΝΟΥΝ ΤΟ ΝΕΡΟ	8
2.1.ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	9
2.2.ΒΑΦΕΣ	9
2.3.ΦΑΙΝΟΛΕΣ	10
2.4.ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	10
2.5.ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ	10
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	11
4.ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ	12
4.1.ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	12
4.2.ΕΝΕΡΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑ	12
4.3.ΖΕΟΛΙΘΟΙ	12
4.4.ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	13
5.ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ	15
5.1.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΑΠΟ ΡΥΖΙ ΚΑΙ ΣΙΤΗΡΑ	15
5.2.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΤΣΑΓΙΟΥ ΚΑΙ ΚΟΚΚΟΥΣ ΚΑΦΕ	15
5.3.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΑΠΟ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΡΥΔΑΣ	16
5.4.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΑΠΟ ΦΛΟΙΟΥΣ ΦΡΟΥΤΩΝ ΚΑΙ ΣΠΟΡΟΥΣ, ΚΟΤΣΑΝΙΑ ΦΥΤΩΝ	16
5.5.ΒΙΟΜΑΖΕΣ	17

5.6.ΤΥΡΦΗ	17
5.7.ΞΥΛΟ	17
5.8.ΛΙΓΝΙΝΗ	17
5.9.ΠΡΙΟΝΙΔΙ	17
5.10.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	18
5.11.ΧΙΤΙΝΗ – ΧΙΤΟΖΑΝΗ	18
5.12.ΚΟΧΥΛΙΑ	18
5.13.ΠΥΛΟΣ	19
5.14.ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΒΟΞΙΤΗ	19
5.15.ΤΕΦΡΑ	19
5.16.ΕΛΑΦΟΣ ΣΑΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΓΙΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	20
6.ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	22
6.1.ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ	22
6.2. ΣΤΗΛΗ ΝΕΡΟΥ	26
6.3.ΑΠΑΓΩΓΕΑΣ ΣΟΧΗΛΕΤ	27
6.4.ΠΟΡΟΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (HG)	30
6.5.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	31
6.6.ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΡΗ, ΠΕΧΑΜΕΤΡΟ	33
6.6.1.ΙΣΤΟΡΙΑ	33
6.6.2.ΤΥΠΟΙ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΡΗ	33
6.6.3.ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΡΗ	34
6.6.4.ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ	34

6.6.5.ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΝΟΥ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟΥ	34
6.6.6.ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	35
7.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	35
7.1.ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	36
7.2.ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	37
7.3.ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΟΦΗΣΗ	38
7.4.ΑΤΟΜΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΟΝΙΣΜΟΣ	39
7.5.ΦΛΟΓΕΣ	40
7.6.ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΛΥΧΝΙΑΣ ΚΟΙΛΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ	41
7.7.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	42
8.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
9.ΑΝΑΦΟΡΕΣ	46

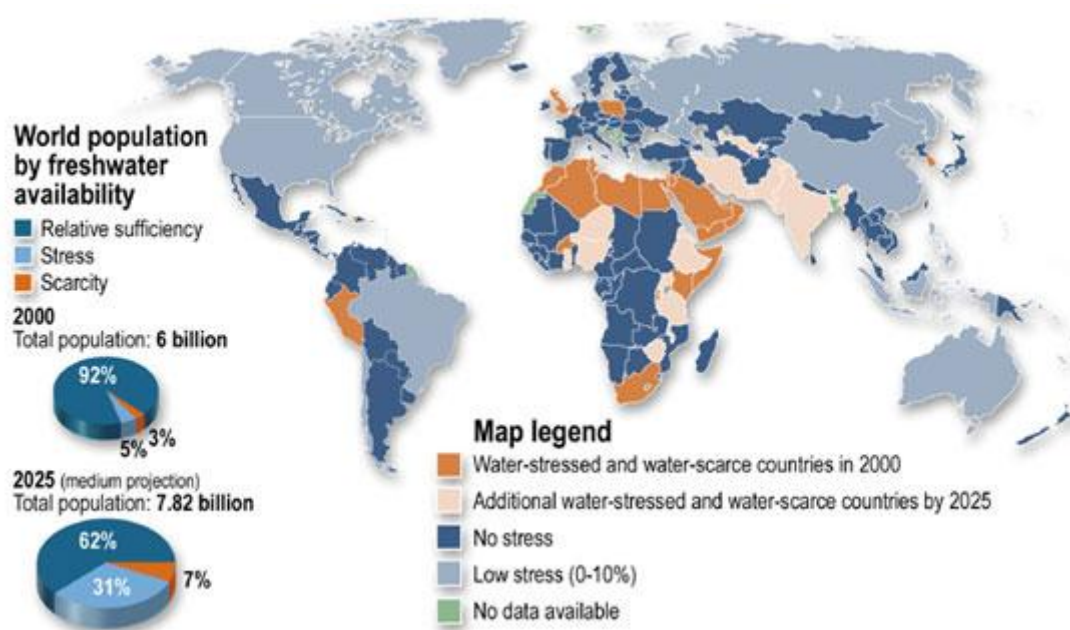
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φύση μας παρέχει πολλές πηγές οι οποίες χρησιμοποιούνται για να συντηρείται και να εξελίσσεται η ζωή στην γή. Μία από τις σημαντικότερες πηγές ζωής η οποία είναι διαθέσιμη σε μας είναι το νερό, το οποίο υπάρχει πολύ πριν την εξέλιξη της ανθρωπότητας και το οποίο είναι απαραίτητο αγαθό για να υπάρξει ζωή. Το διαθέσιμο νερό διανέμεται με έναν μη αναλογικό τρόπο, σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας, και τα καταγεγραμμένα γεγονότα που έχει στην διάθεση του (World Health Organization October (2007)),[117] από διάφορες έρευνες που έχουν διεξαχθεί όλα αυτά τα χρόνια, δείχνουν ότι από την συνολική ποσότητα του νερού που υπάρχει στην γή το 97 % είναι αλμυρό νερό, το οποίο βρίσκεται στους ωκεανούς και τον υπόλοιπο θαλάσσιο χώρο και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ύδρευση και άρδευση χωρίς την απαιτούμενη επεξεργασία της αφαλάτωσης η οποία είναι πολυδάπανη. Το υπόλοιπο εναπομένει νερό 2,5 % είναι σε γενικές γραμμές κατάλληλο, αλλά από αυτό το 2,5 % το 70 % είναι εγκλωβισμένο σε πολικά καλύμματα πάγου και παγετώνες, ενώ το υπόλοιπο είναι κυρίως υπό την μορφή υγρασίας στο χώμα ή βρίσκεται σε υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες (Snoeyink, V.L., and Jenkins, D. (1980). New York),[118]. Εν κατακλείδι, το φρέσκο νερό το οποίο είναι διαθέσιμο για χρήση στην γή είναι 1 % από το ποσοστό του γλυκού νερού ή το 0,007 % του συνολικού νερού που υπάρχει στην γή, το οποίο είναι πραγματικά ελάχιστο για το σύνολο των ανθρώπων που κατοικούν στην γή και τις ανάγκες τους.

Η αναζήτηση για καθαρό πόσιμο νερό δεν είναι ένα πρόβλημα που δημιουργήθηκε στις μέρες μας, ήταν ανέκαθεν προτεραιότητα για την ανθρωπότητα από τα πρώτα της κιάλας στάδια, όπου γίνονταν μαζικές μεταναστεύσεις για την εύρεση πόσιμου νερού. Βέβαια, το νερό το οποίο ήταν διαθέσιμο από λίμνες, ποτάμια και υπόγεια αποθέματα ήταν αγνό και κατάλληλο για την ανθρώπινη ζωή. Με την πάροδο των αιώνων, όμως, ήρθε η βιομηχανική επανάσταση με την ραγδαία βιομηχανοποίηση αλλά και τις καινούργιες μεθόδους των γεωργικών και οικιακών δραστηριοτήτων, έτσι η ζήτηση αυξήθηκε τρομακτικά αλλά και η ποιότητα του νερού σε πολλά μέρη του κόσμου δεν είναι πλέον κατάλληλη (Nemerrow, N.L. (1978). Boston),[119], κάτι που οφείλεται κυρίως στην δημιουργία τεράστιων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων που απορρίπτονται στην φύση (Helmer, R., and Hespanhol, I. (1997). London),[120].

Σύμφωνα με την έκθεση του Ινστιτούτου της Παγκόσμιας Εξέλιξης του Νερού, των Ηνωμένων Εθνών (United Nations World Water Development Report UNESCO 2003),[121], περίπου 2 εκατομμύρια τόνοι υγρών αποβλήτων απορρίπτονται καθημερινά στην φύση, εντός των οποίων εκτός του νερού περιλαμβάνονται επιβλαβείς για τον άνθρωπο ουσίες όπως απορρίματα, βιομηχανικά, χημικά και γεωργικά απόβλητα (λιπάσματα, φυτοφάρμακα και κατάλοιπα φυτοφαρμάκων). Επιπλέον σύμφωνα με τον συγκεκριμένο οργανισμό αλλά και τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας παράγονται ήδη περισσότερα διάσπαρτα υγρά απόβλητα στις μέρες μας απ'οποιαδήποτε άλλη χρονική περίοδο στην ιστορία του πλανήτη μας, και σαν ποσοστιαία μονάδα ένας στους έξι ανθρώπους παγκοσμίως έχει έλλειψη πρόσβασης σε ασφαλές για την υγεία του πόσιμο νερό. Σύμφωνα πάλι με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας εκτιμάται ότι υπάρχουν 2,6 δισεκατομμύρια άνθρωποι δηλαδή το 42% του παγκόσμιου πληθυσμού χωρίς τις κατάλληλες εγκαταστάσεις υγιεινής, και περίπου 1,1 δισεκατομμύρια άνθρωποι που δεν έχουν πρόσβαση σε κανενός είδους

βελτιωμένη εγκατάσταση πόσιμου νερού (World Water Council, October 2007),[122]. Όπως προαναφέραμε, τα μολυνσμένα ύδατα αποβάλλονται στην φύση, κάτι το οποίο δεν είναι καταστροφικό μόνο για το φυσικό περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη ύπαρξη. Η υγεία των ανθρώπων εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα του νερού που καταναλώνουν, είτε έμμεσα επηρεάζοντας την τροφική αλυσίδα μέσω των ζώων και τον λαχανικών που έρχονται σε επαφή με το μολυνσμένο νερό και τα χρησιμοποιεί ο άνθρωπος σαν τροφές. Είναι γνωστό ότι το 70% - 80% των νόσων που μεταδίδονται στον άνθρωπο έχουν άμεση συσχέτιση με το μολυνσμένο νερό, ιδιαίτερα στις ευπαθείς ομάδες των παιδιών και των γυναικών (World Health Organization and UNICEF, November 2007),[123].

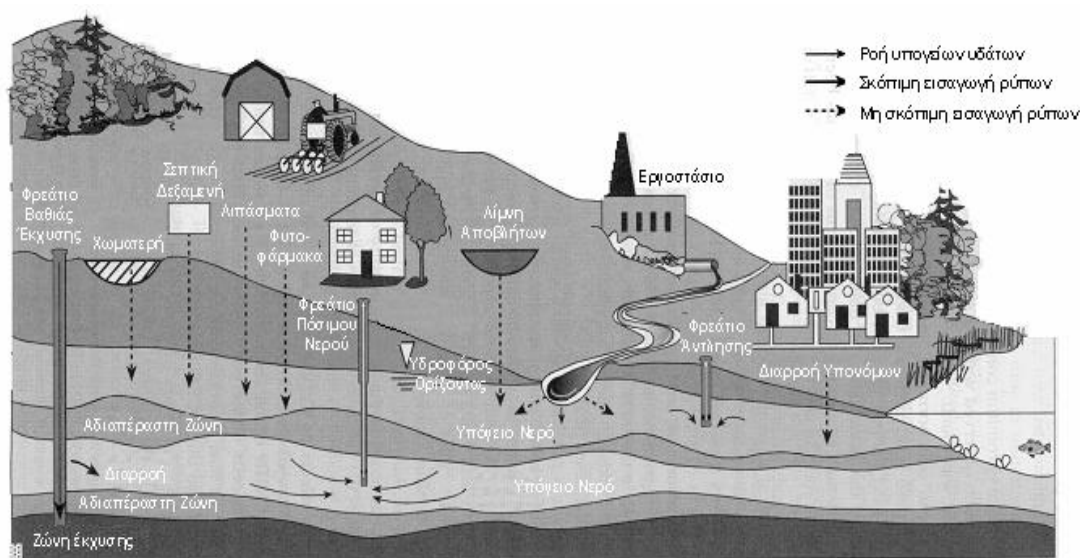


Σχήμα 1: Παγκόσμια κατανομή καταναλώσιμου νερού.

Ακόμα και σήμερα υπάρχουν κοινωνίες όπου δεν είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένες και δεν έχουν την οικονομική ευρωστία να εξασφαλίσουν στους κατοίκους τους καθαρό πόσιμο νερό. Βέβαια, με την πάροδο των τελευταίων δεκαετιών ολοένα και περισσότερες χώρες θεσπίζουν νόμους για την προστασία του περιβάλλοντος, και την διαχείριση των υγρών τους αποβλήτων. Σ'αυτό έχει συντελέσει και η ανάπτυξη της τεχνολογίας ώστε να μπορούν να τα επεξεργαστούν κατάλληλα με διάφορες τεχνικές, που θα αναφέρουμε με λεπτομέρειες στην συνέχεια, πριν τα αποβάλλουν στην φύση. Επιπλέον με τους αυστηρούς αυτούς κανονισμούς τα υγρά απόβλητα πρέπει να έχουν ένα συγκεκριμένο αποδεκτό όριο συγκέντρωσης χημικών ουσιών το οποίο συνεχώς μειώνεται, και με αυτόν τον τρόπο δεσμεύονται οι βιομηχανίες να επεξεργάζονται τα βιομηχανικά τους απόβλητα πριν τα εναποθέσουν στην φύση (United Nations Conference on Environment and Development Report. Vol. 1. Rio de Janeiro, June 3-14 (1992)),[124]. Επίσης, εκτιμάται ότι στα μέσα του αιώνα που διανύουμε στο χειρότερο πιθανό σενάριο 7 δισεκατομύρια άνθρωποι σε εξήντα χώρες και με την πιο αισιόδοξη εκδοχή 2 δισεκατομύρια άνθρωποι σε σαράντα οχτώ χώρες θα έχουν ελάχιστους υδάτινους πόρους, κάτι που καθιστά απαραίτητη την πρόληψη για μη υπερκατανάλωση, αλλά και επιτακτική ανάγκη την ανακύκλωση του νερού με

αποτελεσματικούς τρόπους έτσι ώστε να διασφαλίζεται η υγεία των κατοίκων της εκάστοτε χώρας.

2. ΡΥΠΟΓΟΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΡΥΠΑΙΝΟΥΝ ΤΟ ΝΕΡΟ



Σχήμα 2: Ρύπανση υπογείων υδάτων

Βιολογικά παράγωγα τα οποία προκύπτουν στα υγρά απόβλητα καταλήγουν στο νερό σαν οικιακά απόβλητα και λύματα, τα οποία πρέπει να επεξεργαστούν και να αφαιρεθούν, διότι είναι υπεύθυνα για την εξάπλωση πολύ σοβαρών επιδημιών όπως η χολέρα, ο τύφος, η δυσεντερία, η γαστρεντερίτιδα και ο ίκτερος (De Zuane, J. (1997). New York),[116].

Ιδανικά η θερμοκρασία του νερού πρέπει να είναι σταθερή ή να υποβάλλεται σε μικρές έως ελάχιστες διακυμάνσεις, διότι το νερό λόγω της μεγάλης θερμικής του αγωγιμότητας (θερμοχωρητικότητας) χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό μέσο, και είναι πολλές οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις που το χρησιμοποιούν κατ'αυτόν τον τρόπο, όταν όμως αποβάλλουν το νερό στο περιβάλλον αποβάλλεται και η απορριπτόμενη θερμότητα που μεταφέρεται μέσα στο νερό (Conway , R.A., and Ross, R.D. (1980). New York),[125]. Η υψηλή θερμοκρασία του αποβαλλόμενου νερού, όχι απλά επιδρά στην υδρόβια ζωή, αλλά είναι γνωστό ότι προκαλεί πολλές χημικές και βακτηριολογικές αντιδράσεις, σχηματισμό ανώτερων διαβρωτικών ουσιών, όπως ο σχηματισμός τριαλογονομεθανίων (THM) που είναι καρκινογόνοι ρύποι.

Κατα την διάρκεια της πορείας των οικιακών, βιομηχανικών και γεωργικών διαδικασιών, ορισμένες ποσότητες χημικών που χρησιμοποιούνται ή παράγονται αναμιγνύονται με καθαρό νερό, το οποίο αργότερα αποβάλλεται σαν υγρό απόβλητο. Τα χημικά τα οποία βρίσκονται στα υγρά απόβλητα είναι είτε σε διαλυτή είτε σε μη διαλυτή κατάσταση. Μη διαλυτές ουσίες είναι γενικά παρούσες σαν αιωρούμενα στερεά σωματίδια σε μια διάσπαρτη μορφή. Αυτά τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια γίνονται διακριτά υπο μία μορφή θολούρας (Kupchella, C.E., and Hyland, M.C. (1989). Boston),[126]. Τα πιο κοινά χημικά τα οποία βρίσκονται στα υγρά απόβλητα υπό την μορφή αιωρούμενων στερεών σωματιδίων, δηλαδή σε μη διαλυτή κατάσταση και τα οποία θεωρούνται σαν πιθανά επιβλαβή ρυπογόνα λύματα είναι τα βαρέα μέταλλα, τα φυτοφάρμακα, τα απορρυπαντικά, οι βαφές, οι φαινόλες, τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCBs), και ένα πλήθος άλλων ανόργανων και οργανικών ουσιών.

2.1. Βαρέα μέταλλα

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από πολλές βιομηχανίες μπορεί να περιέχουν ένα πλήθος από βαρέα μέταλλα τα οποία έχουν αξιοσημείωτες τοξικές επιδράσεις (Okamura, H., and Aoyama, I. (1994;Martinn, T.R., and Holbich, D.M. (1986),[1], και ως εκ τούτου θεωρούνται ρυπογόνα τα οποία χρειάζονται αφαίρεση. Οι βιομηχανίες όπου παράγουν τέτοια υγρά απόβλητα είναι πάρα πολλές μεταξύ των οποίων είναι οι βιομηχανίες μπαταριών, κεραμικών, φωτογραφικών, υαλικών, ηλεκτρολυτών, εξόρυξης, και χρωμάτων (Moore, J.W. (1991). New York),[3]. Τα απόβλητα των συγκεκριμένων βιομηχανιών όπως και διαφόρων άλλων περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως είναι το χρώμιο, ο χαλκός, το κάδμιο, το αρσενικό, ο μόλυβδος, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το κοβάλτιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο, το βισμούθιο και αρκετά άλλα ακόμα (Murti, C.R.K., and Viswanathan, P. (1991). New Delhi),[4].

Το μέγεθος και η ποικιλία των βαρέων μετάλλων που αποβάλλονται στα υγρά απόβλητα έχει να κάνει καθαρά με το είδος της βιομηχανίας και τις διεργασίες που κάνει η κάθε μία ξεχωριστά.

Για παράδειγμα τα βυρσοδεψεία απορρίπτουν χρώμιο, ενώ ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο απορρίπτονται ευρέως από τις βιομηχανίες μετάλλων. Οι βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικού εξοπλισμού και εξόρυξης ορυκτών καυσίμων συμβάλουν στην ρύπανση του νερού από τον υδράργυρο, όπως και οι βιομηχανίες εξόρυξης διαφόρων άλλων υλικών από τον χαλκό. Στα περισσότερα υγρά απόβλητα η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που είναι παρούσα, είναι πολύ μεγαλύτερη από το επιτρεπτό όριο και έτσι χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία, ώστε να ελαττωθεί σημαντικά η συγκέντρωσή τους και να απορριφθούν στην φύση με το επιτρεπτό όριο.

2.2. Βαφές

Οι βαφές είναι σημαντικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται για οικιακούς και βιομηχανικούς σκοπούς. Από την εφεύρεση των συνθετικών βαφών το 1856 (Venkataraman, K. (1965), New York),[5], πολλές μορφές βαφών είναι πλέον διαθέσιμες. Περισσότερες από οχτώ χιλιάδες βαφές κατασκευάζονται και

χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένη χρήση η κάθε μία. Οι βαφές είναι είτε διαλυτές στο νερό είτε όχι. Οι πιο κοινές περιπτώσεις που συναντάμε την κατανάλωση βαφών είναι η βιομηχανία υφασμάτων, χαρτικών και χαρτοπολτών, η βιομηχανία βαφών και χρωμάτων όπως και τα βυρσοδευεία. Ως εκ τούτου, τα λύματα αυτών των βιομηχανιών τείνουν να περιέχουν βαφές σε αρκετά μεγάλες ποσότητες έτσι ώστε να θεωρούνται ιδιαίτερα ρυπογόνες για δύο λόγους, πρώτον μεταδίδουν χρώμα στο νερό και δεύτερον και κατά πολύ σημαντικότερο είναι ότι είναι τοξικές και επηρεάζουν δυσμενώς το οικοσύστημα (Nemerow, N.L., and Doby, T.A. (1958)),[6].

2.3. Φαινόλες

Όπως οι βαφές και τα βαρεά μέταλλα έτσι και οι φαινόλες θεωρούνται επικίνδυνοι ρύποι (Caturla, F., Martin-Martinez, J.M., and Torregrosa, R. (1988)),[9] (Weiner, E.R. (2000). Washington, DC),[10], καθώς μεταδίδουν άσχημη γεύση και οσμή στο νερό και θεωρούνται τοξικές ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (Castillo, M., and Barcelo, D. (1999)),[12] (Fawell, J.K., and Hunt, S. (1988), Chichester, England),[13]. Η αφαίρεση των φαινολών από το νερό είναι πάρα πολύ σημαντική και παίζει καθοριστικό ρόλο. Οι φαινόλες που καταλήγουν στα υγρά απόβλητα προέρχονται κυρίως από τις βιομηχανίες χαρτικών και χαρτοπολτού, χημικών, χρωμάτων, ρητίνης, φυτοφαρμάκων, και βιομηχανίες οπτανθράκων και καύσιμων φυσικών αερίων.

Μία ποικιλία άλλων ουσιών που παράγονται από διαφορετικές βιομηχανίες μπορεί να εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα σε διαλυτή ή μη διαλυτή μορφή. Μερικά εξ' αυτών είναι:

2.4. Ραδιενεργές ουσίες

Οι ραδιενεργές ουσίες (De Zuanes, J. (1997), New York),[116] πρέπει να αντιμετωπίζονται με ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πολύ επικίνδυνης φύσης των ραδιενεργών εκπομπών τους. Παρ' όλα αυτά εντοπίζονται πολύ συχνά ραδιενεργά υλικά σε λύματα που προέρχονται κυρίως από νοσοκομεία, χημικά εργαστήρια και μονάδες πυρηνικής ενέργειας.

2.5. Απορρυπαντικά

Συνθετικά και φυσικά απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται ευρέως για καθαριστικούς σκοπούς, είτε οικιακά είτε μαζικά από εταιρίες και βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον τομέα του καθαρισμού. Έτσι, οικιακά απόβλητα αλλά και λύματα φαρμακευτικών και λοιπών βιομηχανιών τα εμπεριέχουν σε μεγάλες ποσότητες (De Zuanes, J. (1997), New York),[116].

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Με τη συνεχή αυξανόμενη χρήση του νερού για οικιακούς και βιομηχανικούς σκοπούς είναι αναγκαίο και πιο σημαντικό να αποτιμήσουμε την ποιότητα του νερού σε συνεχή βάση. Οι επιλογές που πρέπει να κάνουμε για τον καθαρισμό του νερού είναι μία πολύπλοκη αποστολή, που περιλαμβάνει πολλούς παράγοντες όπως το διαθέσιμο χώρο για την κατασκευή των εγκαταστάσεων, την αξιοπιστία του εξοπλισμού της διαδικασίας καθαρισμού, το χώρο το αποθήκευσης των αποβλήτων, την επιθυμητή τελική ποιότητα του νερού, το κόστος επένδυσης και λειτουργίας μιας καθαριστικής μονάδας. Η επεξεργασία των αποβλήτων νερού χρειάζεται φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες ώστε να γίνει το νερό κατάλληλο για χρήση. Υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες για τον καθαρισμό του νερού με ποικίλους βαθμούς επιτυχίας για τον έλεγχο της ρύπανσής του. Κάποιες από αυτές είναι η θρόμβωση (Tan, B.H., Teng, T.T., Omar A.K.M. (2000)), [50], η επίπλευση αφρών (Mavros P., Danilidou, A.C., Lazaridis, N.K., Stergiou, L. (1994)), [51] το φιλτράρισμα (Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K., Grohman, A. (2002)), [11], η ανταλλαγή ιόντων (Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., Linge, K. (2005)), [53], η αερόβια και αναερόβια αποικοδόμηση (Bell, J., Plumb, J.J., Buckley, C.A., Stuckey, D.C. (2000)), [55], οι οξειδωτικές διαδικασίες (Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M. (2002)), [56], η εξαγωγή με διαλυτικά μέσα (Lin, S.H., Juang, R.S. (2002)), [57], η προσρόφηση (Faust, S.D., Aly, O.M. (1987)), [58], η ηλεκτρόλυση (Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., Zilio-Grandi, (1995)), [59] και η μικροβιολογική μείωση (Shen, H., Wang, Y. (1994)), [60]. Ωστόσο τα περισσότερα χρειάζονται μεγάλο οικονομικό κεφάλαιο και η χρήση τους περιορίζεται επειδή οι οικονομικοί παράγοντες υπερβαίνουν την ανάγκη καθαρισμού των ρύπων.

Ανάμεσα στις ποικίλες διαθέσιμες τεχνικές, η διαδικασία της προσρόφησης θεωρείται καλύτερη λόγω της ευκολίας στην εκτέλεση της και την απλότητα σχεδιασμού της (Faust, S.D., Aly, O.M. (1987)), [58]. Επιπλέον αυτή η διαδικασία έχει τη δυνατότητα να αφαιρέσει-μειώσει διαφορετικά είδη ρύπων. Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στην συσσώρευση μιας ουσίας ή στην αλληλεπίδραση δύο φάσεων όπως της στερεής και της υγρής ή της στερεής και της αέριας. Η ουσία που συσσωρεύεται κατά την αλληλεπίδραση των δύο φάσεων ονομάζεται προσροφόμενο υλικό και το στοιχείο μέσα στο οποίο συσσωρεύεται απορροφητικό. Παρόλο που το συγκεκριμένο φαινόμενο της προσρόφησης ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, οι πρώτες εκτενείς ποσοτικές μελέτες έγιναν το 1773 από τον C.W.Scheele κατά την πρόσληψη αερίων και διαλυμάτων από κάρβουνο και αργίλιο (Mantell, C.L. (1951) New York), [62]. Αυτή η μέθοδος ακολουθήθηκε και από τον Lowitz ο οποίος χρησιμοποίησε κάρβουνο για τον αποχωρισμό τρυγικού οξέως. Ομοίως ο Larvitz το 1792 και ο Khel το 1973 παρατήρησαν παρόμοια φαινόμενα μεταξύ λαχανικών και τέφρας ζώων αντίστοιχα. Ωστόσο ο όρος προσρόφηση προτάθηκε από τον Bois-Reymond αλλά εντάχθηκε βιβλιογραφικά από τον Kayser (Dabrowski, A. (2001)), [63]. Από τότε και στο εξής η διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως για την αφαίρεση των διαλυόμενων ουσιών από τα διαλύματα, και των αερίων από την ατμόσφαιρα.

Στην επιφάνεια των συμπαγών υλικών υπάρχουν ασταθείς δυνάμεις έλξεως οι οποίες είναι η αιτία της προσρόφησης. Σε περιπτώσεις που η προσρόφηση γίνεται

λόγω δυνάμεων Van der Waals , ονομάζεται φυσική προσρόφηση. Από την άλλη μπορεί να υπάρξει χημικός δεσμός ανάμεσα στα μόρια του προσροφητικού και προσροφόμενου υλικού, τέτοιου είδους προσρόφηση ονομάζεται συγκράτηση μέσω χημικού δεσμού.

4. ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ

Έχει ερευνηθεί ένας μεγάλος αριθμός προσροφητικών υλικών για τον έλεγχο της ρύπανσης του νερού. Κάποια από τα σημαντικότερα είναι το διοξείδιο του πυριτίου, οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας.

4.1. Διοξείδιο του πυριτίου

Το διοξείδιο του πυριτίου κατηγοριοποιείται σε τρεις τύπους: Κανονικής, μέσης, και χαμηλής πυκνότητας σε πυρίτιο. Το κανονικής πυκνότητας κατασκευάζεται σε μέσο οξέος και εμφανίζει μεγάλη ενεργό επιφάνεια προσρόφησης ($750 \text{ m}^2 / \text{g}$). Τα μέσης και χαμηλής πυκνότητας παρουσιάζουν χαμηλή ενεργό επιφάνεια ($300\text{-}350$ και $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) (Ahmend, M.N, Ram, R.N. (1992)),[64]. Το διοξείδιο του πυριτίου θεωρείται καλό προσροφητικό και χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες (Backhaus, W.K., Klumpp, E., Narres, H., Schwuger, M.J. (2001)),[65]. Τροποποιημένες μορφές του έχουν ερευνηθεί εκτενώς για την αφαίρεση διαφόρων ειδών ρύπων (Moriguchi, T. Yano, K., Tahara, M., Yaguchi, K. (2005)),[66] (Saad, R., Hamoudi, S., Belkacemi, K. (2008)),[67] (Wang, H., Kang, J., Liu, H., Qu, J. (2009)),[68].

4.2. Ενεργή αλουμίνα

Γενικά, καθώς η ένυδρη αλουμίνα θερμαίνεται, υδροξυλικά στοιχεία απομακρύνονται αφήνοντας μία πορώδη συμπαγή δομή ενεργής αλουμίνας. Χρησιμοποιείται για την αφαίρεση οργανικών ρύπων από το νερό συμπεριλαμβανομένων της βενζίνης, της κηροζίνης, του λαδιού, τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πολλούς άλλους χλωριομένους υδρογονάνθρακες. Έχει ενεργό επιφάνεια $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$. Η ενεργός αλουμίνα θεωρείται σημαντικό προσροφητικό υλικό και ένα πλήθος πληροφοριών έχουν δημοσιευτεί για τα προσροφητικά χαρακτηριστικά της (Bratteboe, H., Oedegaard, H. (1986)),[69] (Chen, A.S.C., Snoeyink, V.L., Mallevialle, J., Fiessinger, F. (1989)),[70] (Ku, Y., Chiou, H. (2002)),[71] (Singh, T. S., Pant, K.K. (2004)),[72] (Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K. (2009)),[73].

4.3. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι αλουμινοεστέρες με αναλογία 1 προς άπειρο. Υπάρχουν 40 φυσικοί και πάνω από 100 συνθετικοί ζεόλιθοι. Θεωρούνται σαν επιλεκτικά προσροφητικά. Είναι εξαιρετικά ασταθή και χρησιμοποιούνται στην απολυμαντική

βιομηχανία, στην ανταλλαγή ιόντων ρητίνης, στην πετρελαιοβιομηχανία, σε διαδικασίες διαχωρισμού και σαν προσροφητικά υλικά στο νερό για διοξειδία του άνθρακα και ένυδρα σουλφίδια. Ποικίλοι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση ρυπογόνων ουσιών (Ellis, J., Korth, w. (1993)),[75] (Okolo, B., Park, C., Keane, M.A. (2000)),[76] (Metes, A., Kovacevic, D., Vujevic, D., Papic, S. (2004)),[77] (Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H. (2009)),[78]. Πρόσφατα συζητήθηκε ο ρόλος φυσικών ζεόλιθων σαν προσροφητικά για τον καθαρισμό του νερού από ρύπους.

4.4. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι αδιαμφισβήτητα το πιο διάσημο και ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων ανά τον κόσμο. Το κάρβουνο, ο προάγγελος του ενεργού άνθρακα, έχει αναγνωριστεί ως το παλαιότερο προσροφητικό υλικό. Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από μια διαδικασία που περιέχει ακατέργαστο υλικό αφυδάτωσης και καρβουνοποίησης ακολουθούμενη από ενεργοποίηση. Το προϊόν που παράγεται είναι γνωστό ως ενεργός άνθρακας και γενικά έχει μια πορώδη δομή με μεγάλη ενεργό επιφάνεια ($600-2000\text{m}^2/\text{g}$). Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα ευπροσάρμοστο προσροφητικό υλικό το οποίο μπορεί να αφαιρέσει διαφορετικούς τύπους ρύπων όπως είναι τα:

Ιόντα μετάλλων (Perez-Candela, M., Martin-Martinez, J.M., Torregrosa-Macia, R. (1995)),[80] (Gabaldon, G., Marzal, P., Ferrer, J., Seco, A., Gonzalez, J.A. (2000)), [81] (Sanchez-Pollo, M., Rivera-Utrilla, J. (2002)),[83], ανιόντα (Bao, M.L., Griffini, O., Santianni, D., Barbieri, K., Burrini, D., Pantiani, F. (1999)),[84] (Huang, W., Cheng, Y. (2008)),[85], βαφές (Walker, G.M., Weatherley, L.R. (1999)), [87](Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (2000)),[88] (Al-Degs, Y., Khraishesh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.A. (2001)),[89] (Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Orfao, J.J.M., Figuerredo, J.L. (2003)),[90] (Gomez, M.S., Larrechi, M.S., Callao, M.P. (2007)),[91], φαινόλες (Paprowicz, J.T. (1990)),[92] (Wang, R., Kuo, C., Shyu, C. (1997)),[93] (Jung, M., Ahn, K., Lee, Y., Kim, K., Rhee, J., Park, J.T., Paeng, K. (2001)),[94] (Chern, J., Chien, Y. (2002)),[95](Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P. (2003)),[96] (Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005)),[97], απορρυπαντικά (Bele, M., Kodre, A., Arc, I., Grbadolnik, J., Pejovnik, S., Besenhardt, J.O. (1998)),[98] (Malhas, A.N., Abuknesha, R.A., Price, R.H. (2002)),[99], μικροβιοκτόνα (Pirbazari, M., Badriyha, B.N., Miltner, R.A. (1991)),[100], οργανικές ουσίες (McCreary J.J., Snoeyink, V.L. (1980)),[102] (Lee, M.C., Crittenden, J.C., Snoeyink, V.L., Ari, M. (1983)),[103], χλωριούχοι υδατάνθρακες (Uranao, K., Yamamoto, E., Tonogawa, M. (1991)),[104] (Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martinez, I. (2002)),[105], και πολλά άλλα χημικά και οργανικά στοιχεία (Giusti, D.M., Conway, R.A., Lawson, C.T. (1974)),[106] (Saito, I. (1984)),[107] (McKay, G., Bino, M.J., Altamemi, A.R. (1985)),[108] (Smith, E.H. (1991)),[109] (Najm, I.N., Snoeyink, V.L., Richard, Y. (1993)),[110] (Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Pollo, M., Carrasco-Marin, F. (2003)),[111] (Wang, C., Lee, S. (1997)),[112]. Παρά τους πολλούς τρόπους χρήσεως του ενεργού άνθρακα, η εφαρμογή του πολλές φορές είναι αδύνατη λόγω των οικονομικών περιορισμών. Έτσι οι ερευνητές αναζητούν πιο φθηνά εναλλακτικά προσροφητικά υλικά. Για αρκετό καιρό έχουν γίνει προσπάθειες για την δημιουργία προσροφητικών υλικών με χαμηλό κόστος.



Σχήμα 3: Ενεργός άνθρακας σε διάφορες μορφές του.

Η ανάμιξη άχρηστων φυσικών οργανικών συστατικών (αγροτικά απόβλητα) που έχουν ενδιάμεση (μη ενεργοποιημένα) ή μεγάλη (ενεργοποιημένα) προσροφητική ικανότητα οργανικών ρύπων και εδαφών που παρουσιάζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα, θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία πολύ φθηνών υβριδικών προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων από νερά στο σημείο χρήσης και υπό συνθήκες συνεχούς ροής. Μέχρι τώρα δεν έχει γίνει κάποια σχετική μελέτη για την ανάπτυξη τέτοιων προσροφητικών υλικών για συνθήκες συνεχούς ροής ενώ οποιεσδήποτε σχετικές εργασίες με την πιθανή χρήση φυσικών οργανικών συστατικών για την προσρόφιση ρύπων (Akhtar et al., 2007),[127],(El Bakouri et al., 2008),[128] περιορίζονται στη μελέτη των προσροφητικών τους ιδιοτήτων σε ασυνεχείς αντιδραστήρες.

Τα εναλλακτικά προσροφητικά χαμηλού κόστους μπορούν να κατασκευαστούν από μια ποικιλία ακατέργαστων υλικών, τα οποία είναι άφθονα και φθηνά, περιέχουν μεγάλη οργανική αναλογία σε άνθρακα και μικρή ανόργανη αναλογία και μπορούν να ενεργοποιηθούν εύκολα (Ahmenda, M., Marshall, W.E., Rao, R.M (2000)),[129]. Τα υλικά που έχουν ερευνηθεί για αυτόν τον σκοπό είναι φυσικά υλικά, απόβλητα και υποπροϊόντα διαφόρων βιομηχανιών. Αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί αυτούσια ή μετά από μικρή επεξεργασία και είναι ευρέως γνωστά ως χαμηλού κόστους προσροφητικά (LCAS). Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτά τα υλικά θεωρούνται υποκατάστατα του ενεργού άνθρακα λόγω της ευρείας χρήσης τους και ειδικότερα για την εφαρμογή τους στον καθαρισμό του νερού από υγρά απόβλητα. Ωστόσο

πρακτικά είναι υποκατάστατα όλων των ακριβών προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιούνται. Η χρήση των (LCAS) έχει πολλά προτερήματα κυρίως οικολογικής και οικονομικής φύσεως. Παρακάτω θα αναφέρουμε κάποια από τα υλικά που έχουν ερευνηθεί ως εναλλακτικά προσροφητικά χαμηλού κόστους, κάποια από τα οποία παρουσιάζουν προσροφητικές ικανότητες μόνο σε συγκεκριμένα στοιχεία.

5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΦΥΣΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

5.1. Προσροφητικά από ρύζι και σιτηρά

Ο φλοιός του ρυζιού έχει εξετασθεί σαν προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση αρσενικού από το νερό και παρατηρήθηκε πως με την άνοδο της θερμοκρασίας αυξανόταν και το μέγεθος πρόσληψης των ιόντων του αρσενικού (Nasir, K., Shujjat, A., Aquidat, T., Jamil, A. (1998)), [130]. Οι ερευνητές δοκίμασαν και τον χημικά επεξεργασμένο φλοιό του ρυζιού (NCRH) με διττανθρακικό νάτριο (μαγειρική σόδα) για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, όπως το κάδμιο, και είχαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα (Kumar, U., Bandyopadhyay, M. (2006)), [131]. Πολλά πειράματα έχουν γίνει για την προσρόφηση και άλλων μετάλλων όπως ο μόλυβδος αλλά και άλλων ουσιών όπως οι φαινόλες (Khalid, N., Ahmad, S., Kiani, S.N., Ahmed, J (1998), [132] (1999), [133] (2000)), [134], (Akhtar, M., Bhangar, M.I., Iqbal, S., Hasany, S.M. (2006)), [135]. Ομοίως με το ρύζι έτσι και τα σιτηρά καταλαμβάνουν παγκοσμίως ένα τεράστιο μέγεθος παραγωγής, άρα ανάλογα με το μέγεθος της παραγωγής τους είναι τα απόβλητα και υπολείματα της παραγωγής που προκύπτουν. Για το λόγο αυτό, οι ερευνητές μελέτησαν τα σιτηρά για τις προσροφητικές τους ικανότητες σε διάφορες βαφές αλλά και βαρέα μέταλλα, όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος, σαν ένα ακόμα πιθανό φθινό προσροφητικό που υπάρχει σε αφθονία (Bulut, Y., Baysal, Z. (2006)), [136] (Gupta, V.K., Jain, R., Varshney, S. (2007)), [137]. Μάλιστα η ικανότητα προσρόφησης ιόντων μολύβδου εξετάστηκε για διάφορες θερμοκρασίες και τιμές του PH με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

5.2. Προσροφητικά από φύλλα τσαγιού και κόκκους καφέ

Φύλλα τσαγιού έχουν χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση μολύβδου, σιδήρου, ψευδαργύρου και νικελίου από το νερό από διάφορους ερευνητές (Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2005)), [138] (Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A. (2007)), [139], ωστόσο αποδείχτηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων είναι άμεσα συνδεδεμένη με την διαφοροποίηση του PH αλλά και με το είδος της ποικιλίας των φύλλων του τσαγιού (Mozumber, M.S.I., Khan, M.M.R., Islam, M.A. (2008)), [140]. Έρευνες έχουν γίνει επίσης και για την προσρόφηση βαφών και συγκεκριμένα του μπλέ μεθυλενίου από το νερό από φύλλα τσαγιού (Hameed, B.H. (2009)), [141] (Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S. Rukanuzzaman, M. (2009)), [142]. Εκτός των φύλλων του τσαγιού, έχει μελετηθεί και η προσροφητική ικανότητα των κόκκων του καφέ διαφόρων ποικιλιών με πολύ καλά αποτελέσματα (Minamisawa, M., Nakajima, S., Minamisawa, H., Yoshida, S., Takai, N. (2005) Berlin), [143], όπως και ποσότητες

υπολειμμάτων καφέ για την προετοιμασία της σκόνης ενεργού άνθρακα μέσω χημικής ενεργοποίησης (Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H. (2009)),[144].

5.3. Προσροφητικά από παράγωγα καρύδας

Σαν φθινό προσροφητικό υλικό έχει εξετασθεί και η ψύχα της καρύδας αλλά και διάφορα άλλα σημεία του δέντρου της καρύδας, όπως ο φλοιός της και το άνθος της, τόσο για την προσρόφηση μετάλλων όπως είναι το χρώμιο και το νικέλιο (Kadirvelou, K., Namasivayam, C. (2000)),[145] (Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.s., Sudersanan, M. (2006)),[146] (De soousa, D.A., De Oliveira, E., Nogueira, C., Esposito, B.P. (2010)),[147] (Ho, Y., Ofomaja, A.E. (2006)),[148] αλλά και μία πληθώρα διαφόρων βαφών από το νερό (Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. Hameed, B.H. (2008)),[149] (Vieira, A.P., Santana, S.A.A., Bezerra, C.W.B., Silva, H.A.S., Chaves, J.A.P., De Melo, J.C.P., Filho, S., Airoidi, C. (2009)),[150], με πολύ καλά αποτελέσματα ιδιαίτερα στην προσρόφηση των βαφών.

5.4. Προσροφητικά από φλούδες φρούτων, σπόρους και κοτσάνια φυτών

Ένα πλήθος από φλούδες φρούτων όπως είναι το πορτοκάλι, η μπανάνα, το μάνγκο και το καρπούζι έχουν ερευνηθεί για τις προσροφητικές τους ικανότητες σε βαρέα μέταλλα, βαφές, φαινόλες και φυτοφάρμακα (Ajmal, M., Rao, R.AK., Akmad, R. (2000)),[151] (Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelou, K. (2001)),[152] (Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, NS. (2005)),[153]. Για παράδειγμα οι φλούδες από όλα τα παραπάνω φρούτα έχει βρεθεί πως έχουν υψηλές προσροφητικές ιδιότητες ιδιαίτερα σε ποσότητες κάδμιου από το νερό (Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., El-Turki, A. (2009)),[154], ενώ συγκεκριμένα η φλούδα από την μπανάνα έχουν εξετασθεί σαν πιθανά προσροφητικά μέσα σε ελαιοτριβεία για μείγματα φαινόλων (Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandi, L. In Press (2008)),[155], η φλούδα του καρπούζι σαν προσροφητικό μέσο φυτοφαρμάκων (Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M., Talpur, N.F., Memon, J.R. (2008)),[156] και η φλούδα πορτοκαλιού για την προσρόφηση διαφόρων ειδών βαφών (Namasivayam, C., Muniasami, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K. (1996)),[157]. Αξίζει να αναφερθεί πως η φλούδα του μάνγκο είχε πολλή μεγάλη προσροφητική ικανότητα σε ιόντα κάδμιου και μόλυβδου (Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.I. (2009)),[158]. Πέραν των φλούδων από τα φρούτα που αναφέραμε, ερευνητές έχουν εξετάσει επίσης την προσροφητική ικανότητα υπολειμμάτων διαφόρων άλλων γεωργικών και αγροτικών προϊόντων όπως είναι οι σπόροι από παπάγια (Hameed, B.H. (2009)),[159], οι σπόροι από φοίνικες (Rengaraj, S., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., (2002)),[160] αλλά και τα κοτσάνια από ανανά και ηλιοτρόπια. Τα κοτσάνια από ηλιοτρόπια εξετάστηκαν με δύο τρόπους, είτε βράζοντας τα, είτε επεξεργάζοντας τα με φορμαλδεύδη. Και στις δύο περιπτώσεις μελέτησαν τις προσροφητικές τους ικανότητες σε χρώμιο, κάδμιο, χαλκό και ψευδάργυρο, ενώ οι σπόροι από παπάγια και φοίνικα εξετάστηκαν στην προσρόφηση βαφών και κυρίως του μπλέ μεθυλαινίου. Τα κοτσάνια του ανανά που μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε νικέλιο και χαλκό

(Jain,M., Garg, V.K., Kadirvelou, K. (2009)),[161]. Με την μεταβολή του PH παρατηρήθηκαν διαφορετικά αποτελέσματα προσροφητικών ιδιοτήτων.

5.5. Βιομάζες

Βιομάζες από αποξηραμένες ρίζες θαλάσσιων φυτών (υάκινθος), χωρίς καμία επεξεργασία ερευνήθηκαν ως προσροφητικά για την αφαίρεση βαφών (Low, K.S., Lee, C.K., Tan, K.K. (1995)),[34] και αποδείχθηκε ότι είχαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Εκτός από αυτά υλικά ερευνήθηκαν και φυσικά ή επιχλακωμένα βρύα καθώς και φλοιός από πεύκα (Lee, C.K., Low, K.S., Kek, K.L. (1995)),[35] (Margarita-Alves, M., Gonzalez-Beka, C.G., De Carvalho, R.G., Castanheira, J.M., Sol-Pereira, M.C., Vasconcelos, L.A.T. (1993)),[36]. Επίσης, με μία μικρή τροποποίηση με αμίνη σε μυκήλη βιομάζας από ζύμωση πενικιλίνης, δημιουργήθηκε ένα προσροφητικό για νικέλιο το οποίο χάρη στην παραπάνω τροποποίηση μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί για τουλάχιστον δέκα κύκλους χωρίς να μειωθεί η προσροφητική του ικανότητα (Tan, T.W., Hu, B., Su, H. (2004)),[162].

5.6. Τύρφη

Η τύρφη είναι ένα από τα φυσικά υλικά που έχει ερευνηθεί ευρέως ως εναλλακτικό προσροφητικό υλικό, χωρίς καμία τροποποίηση σε βαφές και βαρέα μέταλλα (McKay, G., Allen, S.J. (1980)),[163] (Ho, Y.S., McKay, G. (1999)),[164] (Qin, F., Wen, B., Shan, X.Q., Xie, Y.N., Liu, T., Zhang, S.Z., Khan, S.U. (2006)),[30]. Προτέρημα της τύρφης είναι ότι μετά την χρήση της την εκμεταλλευόμαστε για τη παραγωγή ατμού μέσω της καύσης της.

5.7. Ξύλο

Το ξύλο, ακατέργαστο, έχει μελετηθεί ως προσροφητικό υλικό κυρίως για βαφές (Roots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J. (1978)),[26] αλλά δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, επειδή χρειαζόταν μεγάλο χρονικό διάστημα για να προσροφήσει την επιθυμητή συγκέντρωση.

5.8. Λιγνίνη

Η λιγνίνη, η βασική κολλητική ουσία του ξύλου, παράγεται κυρίως από την παρασκευή χαρτιού και έχει χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση χαλκού, κάδμιου και μόλυβδου (Acemioğlu, B., Samil, A., Alma, M.H., Gundogan, R. (2003)),[165]. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητικότητα της λιγνίνης είναι ανάλογη της μεταβολής του PH και της θερμοκρασίας.

5.9. Πριονίδι

Άλλο ένα υποπροϊόν του ξύλου είναι το πριονίδι, επεξεργασμένο με χλωριούχο ασβέστιο (Batziias, F.A., Sidoras, D.K. (2004))[43] και με ελαφριά όξινη υδρόλυση, και ενεργοποιημένο σε διάφορες θερμοκρασίες αποτελεί ένα πολύ καλό προσροφητικό υλικό για αρσενικό, φαινόλες, λιπάσματα και φθόριο (Batziias, F.A.,

Sidiras, D.K. (2007))[44]. Η προσροφητική του ικανότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της μεταβολής του PH.

5.10. Προσροφητικά από διάφορα οργανικά γεωργικά απόβλητα

Τα τελευταία χρόνια πολλά διαφορετικά οργανικά γεωργικά απόβλητα έχουν δοκιμασθεί σαν πιθανά εναλλακτικά προσροφητικά μέσα, είτε αυτούσια, είτε σε συνδυασμό, είτε χημικά επεξεργασμένα ώστε να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά (Nassar, M.M., Ewida, K.T., Ebrahiem, E.E., Magdy, Y.H., Mheaedi, M.H. (2004)),[166]. Κάποια εξ'αυτών είναι τα κατάλοιπα που προκύπτουν από την αποχύμωση των σταφυλιών (τσάμπουρα) τα οποία έχουν ερευνηθεί για τις προσροφητικές τους ιδιότητες σε κάδμιο και μόλυβδο. Για την προσρόφηση σιδήρου και μαγγανίου (Farinella, N.V., Matos, G.D., Lehmann, E.L., Arruda, M.A.Z. (2004)),[167], είτε ξεχωριστά είτε σαν ένα συστατικό, έχει χρησιμοποιηθεί μείγμα από αραβόσιτο (καλαμπόκι) και καρπών από φοίνικες, με πάρα πολύ καλά αποτελέσματα, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα χωρητικότητας προσρόφησης τα οποία κυμαίνονται από 50-80% για αρχικές συγκεντρώσεις μεταξύ 1-10 mg/l για την προσρόφηση σιδήρου, μαγγανίου αλλά και μείγματος των δύο (Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, W. (2005)),[168]. Σε άλλες περιπτώσεις κατάλοιπα αποχύμωσης ζαχαροκάλαμων μετατράπηκαν σε ανθρακούχα προσροφητικά και χρησιμοποιήθηκαν για την αφαίρεση καδμίου και ψευδαργύρου από υγρά απόβλητα (Mohan, D., Singh, K.P. (2002)),[169]. Βρέθηκε πως με την άυξηση της θερμοκρασίας και την μεταβολή του PH είχαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αλλά απόβλητα της βιομηχανίας των ζαχαροκάλαμων ερευνήθηκαν χωρίς πειρατικό επεξεργασία για τις προσροφητικές τους ιδιότητες σε δύο βασικές βαφές με πολύ καλά αποτελέσματα, ενώ σε δύο άλλες δευτερεύουσες βαφές είχαν πολύ χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα (McKay, G., El Geundi, M., Nassar, M.M. (1987)),[170].

5.11. Χιτίνη-Χιτοζάνη

Η χιτίνη και η χιτοζάνη είναι πολυσακχαρίτες με χημικές δομές παρόμοιες της κυτταρίνης. Η χιτίνη είναι ένα αρκετά άφθονο φυσικό πολυμερές και βρίσκεται στους εξωσκελετούς αρθροπόδων, σε μύκητες, και σε μαλάκια. Η χιτοζάνη παρασκευάζεται από το ένζυμο απακετυλάση της χιτίνης. Η χιτίνη και η χιτοζάνη χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά κυρίως για βαρέα μέταλλα. Σε έρευνες που έγιναν, παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα σε χαλκό, χρώμιο και νικέλιο (Chui, V.M.D., Mok, K.W., Luong, B.P. (1996)),[36].

5.12. Κοχύλια

Είναι το πιο άφθονο φυσικό μέσο για τον καθαρισμό του νερού από βαρέα μέταλλα. Χρησιμοποιείται σε χώρες που ο καθαρισμός του νερού με τεχνητά μέσα είναι αδύνατος λόγω οικονομικής δυσχέρειας. Το κέλυφος των κοχυλιών είναι φτιαγμένο από αραγωνίτη (μία μορφή ασβεστούχου άνθρακα), που ανταλλάζει τα μόρια ασβεστίου με μόρια βαρέων μετάλλων και τα κρατάει φυλακισμένα μέσα του σε συμπαγή μορφή. Η διαδικασία καθαρισμού είναι απλή και πραγματοποιείται

ρίχνοντας μολυσμένο νερό σε ένα στρώμα από θρυμματισμένα κοχύλια. Για να διατηρήσουμε το PH στο ουδέτερο, όπου έχουμε την μεγαλύτερη απόδοση, απλά προσθέτουμε και άλλα κοχύλια στο στρώμα. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται στο Βιετνάμ για τον καθαρισμό του νερού από κάδμιο, σίδηρο και μόλυβδο.

5.13. Πηλός

Ο πηλός είναι οικείος στον άνθρωπο από την αρχαιότητα. Χάρη στην αφθονία του στην φύση, το χαμηλό κόστος παραγωγής του, τις απορροφητικές του ικανότητες και την δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων, υλικά από πηλό είναι καλοί υποψήφιοι για προσροφητικά υλικά (Grini, G. (2006)),[171]. Χρησιμοποιούνται διάφορα είδη πηλού για τον καθαρισμό του νερού. Το 2005 ένα μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής πηλού χρησιμοποιήθηκε για προσροφητικούς σκοπούς. Η προσροφητική ικανότητα του πηλού προέρχεται από την αρνητική φόρτιση του ώστε να προσροφάει θετικά ιόντα (McKay, G., Blair, H.S, Findon, A. (1989)),[33]. Τον τελευταίο καιρό ερευνάτε η χρήση του πηλού στην προσρόφηση και οργανικών μορίων πέραν των ανοργάνων. Κάποια είδη πηλού αποδίδουν περισσότερο στην αφαίρεση βαφών από το νερό, ενώ κάποια άλλα αποδίδουν στην αφαίρεση βαρέων μετάλλων από το νερό.

5.14. Υπολείμματα βοξίτη

Από τη διαδικασία παρασκευής αλουμινίου έχουμε ως απόβλητο υπολείμματα βοξίτη (Shiao, S.J., Akashi, K. (1977)),[46]. Έχει ερευνηθεί ως προσροφητικό μέσο με την τροποποίηση του με οξύ και ενεργοποιώντας το σε διάφορες θερμοκρασίες. Η προσροφητική του ικανότητα αποδείχθηκε ότι είναι αντίστοιχη αυτής που παρουσιάζει η ενεργή αλούμινα. Χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά για την αφαίρεση αρσενικού από θαλάσσια ύδατα και παρατηρήθηκε ότι με την μείωση του PH αυξήθηκε η ποσότητα προσρόφησης και μειώθηκε η αρχική συγκέντρωση αρσενικού (Genc, H., Tjell, J.C., McConchie, D., Schuiling, O. (2003)),[172]. Η χρήση του επεκτάθηκε και στην αφαίρεση φαινολών (Tor, A., Cengeloglu, Y., Kir, E., Ersoz, M. (2006)),[173], βαφών (Tor, A., Cengeloglu, Y. (2006)),[174], νιτρικού οξέως (Cengeloglu, Y., Ersoz, M., Tor, A., Arslan, G. (2006)),[175] και φθορίου (Cengeloglu, Y., Kir, E., Ersoz, M. (2002)),[176].

5.15. Τέφρα

Το κύριο στερεό υποπροϊόν των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, από την ανάφλεξη του κάρβουνου και υλικών πλούσια σε άνθρακα, όπως ο λιγνίτης, είναι η τέφρα. Η τέφρα χρησιμοποιείται κυρίως στη παραγωγή τσιμέντου, τούβλων και στην κατασκευή δρόμων (Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N. (1985)),[47]. Η υψηλή περιεκτικότητα της τέφρας σε πυρίτιο και αλουμίνα την κατατάσσει σε ένα πολύ καλό προσροφητικό υλικό για ευρεία χρήση. Έχει ερευνηθεί για τον καθαρισμό του νερού από σχεδόν όλα τα βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος (Sen, A.K., Arnab, K.D. (1987)),[177]. Με διάφορες πειραματικές παραμέτρους όπως η μεταβολή της θερμοκρασίας, του PH και του χρόνου επαφής μεταξύ προσροφόμενου και προσροφητικού, αποδείχθηκε ότι η τέφρα έχει μεγάλη προοπτική για χρήση της στην αφαίρεση ιόντων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα (Alinnor, I.J. (2007)),[178]. Επιπλέον, μελετήθηκε για την αφαίρεση

διάφορων φαινόλων από τα υγρά απόβλητα με πολύ καλά αποτελέσματα (Haribabu, E., Upadhyaya, Y.D. (1993)),[48] (Aksu, Z., Yener, J. (1999)),[179] (Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B. (2003)),[180]. Επιπλέον, μέσω κάποιων χημικών διεργασιών έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό αρσενικού από υγρά απόβλητα (Li, Y., Zhang, S., Xiu, F. (2009)),[181] και για την αφαίρεση φθορίου από το πόσιμο νερό με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω της ραγδαίας ποσοστιαίας ικανότητας του να αφαιρέσει το πρώτο κίολας πεντάλεπτο της διεξαγωγής του πειράματος 68-96% της μέγιστης αφαίρεσης του φωσφορικού άλατος (Goswami, D., Das, A.K. (2006)),[182] (Lu, S.G., Bai, S.Q., Zhu, L.H., Shan, H.D. (2009)),[42].

5.16. Έδαφος σαν προσροφητικό υλικό για βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους

Η προσρόφηση υδατοδιαλυτών συστατικών σε εδάφη εξαρτάται σημαντικά από το είδος και την ποσότητα των συστατικών του εδάφους καθώς επίσης και από το μέγεθος, το σχήμα και την πυκνότητα του ηλεκτρικού πεδίου της επιφάνειάς τους. Η παρουσία ορυκτών με μεγάλη επιφάνεια και μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων αυξάνει σημαντικά τη προσροφητικότητα (La Fleur, 1976),[210]. Η σύσταση του ορυκτού σε οργανική ύλη που έχει μεγάλη διεπιφάνεια και πολλές δραστικές ομάδες (π.χ καρβοξυλικές ή φαινολικές ομάδες), έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή προσρόφηση ιονικών οργανικών αλλά και ουδετέρων ενώσεων (Huang et al., 2003),[183]. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα δημιουργεί καθυστέρηση στο ρυθμό προσρόφησης (Kookana et al., 1992),[184]. Η αργή προσρόφηση (Pignatello and Xing, 1996),[185] από κάποια προσροφητικά μέσα μπορεί να εξαρτάται από: α) την αργή διαλυτική δράση των υδατικών διαλυμάτων με την οποία αποκαλύπτονται ορισμένες θέσεις προσρόφησης, β) την ενδεχόμενη αργή διαδικασία χημικής συγκράτησης, γ) τη διόγκωση του προσροφητή κατά τη μεγάλη έκθεσή του στο νερό, και δ) την αργή διάχυση της προσροφώμενης ουσίας μέσα στους πόρους του εδάφους (Delle Site, 2001),[186]. Η κινητική προσρόφησης των οργανικών ρύπων από φυσικά προσροφητικά μέσα λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια: ταχύ στάδιο προσρόφησης (γρήγορη απομάκρυνση της προσροφούμενης ουσίας από το διάλυμα) και στάδιο πιο αργής ρόφησης ώσπου να επιτευχθεί η ισορροπία (Gaston and Locke, 1995),[187]. Η διαδικασία της ρόφησης είναι συνήθως αντιστρεπτή με συχνό το φαινόμενο της υστέρησης όπου ο ρυθμός προσρόφησης διαφέρει από το ρυθμό εκρόφησης για διάφορους λόγους όπως είναι η δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών με την επιφάνεια του εδάφους, οι παράλληλες αλληλεπιδράσεις της οργανικής ένωσης με πολλαπλές θέσεις προσρόφησης, η στερεοχημική παρεμπόδιση, αλλαγές του προσροφητικού μέσου λόγω παρουσίας της προσροφούμενης ουσίας, κλπ (Pignatello and Xing, 1996),[185]. Η προσρόφηση σε διαλυτά ή αιωρούμενα σωματίδια αλλά και η αποικοδόμηση είναι δυνατό να προκαλέσουν τη μη αντιστρεπτή ρόφηση (Huang and Weber, 1997),[188]. Το μέγεθος της υστέρησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που αφορούν τόσο τις ιδιότητες του στερεού και της ουσίας (ιονική ισχύς διαλύματος), όσο και τις συνθήκες που επικρατούν (θερμοκρασία, pH) (Lesan and Bhandari, 2003),[189]. Η ρόφηση φυτοφαρμάκων στο έδαφος (προσρόφηση/εκρόφηση) δεν πραγματοποιείται σε ένα στάδιο αλλά σε περισσότερα λόγω της ετερογένειάς του εδάφους (Magga et al., 2008),[190]. Για το λόγο αυτό, αυτού του είδους τα συστήματα περιγράφονται από μοντέλα κινητικής πολλαπλών σταδίων αντίδρασης τα οποία είναι δυνατόν να περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα στάδια, ακτινική διάχυση (διάχυση στους πόρους), διάχυση στην

επιφάνεια και συνδυασμό πολλών διεργασιών. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων της μικροπορώδους δομής και των αποτελεσματικών μακροσκοπικών συντελεστών μεταφοράς των εδαφών μπορεί να γίνει με τον κατάλληλο συνδυασμό εργαστηριακών δοκιμών, μαθηματικών μοντέλων και αριθμητικών μεθόδων μη γραμμικής εκτίμησης παραμέτρων (Aggelopoulos and Tsakiroglou, 2007, 2008, 2009, Tsakiroglou and Ioannidis, 2008),[191][192][193][194].

Μια άλλη διεργασία που μπορεί να λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη ρόφιση είναι η αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων μέσω αβιοτικών (π.χ. υδρόλυση, φωτοκατάλυση, κλπ) (Schwarzenbach et al., 1993),[195] (Huang et al., 2000),[196] ή και βιοτικών (π.χ. αερόβια / αναερόβια αποικοδόμηση) διεργασιών (Wolfe et al., 1990),[197]. Η βιοχημική αποικοδόμηση (βιοαποικοδόμηση) που μπορεί να οφείλεται σε μικροοργανισμούς (βακτήρια, ακτινομύκητες, μύκητες και άλγη) είναι στενά συνδεδεμένη με τη ρόφιση και τη διεργασία μεταφοράς των φυτοφαρμάκων (Turco and Kladinco, 1999),[198]. Η μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία, την υγρασία του εδάφους, το pH του εδάφους, τη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών (N, P), το μέγεθος και τη σύνθεση του μικροβιακού πληθυσμού και τη χημική φύση του φυτοφαρμάκου (Bollag and Liu, 1990),[199]. Η παρουσία του φυτοφαρμάκου μπορεί να ενισχύσει ή να μειώσει τη μικροβιακή δράση ανάλογα με τη βιοτοξικότητά του (Aislabie and Lloyd-Jones, 1995),[200] αλλά και τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη δράση των μικροοργανισμών (αερόβιες ή αναερόβιες).

Είναι γνωστό ότι τα εδάφη/εδάφη με υγρασία έχουν σημαντικές λειτουργίες φιλτραρίσματος για την παροχή πόσιμου νερού, την ανάπλαση νερού στις επιφάνειες ακόμα και για τον καθαρισμό λυμάτων (Alewel et al., 2008),[201]. Η ικανότητα των εδαφών να προσροφούν ιόντα μετάλλων από υγρούς ρύπους έχει μεγάλη σημασία για την γονιμότητα του εδάφους, θεραπεία μολυσμένων εδαφών και αποθήκευση ρύπων (Sharma and Weng, 2007),[202]. Εδάφη και ιζήματα έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από το νερό. Οι πιο σημαντικές παράμετροι για τον έλεγχο της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων και τη διανομή ανάμεσα στο έδαφος και το νερό είναι: τύπος εδάφους, διαφοροποίηση μετάλλου, συγκέντρωση μετάλλου, pH εδάφους, η αναλογία μάζας της διαλυμένης ύλης και ο χρόνος επαφής (Bradl, 2004),[203]. Για την πρόβλεψη της μεταφοράς ιόντων βαρέων μετάλλων έχουν φτιαχτεί εμπειρικά (Toth, 2002),[204] και μηχανικά μοντέλα (Kim et al., 2003),[208]. Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί αντιδραστήρια σε συνδυασμό με μοντέλα μεταφοράς για την προσομοίωση της γεωχημικής μεταφοράς σε υπόγεια περιβάλλοντα είτε σε κατάσταση κίνησης είτε σε κατάσταση ισορροπίας (Zhang 2007),[209]. Επιπλέον η ρόφιση είναι πολύ σημαντική για τη ρύθμιση της κινητικότητας και μεταφοράς στο περιβάλλον υδροφοβικών οργανικών συνδέσμων (HOC) (Chefetz and Xing, 2009),[205]. Γενικά έχει αναφερθεί μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ ρόφησης και κινητικότητας (Pignatello et al., 1993),[206]. Ωστόσο η ρόφιση HOC από κολλοειδών υλικών ή διαλυμένη οργανική ύλη μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα τους στο περιβάλλον χάρις τη διευκόλυνση κολλοειδούς μεταφοράς (Laegdsmand et al., 2004),[207]. Ισχυρές διπολικές αντιδράσεις σε επιφάνειες πλούσιες σε ορυκτό , όπως αργυλοπυριτικά μόρια και μόρια νερού, μειώνουν τη δυνατότητα ρόφησης HOC σε ορυκτά και αυξάνουν τη ρόφιση HOC από την οργανική ύλη του εδάφους (SOM).

Αφού κάναμε μία εκτενή αναφορά σε διάφορα φυσικά προϊόντα και υποπροϊόντα τα οποία έχουν εξετασθεί σαν εναλλακτικά προσροφητικά μέσα, στη συνέχεια θα επικεντρωθούμε στα αποτελέσματα του πειράματος που πραγματοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, όπου εξετάσαμε την προσροφητική ικανότητα την οποία παρουσιάζουν τα τσόφλια των φυστικών αιγίνης. Θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία του πειράματος, αλλά και τα στάδια κατά τα οποία πέρασε το εξετασθέν υλικό μας για να φτάσει στην κατάσταση ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα εν δυνάμει εναλλακτικό προσροφητικό μέσο.

6. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για προσρόφηση είναι τα τσόφλια από τα φυστίκια Αιγίνης (Pistachio-nut shells).

Στο πείραμα μετρήθηκε η προσροφητική ικανότητα του παραπάνω υλικού χωρίς οποιαδήποτε χημική ενεργοποίηση που θα προκαλούσε αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας.

6.1. Κονιορτοποίηση

Για το θρυματισμό των τσοφλιών από τα φυστίκια Αιγίνης σε μικρά κομμάτια, χρησιμοποιήθηκε ένας μύλος. Συγκεκριμένα, ένας πλανητικός σφαιρόμυλος (Planetary ball mill) τύπου S1, της εταιρίας Retsch. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του πλανητικού σφαιρόμυλου (Planetary ball mill) τύπου S1.

Τεχνικές Προδιαγραφές	220 V	50 Hz	75 W
Διαστάσεις εμπορευματοκιβωτίου (Διάμετρος x Ύψος)	7,5 x 6,5 cm		
Διάμετρος των δύο μπαλών που περιλαμβάνονται	3 cm		
Εξωτερικές Διαστάσεις	40 x 39 x 35 cm		



Σχήμα 4: Ο πλανητικός σφαιρόμυλος (Planetary ball mill) τύπου S1.



Σχήμα 5: Το εσωτερικό του πλανητικού σφαιρόμυλου τύπου S1(Planetary ball mill).



Σχήμα 6: Το εσωτερικό του πλανητικού σφαιρόμυλου τύπου S1 (Planetary ball mill).
Ξεχωρίζουν οι δύο εσωτερικές μπάλες.



Σχήμα 7: Ο πλανητικός σφαιρόμυλος (Planetary ball mill) τύπου S1, σε χρήση στο εργαστήριο.

Τα κομμάτια από τα τσόφλια των φυστικιών που σπάσαμε με τον παραπάνω μύλο, διαχωρίστηκαν με τη χρήση ενός μηχανήματος κοσκινίσματος. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε τα κόσκινα/σήτες που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Τα κόσκινα/σήτες για τον διαχωρισμό των κομματιών των φυστικιών Αιγίνης.

Χρησιμοποιήθηκε μία μηχανή κοσκινίσματος (sieve shaker) της εταιρείας Fritsch (Σχήμα 9). Αυτή η μηχανή με επιβαλλόμενες δονήσεις προκάλεσε τον διαχωρισμό των κομματιών με όριο την διάσταση του 1 mm διάμετρο. Τα τσόφλια από τα φυστίκια λοιπόν, χωρίστηκαν σε κομμάτια μεγαλύτερα από 1 mm διάμετρο και σε σκόνη/ κόκκους μικρότερους από 1 mm διάμετρο. Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν οι κόκκοι με διάμετρο μεγαλύτερη του 1 mm .



Σχήμα 9: Η μηχανή κοσκίνισματος (sieve shaker).

6.2. Στήλη νερού

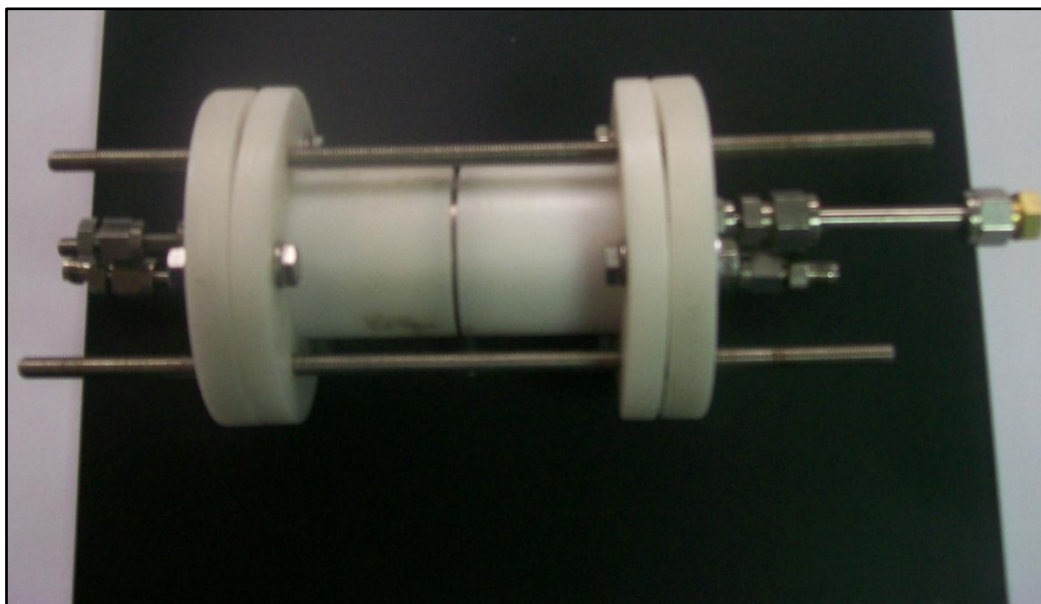
Οι κόκκοι των φυστικών καθαρίστηκαν, με δύο τρόπους για να αυξηθεί η ικανότητα προσρόφησης τους, διώχνοντας τις προσμίξεις τους. Ο πρώτος τρόπος ήταν η εισαγωγή τους σε κυλινδρική στήλη, με συνεχή ροή απιονισμένου νερού, ώστε να καθαριστούν από τυχόν εσωτερικές προσμίξεις αλάτων.

Η κυλινδρική στήλη, στην οποία εισήχθησαν οι κόκκοι κατασκευάστηκε από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE- τεφλόν). Η στήλη δεν ήταν ενιαία, αλλά αποτελούταν από δύο κυλινδρικά κομμάτια ίδιων διαστάσεων (Πίνακας 1).

Αυτά έχουν συγκολληθεί πολύ προσεκτικά με έναν μεταλλικό δακτύλιο, ο οποίος σε άλλα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο. Ένας επιπλέον τρόπος σύνδεσης αυτών των κομματιών ήταν με τρεις κοχλίες, μήκους $L_{\text{κοχλίας}} = 22 \text{ cm}$, που τοποθετούνται εξωτερικά της στήλης, για καλύτερη σταθερότητα.

Πίνακας 2: Διαστάσεις κυλινδρικής στήλης.

Διαστάσεις (cm)	
Υψος	12.0
Διάμετρος Εσωτερική	3.0
Διάμετρος Εξωτερική	5.0



Σχήμα 10: Η κυλινδρική στήλη για καθαρισμό με απιονισμένο νερό.

Στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης τοποθετούνται δύο μεταλλικές πλάκες, αντιστοίχως. Οι διαστάσεις αυτών των πλακών ήταν ανάλογες για να μονώνουν τα υλικά που εισάγονται εσωτερικά της στήλης. Η κάθε μεταλλική πλάκα έχει δύο οπές, διαμέτρου $d_{\text{ΟΠΗΣ}} = 0,3 \text{ mm}$, για εισροή και εκροή ρευστού. Σε αυτό το πείραμα, μόνο η μία οπή από κάθε μεταλλική πλάκα χρησιμοποιήθηκε, οι άλλες κλείστηκαν επιμελώς.

Ο δεύτερος τρόπος, για τον καθαρισμό των κόκκων των τσοφλιών, από διάφορες οργανικές ενώσεις όπως είναι τα λιπίδια, έγινε με την χρήση ενός απαγωγέα Soxhlet.

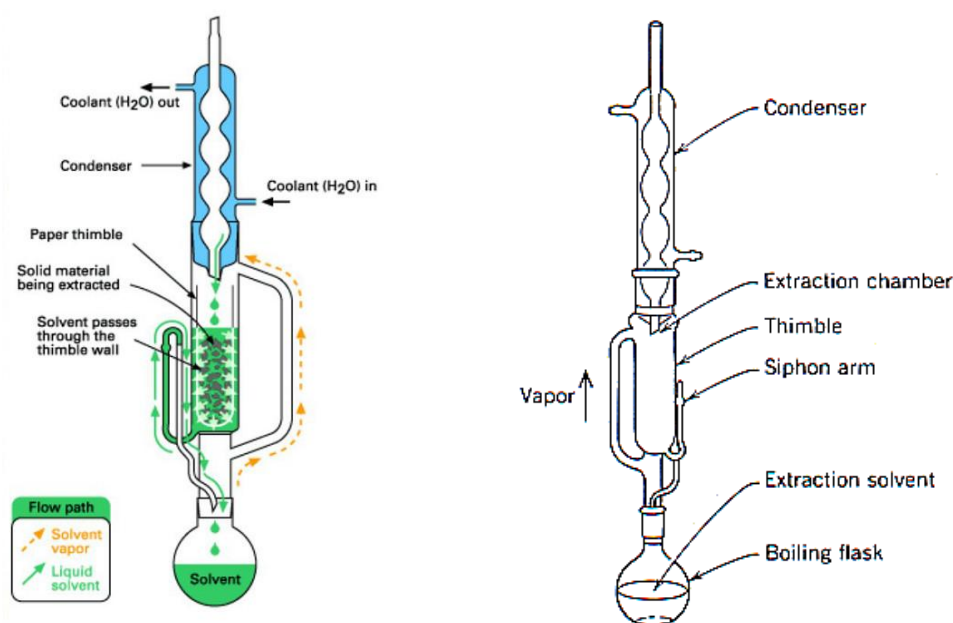
6.3. Απαγωγέας Soxhlet

Ο απαγωγέας Soxhlet είναι ένας εργαστηριακός μηχανισμός που εφευρέθηκε από τον Franz von Soxhlet. Αρχικά είχε σχεδιαστεί για την εξαγωγή λιπιδίων από συμπαγή υλικά. Ωστόσο ο απαγωγέας Soxhlet δεν περιορίζεται μόνο στην αφαίρεση λιπιδίων. Τυπικά ο απαγωγέας Soxhlet χρειάζεται όταν το επιθυμητό μείγμα έχει περιορισμένη διαλυτότητα σε ένα διαλύτη, και οι ακαθαρσίες είναι μη διαλυτές στον

συγκεκριμένο διαλύτη. Εάν το επιθυμητό διάλυμα έχει σημαντικά μεγάλη διαλυτότητα σε ένα διαλύτη, τότε με ένα απλό φιλτράρισμα ξεχωρίζουμε το μείγμα με την μη διαλυτή ουσία.

Κανονικά ένα συμπαγές υλικό που περιέχει μερικώς από το επιθυμητό μείγμα τοποθετείται μέσα σε έναν δακτύλιο φτιαγμένο από διηθητικό χαρτί το οποίο είναι μέσα στην κύρια θαλάμη του απαγωγέα Soxhlet. Ο απαγωγέας Soxhlet τοποθετείται πάνω σε μία φιάλη που περιέχει τον διαλύτη εξαγωγής. Ο απαγωγέας Soxhlet συνδέεται στη συνέχεια με ένα συμπυκνωτή.

Ο διαλύτης θερμαίνεται μέχρι να ατμοποιηθεί. Οι ατμοί του διαλύτη διοχετεύονται σε ένα σωλήνα απόσταξης και υγροποιούνται στη θαλάμη που βρίσκεται ο δακτύλιος με το στερεό υλικό. Ο συμπυκνωτής εξασφαλίζει ότι οι ατμοί του διαλύτη που θα ψυχθούν, θα στάξουν πίσω στη θαλάμη με το συμπαγές υλικό. Η θαλάμη που περιέχει το συμπαγές υλικό γεμίζει αργά με ζεσταμένο διαλύτη. Μερικό από το επιθυμητό διάλυμα θα διαλυθεί στο ζεστό διαλύτη. Όταν η θαλάμη του Soxhlet σχεδόν γεμίσει, αρχίζει να αδειάζει από ένα σωλήνα που βρίσκεται πλάγιά της και ο διαλύτης χύνεται στη φιάλη απόσταξης.



Σχήμα 11: Σχήμα αναπαράστασης της λειτουργίας του απαγωγέα Soxhlet (αριστερά), και επεξήγηση των επιμέρους κομματιών ενός απαγωγέα Soxhlet (δεξιά).

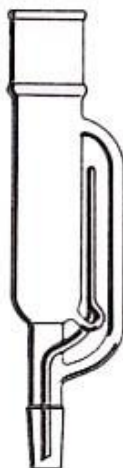
Ο κύκλος μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές είτε για ώρες είτε για μέρες. Στη διάρκεια κάθε κύκλου ένα μέρος από το μη-πτητικό μείγμα διαλύεται στον διαλύτη. Μετά από αρκετούς κύκλους το επιθυμητό διάλυμα συγκεντρώνεται στη φιάλη απόσταξης. Το πλεονέκτημα του συστήματος αυτού είναι ότι αντί να περνάνε πολλά μέρη διαλύτη από το δείγμα, περνάει μόνο ένα επαναλαμβανόμενο. Μετά την εξαγωγή ο διαλύτης αφαιρείται μέσω ενός περιστροφικού μηχανισμού ατμοποίησης αφήνοντας πίσω το μείγμα εξαγωγής. Το αδιάλυτο μέρος του στερεού παραμένει στον δακτύλιο και συνήθως απορρίπτεται.



Σχήμα 12: Απεικόνιση του εργαστηριακού οργάνου του απαγωγέα Soxhlet.

Στο πείραμα μας οι κόκκοι από τα τσόφλια εισήχθησαν σε ένα φυσίγγι, κατασκευασμένο από ειδικό πορώδες χαρτί, και τοποθετήθηκαν στον κύριο θάλαμο του απαγωγέα Soxhlet. Ο Soxhlet απαγωγέας στερεώθηκε πάνω σε μία φιάλη που περιείχε τον διαλύτη εκχύλισης.

Ο διαλύτης θερμάνθηκε, και το αέριό του γέμισε τον θάλαμο με τους κόκκους των φυσιτικών, οπότε άρχισε η διαδικασία της απόσταξης. Οι ανεπιθύμητες ουσίες διαλύθηκαν στον διαλύτη, και μόλις ο θάλαμος γέμισε με διαλύτη στην αέρια φάση, άνοιξε αυτόματα μία θύρα και αποθηκεύτηκαν οι ανεπιθύμητες ουσίες σε έναν πλευρικό βραχίονα. Η αέρια φάση συνέχισε στον συμπυκνωτή και υγροποιήθηκε, θέτοντας σε επανακυκλοφορία τον διαλύτη. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές.



Σχήμα 13: Σκίτσο του θαλάμου σε σύνδεση με τον πλευρικό βραχίονα του Soxhlet απαγωγέα.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η διαδικασία της ποροσιμετρίας Hg, για τον προσδιορισμό της κατανομής των πόρων των φυστικών Αιγίνης.

6.4. Ποροσιμετρία Υδραργύρου (Hg)

Η ποροσιμετρία είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των διαφόρων ποσοτικοποιήσιμων πτυχών ενός υλικού πορώδους φύσης, όπως η διάμετρος πόρων, ο ολικός όγκος πόρων, το εμβαδόν επιφανείας πόρων, η συνολική μάζα πόρων και η απόλυτη πυκνότητα.

Η τεχνική περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός μη-διαβρέχοντος υγρού (συντά υδραργύρου), σε υψηλή πίεση σε ένα υλικό μέσω της χρήσης ενός ποροσιμέτρου. Το μέγεθος του πόρου μπορεί να προσδιορίζεται με βάση την εξωτερική πίεση που απαιτείται για να αναγκάσει το υγρό εντός πόρου ενάντια στην αντιτιθέμενη δύναμη της επιφανειακής τάσης του υγρού.

Μια εξίσωση ισορροπίας δύναμη γνωστή ως εξίσωση του Washburn για το παραπάνω υλικό που έχει κυλινδρικούς πόρους δίνεται ως εξής:

$$P_L - P_G = \frac{4\sigma \cos \theta}{D_P}$$

P_L = Πίεση υγρού

P_G = Πίεση του αερίου

σ = Επιφανειακή τάση του υγρού

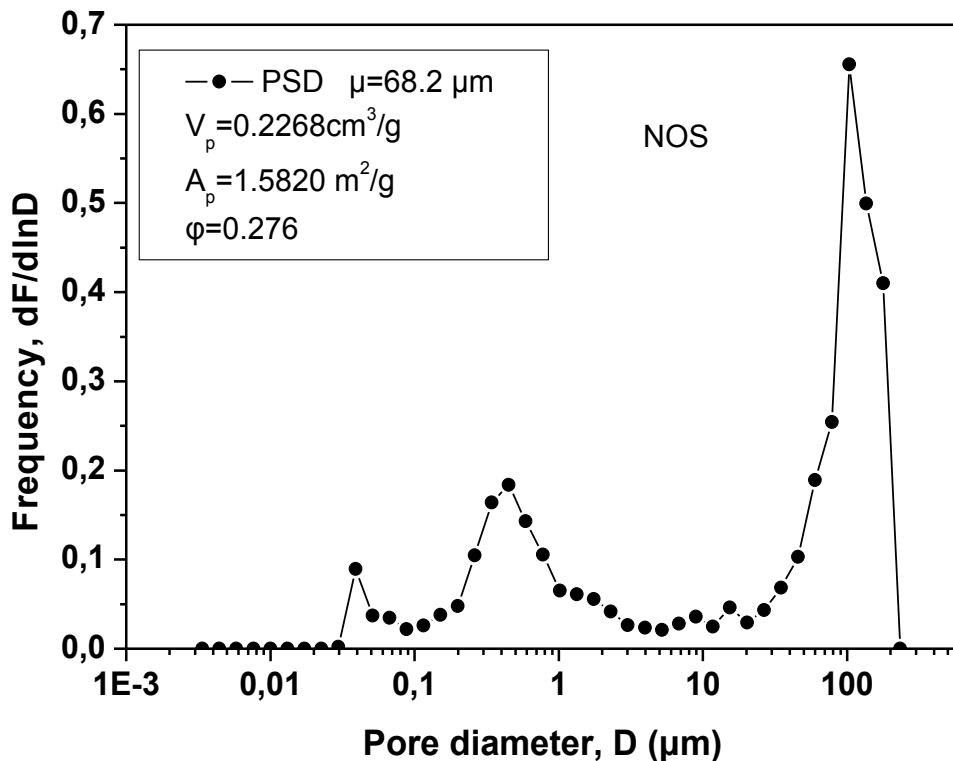
θ = γωνία επαφής του υγρού που εισάγουμε

D_P = Διάμετρος πόρου

Δεδομένου ότι η τεχνική γίνεται συνήθως υπό κενό, η πίεση του αερίου ξεκινά στο μηδέν. Η γωνία επαφής του υδραργύρου με τα περισσότερα στερεά είναι μεταξύ 135° και 142°, έτσι ώστε κατά μέσο όρο 140° μπορεί να ληφθεί με ελάχιστο σφάλμα. Η επιφανειακή τάση του υδραργύρου στους 20° C υπό κενό είναι 480 mN / m . Με τις διάφορες υποκαταστάσεις, η εξίσωση γίνεται:

$$D_P = \frac{1470 \text{ kPa} \cdot \mu\text{m}}{P_L}$$

Καθώς η πίεση αυξάνει, το ίδιο κάνει και το σωρευτικό όγκου πόρων. Από το σωρευτικό όγκου πόρων, μπορεί κανείς να βρει την πίεση και την διάμετρο πόρου, όπου 50% του συνολικού όγκου έχει προστεθεί για να δώσει την μέση διάμετρο πόρου. Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 14) φαίνονται τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας από τα τσόφλια των φυστικιών που χρησιμοποιήσαμε στο πείραμα.



Σχήμα 14: Ποροσιμετρία υδραργύρου

Στον κάθετο άξονα φαίνεται το ποσοστό των πόρων και στον οριζόντιο άξονα φαίνεται η διάμετρος των πόρων. Παρατηρούμε από το διάγραμμα ότι 10% των πόρων έχουν διάμετρο 0.05μm, 20% των πόρων έχουν διάμετρο 0.5μm. Αυτό το μέγεθος διαμέτρου μας ενδιαφέρουν για το πείραμα, ενώ το ποσοστό των πόρων που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από 10μm δε μας ενδιαφέρουν γιατί δεν θα απορροφήσουν τους ρύπους. Στη συνέχεια του πειράματος παρασκευάσαμε τα διαλύματα προς προσρόφηση.

6.5. Παρασκευή διαλυμάτων με προσροφητικές ουσίες

Αρχικός στόχος του πειράματος ήταν να παρασκευαστούν διαλύματα με τις προσροφητικές ουσίες. Οι προσροφητικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι το κάδμιο και ο ψευδάργυρος, με διαλύτη το νερό.

Στην αρχή η συγκέντρωση για κάθε μία από τις προσροφητικές μας ουσίες ήταν $C_{initial,i} = 1000 \text{ ppm}$. Γνωρίζοντας τις τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων

ουσιών που θέλουμε να παρασκευάσουμε, και τον συνολικό όγκο του τελικού διαλύματος $V_{final,i} = 50 \text{ ml}$, χρησιμοποιήθηκε ο νόμος της αραίωσης διαλυμάτων για την εύρεση του αρχικού όγκου, τόσο της διαλυμένης ουσίας $V_{initial,i}$, όσο και του διαλύτη V_{H_2O} . Ο δείκτης i , συμβολίζει σε κάθε περίπτωση, είτε το κάδμιο, είτε τον ψευδάργυρο.

Νόμος της Αραίωσης:

$$n_{initial,i} = n_{final,i}$$

$$C_{initial,i} V_{initial,i} = C_{final,i} V_{final,i}$$

Για $V_{final} = 50 \text{ ml}$

Πίνακας 3: Εύρεση όγκων διαλυμένης ουσίας και διαλύτη για $V_{final} = 50 \text{ ml}$

$C_{final,i}$ (ppm)	$V_{initial,i}$ (ml)	V_{H_2O} (ml)
5	0,25	49,75
10	0,5	49,5
20	1	49
40	2	48
60	3	47
80	4	46
100	5	45

Κατά επέκταση, για $V_{final} = 100 \text{ ml}$

Πίνακας 4: Εύρεση όγκων διαλυμένης ουσίας και διαλύτη για $V_{final} = 100 \text{ ml}$

$C_{final,i}$ (ppm)	$V_{initial,i}$ (ml)	V_{H_2O} (ml)
5	0,5	99,5
10	1	99
20	2	98
40	4	96
60	6	94
80	8	92
100	10	90

Με τη χρήση ενός πεχαμέτρου μετρήθηκε στα παραπάνω διαλύματα καδμίου και ψευδαργύρου, το $\text{pH}_{initial,i}$. Οι τιμές τους ήταν όλες κοντά στο 5. Στη συνέχεια, μειώθηκε η τιμή του pH, με τη προσθήκη μίας ή δύο σταγόνων αραιού διαλύματος θειικού οξέος H_2SO_4 (περίπου 2,5% κ.ο.) σε κάθε ένα από τα διαλύματα.

6.6. Μέτρηση του pH, Πεχάμετρο

Για την μέτρηση του pH χρησιμοποιήσαμε το πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι μια ηλεκτρονική συσκευή η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση του pH ενός ρευστού (κάποιες φορές και για την μέτρηση ημιστερεών ουσιών μέσω ειδικών ανιχνευτών). Ένα τυπικό πεχάμετρο αποτελείται από έναν ανιχνευτή μέτρησης (ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο) με ένα ηλεκτρονικό μέτρο το οποίο μετράει και αποτυπώνει την ένδειξη του pH σε μία οθόνη.

6.6.1. Ιστορία

Το πρώτο πεχάμετρο ευρείας παραγωγής κατασκευάστηκε από την Δανέζικη εταιρία radiometer και συγκεκριμένα από τον Arnold Orville Beckman το 1936 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Κατά την διάρκεια που ο Beckman ήταν βοηθός Καθηγητή Χημείας στο τεχνολογικό πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια του ζητήθηκε από την ένωση καλλιεργητών και εμπόρων φρούτων να φτιάξει μια συσκευή ακριβείας που να μπορεί να μετράει την οξύτητα του χυμού λεμονιού. Αυτή του η εφεύρεση τον βοήθησε ώστε να ξεκινήσει την εταιρία κατασκευής εργαστηριακών συσκευών που είχε το ονομά του η οποία τώρα ονομάζεται Beckman Coulter. Το 2004 το πεχάμετρο του Beckman αναγνωρίστηκε ως φυσικό ιστορικό και χημικό ορόσημο από την ACS ως ένδειξη της σημαντικής σημασίας που έπαιξε για την κατασκευή του πρώτου ηλεκτρονικού πεχάμετρου. Το 1970 η jensco electronics της Taiwan σχεδίασε και κατασκεύασε το πρώτο φορητό ψηφιακό πεχάμετρο το οποίο κυκλοφόρησε για την εταιρία cole parmer.

6.6.2. Τύποι συσκευών μέτρησης του pH

Οι συσκευές μέτρησης του pH ποικίλουν από πολύ απλές όσο το μέγεθος ένα στυλό σε πολύ πολύπλοκες και ακριβές συσκευές που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις σε εργαστήρια σε διάταξη με οθόνες υπολογιστή και πολλές εισόδους για συσκευές ενδείξεων και μετρητών θερμοκρασίας ώστε με την παραμικρή αλλαγή της θερμοκρασίας να προσαρμόζεται και η τιμή του pH. Έιδικοι μετρητές και ανιχνευτές του pH χρησιμοποιούνται για διαφορετικές εφαρμογές.



Σχήμα 15: Φορητό πεχάμετρο (αριστερά), και πεχάμετρο εργαστηριακού τύπου (δεξιά).

6.6.3. Ανιχνευτής pH

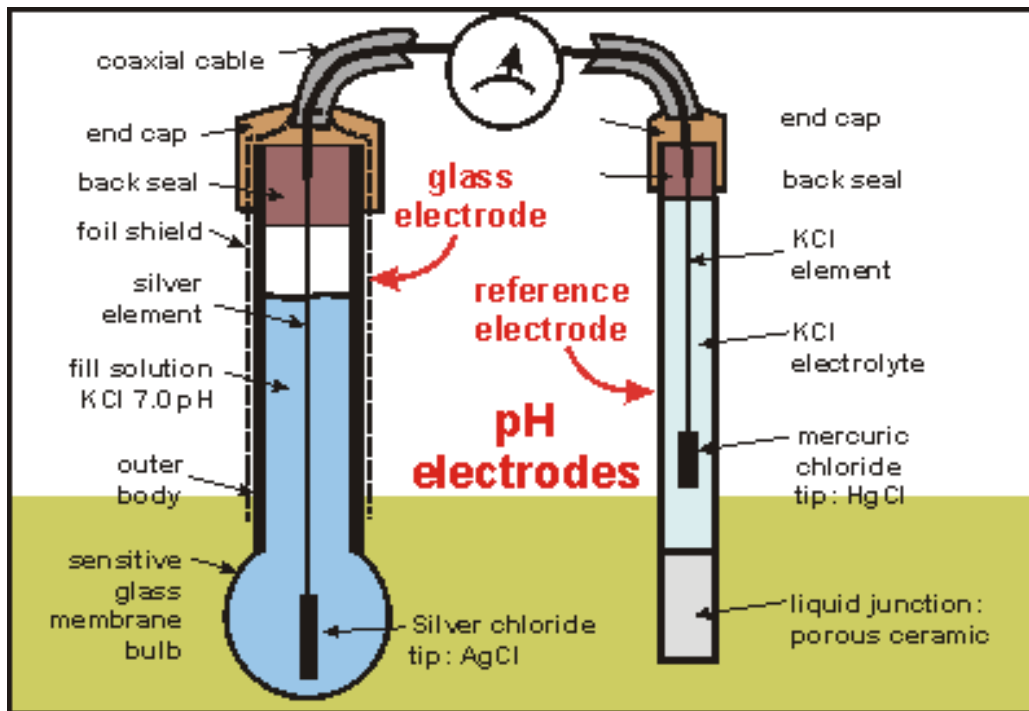
Ο ανιχνευτής του pH μετράει την δραστηριότητα των κατιόντων του υδρογόνου τα οποία περιβάλλονται από ένα λεπτό τείχος γυάλινου βολβού ως την άκρη τους, ο ανιχνευτής εκπέμπει μια μικρή ηλεκτρική ενέργεια της τάξης των 0.06 V ανά μονάδα του pH.

6.6.4. Βαθμονόμηση και χρήση

Για κάθε ακριβής μέτρηση το πεχάμετρο θα πρέπει να βαθμονομείται πριν από κάθε χρήση, η βαθμονόμηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία ελέγχεται και ρυθμίζεται κατά πόσο ακριβής είναι η ένδειξη του οργάνου, και είναι μια διαδικασία η οποία πρέπει να γίνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνεται τουλάχιστον με δύο συγκεκριμένα ρυθμιστικά διαλύματα τα οποία να καλύπτουν όλο το εύρος των τιμών οι οποίες θα παρθούν από τις μετρήσεις. Για γενικούς σκοπούς ρυθμιστικά στο pH 4 και στο pH 10 είναι αποδεκτά. Το πεχάμετρο έχει μια βαθμονόμηση για να ορίσουμε την την πρώτη τιμή η οποία θα είναι ίση με την τιμή του συγκεκριμένου πρώτου ρυθμιστικού και μια δεύτερη η οποία προσαρμόζεται στην τιμή του δεύτερου ρυθμιστικού. Μια τρίτη παράμετρος η οποία ρυθμίζεται είναι αυτή της θερμοκρασίας. Πολλοί κατασκευαστές συνήθως αναφέρουν ότι οι ρυθμιστικές τιμές διαφέρουν ανάλογα με την θερμοκρασία. Για πιο ακριβείς μετρήσεις ένα τρίτο ρυθμιστικό διάλυμα βαθμονόμησης προτιμάται σαν μηδενικό σημείο βαθμονόμησης και αυτό είναι το pH 7. Καλύτερης ποιότητας πεχάμετρα έχουν πρόβλεψη που υπολογίζουν την διόρθωση του συντελεστή της θερμοκρασίας, όπως και κάποια ακροφύσια ανίχνευσης pH έχουν ενσωματωμένους ανιχνευτές θερμοκρασίας. Μετά από κάθε μέτρηση το ακροφύσιο ανίχνευσης του pH ξεπλένεται με απιονισμένο και αποσταγμένο νερό για να αφαιρέσει οποιοδήποτε ίχνος του διαλύματος το οποίο μετρήθηκε, και μετά καθαρίζεται με έναν ειδικό σπόγγο για να απορροφήσει το παραμένον νερό το οποίο θα μπορούσε να αραιώσει το δείγμα, και ως εκ τούτου να μεταβάλει την ένδειξη.

6.6.5. Προϋποθέσεις αποθήκευσης του γυάλινου ακροφύσιου ανίχνευσης pH

Όταν δε χρησιμοποιείται το γυάλινο ακροφύσιο ανίχνευσης pH πρέπει να διατηρείται ενυδατωμένο συνέχεια ώστε να μην αφυδατωθεί η γυάλινη μεμβράνη που το περιβάλλει με αποτέλεσμα να υπολειπυργεί το ηλεκτρόδιο. Ένα ηλεκτρόδιο πεχάμετρου αποθηκεύεται συνήθως μέσα σε ένα διάλυμα οξέους με pH 3.0. Σε περίπτωση ανάγκης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ιονισμένο νερό, αλλά όχι απιονισμένο γιατί το απιονισμένο νερό ελκύει τα ιόντα της γυάλινης μεμβράνης με αποτέλεσμα να την αποφορτίσει.



Σχήμα 16: Απεικόνιση λειτουργίας πεχαμέτρου

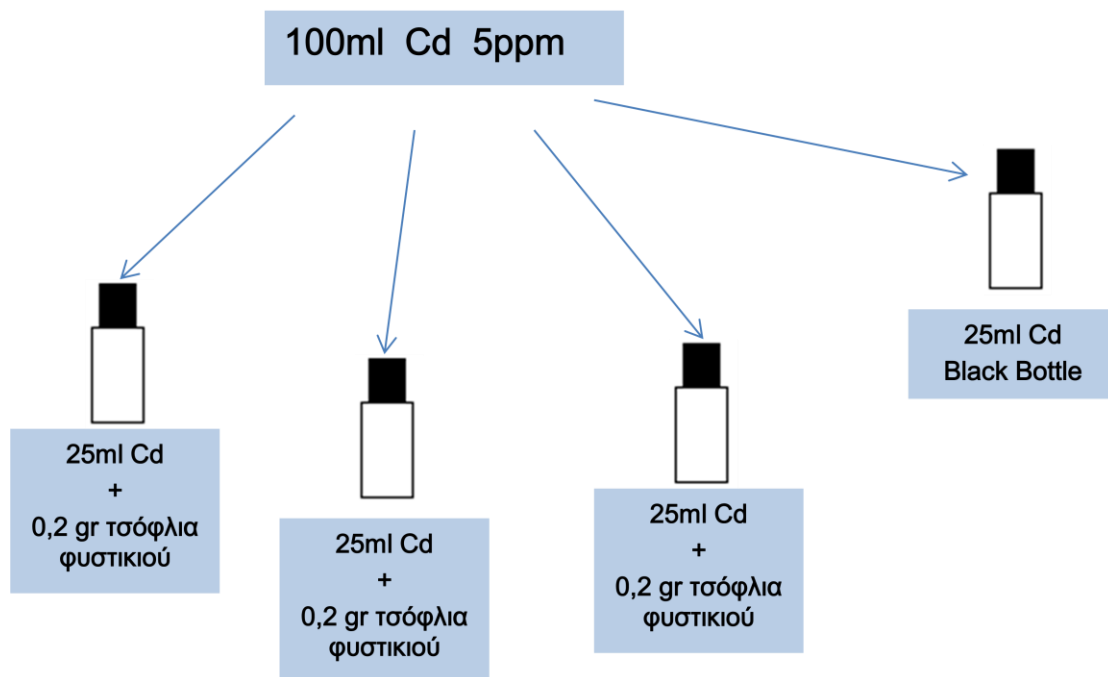
6.6.6. Καθαρισμός

Περιστασιακά (συνήθως μια φορά το μήνα) καθαρίζουμε το ακροφύσιο ανίχνευσης pH με τη χρήση ενός διαλύματος για καθαρισμό πεχαμέτρων. Γενικά, είναι ένα διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCL) συγκέντρωσης 1M με τιμή pH 1. Βέβαια για την αποφυγή προβλημάτων η καλύτερη λύση για τον καθαρισμό του ακροφύσιου pH είναι να απευθυνθούμε στις οδηγίες του κατασκευαστή.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

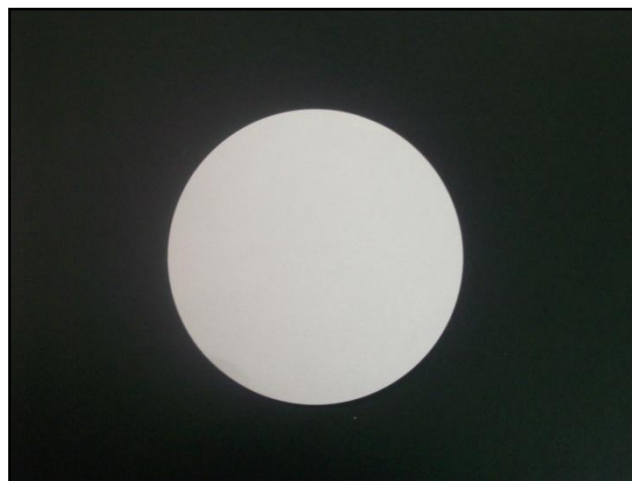
Όπως είδαμε, για κάθε τελική συγκέντρωση $C_{final,i}$ των διαλυμάτων καδμίου και ψευδαργύρου, ο όγκος τους ήταν $V_{final,i} = 100\text{ml}$. Η ποσότητα αυτή διαχωρίστηκε σε τέσσερα μπουκαλάκια, όγκου $V_{bottle} = 25\text{ml}$. Στα τρία πρώτα μπουκαλάκια προστέθηκε 0,2 gr προσροφητικού υλικού (τσόφλια φιστικιού). Το τελευταίο παρέμεινε μόνο με το διάλυμα, χωρίς κάποια προσθήκη και γι' αυτό ονομάστηκε Blank (κενό). Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 17 για συγκέντρωση καδμίου $C_{final,Cd} = 5\text{ppm}$.

Συγκεκριμένα, λοιπόν, για επτά συγκεντρώσεις καδμίου δημιουργήθηκαν είκοσι οχτώ μπουκαλάκια, ομοίως και για επτά συγκεντρώσεις ψευδαργύρου.



Σχήμα 17: Διαχωρισμός ποσότητας καδμίου και προσθήκη προσροφητικής ουσίας.

Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν περισσότερη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα τσόφλια φυστικιού, τα διαλύματα εισήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα με αναδευτήρα, και μετά από δύο μέρες συνεχούς ανάδευσης, έγινε διήθηση με φίλτρα (Σχήμα 18) και απομακρύνθηκε το προσροφητικό υλικό.



Σχήμα 18: Φίλτρο για καθαρισμό των διαλυμάτων από το προσροφητικό υλικό.

7.1. Μετρήσεις πειράματος

Στα τελικά διαλύματα του καδμίου και του ψευδαργύρου, αντίστοιχα, μετρήσαμε το τελικό pH μετά την ρόφηση και την απομάκρυνση του προσροφητικού υλικού με τη χρήση διηθητικών φίλτρων. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα (Πίνακες 5 και 6).

Για το κάδμιο:

Πίνακας 5: Τιμές του pH για το διάλυμα καδμίου πριν την εισαγωγή του H₂SO₄ μετά την εισαγωγή του H₂SO₄, και μετά την ρόφηση.

$C_{final,Cd}$ (ppm)	$pH_{initial,Cd}$	$pH_{initial,H_2SO_4,Cd}$	$pH_{final,Cd}$
5	5,9	3,6	5,6
10	5,8	3,7	5,7
20	5,7	3,7	5,6
40	5,7	3,6	5,4
60	5,3	3,6	5,3
80	5,4	3,7	5,4
100	5,4	3,7	5,2

Για τον ψευδάργυρο:

Πίνακας 6: Τιμές του pH για το διάλυμα ψευδαργύρου πριν την εισαγωγή του H₂SO₄, μετά την εισαγωγή του H₂SO₄, και μετά την ρόφηση.

$C_{final,Zn}$ (ppm)	$pH_{initial,Zn}$	$pH_{initial,H_2SO_4,Cd}$	$pH_{final,Zn}$
5	5,9	3,7	5,6
10	5,8	3,7	5,3
20	5,7	3,7	4,7
40	5,7	3,6	4,4
60	5,5	3,7	4,2
80	5,4	3,7	4,3
100	5,3	3,6	4,3

Για να πάρουμε τις τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων του καδμίου και του ψευδαργύρου για κάθε μπουκαλάκι ξεχωριστά χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

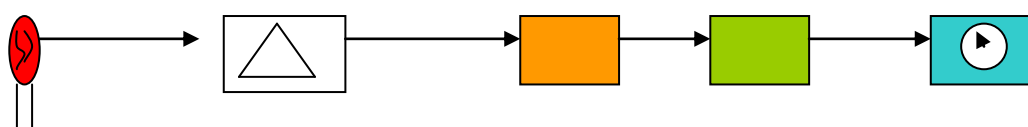
7.2. Φλογοφωτομετρία

Φλογοφωτομετρία: Μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα άτομα όταν βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις

Η φλογοφωτομετρία στηρίζεται στην ιδιότητα που έχουν οι ενώσεις ορισμένων στοιχείων όταν εισάγονται σε φλόγα να εκπέμπουν ακτινοβολία. Όταν ίχνη ενός μετάλλου τοποθετηθούν πάνω από μία φλόγα δημιουργείται ένας χρωματισμός. Διαφορετικά μέταλλα και κυρίως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες εκπέμπουν ορατή ακτινοβολία ενός συγκεκριμένου χρώματος (γίνεται χρωματισμός της φλόγας).

Τα αλκαλικά μέταλλα και αυτά των αλκαλικών γαιών χρειάζονται σχετικά λίγη ενέργεια και μία φλόγα αερίου-αέρος (900-1200 °C) είναι αρκετή. Άλλα στοιχεία χρειάζονται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια και άλλα είδη καύσιμης ύλης. Κάθε μέταλλο έχει διαφορετικά ενεργειακά πεδία γιατί το καθένα από αυτά έχει διαφορετικό φορτίο πυρήνα και διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων. Έτσι τα μήκη κύματος που εκπέμπουν είναι διαφορετικά και η μέτρησή τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση των στοιχείων αυτών. Ένα φλογοφωτόμετρο είναι έτσι σχεδιασμένο ώστε να παράγει φλόγες τόσο θερμοκρασιών έτσι ώστε να διεγείρονται όσο δυνατόν περισσότερα στοιχεία, να μπορούν να προσδιοριστούν τα μήκη κύματος και να είναι μετρήσιμη η έντασή τους. Με τα σημερινά όργανα μπορούν να μετρηθούν 60-70 στοιχεία.

Καυστήρας μονοχρωμάτορας ανιχνευτής ενισχυτής όργανο μέτρησης



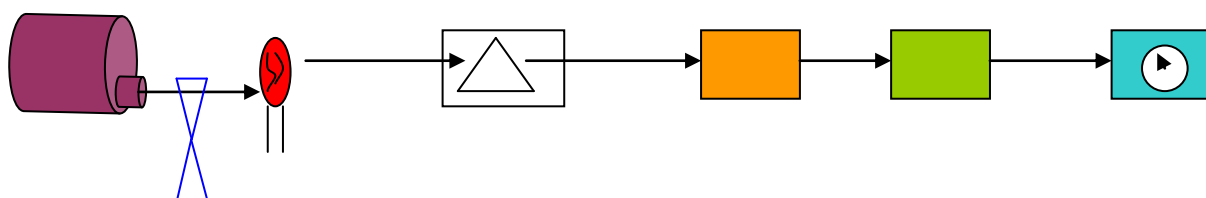
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση Φλογοφωτομετρίας

7.3. Ατομική Απορρόφηση

Ατομική απορρόφηση: Μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Οι χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι ίδιες με το στοιχείο προς ανίχνευση ή μέτρηση (Λεπτομέρειες δίνονται στην λειτουργία των λυχνιών Κοίλης Καθόδου). Η φλόγα χρησιμοποιείται για τον «καθαρισμό» του δείγματος και την δημιουργία οπτικής επαφής μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και των στοιχείων προς μέτρηση.

Λυχνία Καυστήρας Μονοχρωμάτορας Ανιχνευτής Ενισχυτής Όργανο μέτρησης



σύστημα διακοπής ακτινοβολίας

Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση Ατομικής Απορρόφησης

Το φλογοφωτόμετρο αποτελείται από ένα εκνεφωτή ο οποίος αναρροφά το διάλυμα, το διάλυμα εισάγεται σε μία ειδική περιοχή που παράγεται η φλόγα, εκεί εξατμίζεται πρώτα ο διαλύτης, μετά τήκεται και εξαερώνεται η στερεά ένωση. Στην συνέχεια διασπάται η ουσία πλήρως ή μερικώς σε άτομα (ατομισμός), και διεγείρονται αυτά ή ιονίζονται. Τα διεγυρόμενα άτομα και μόρια εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία.

7.4. Ατομισμός και ιονισμός

Ο ατομισμός και ιονισμός μίας ουσίας (συγκεκριμένα του χλωριούχου νατρίου, NaCl) παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 19).

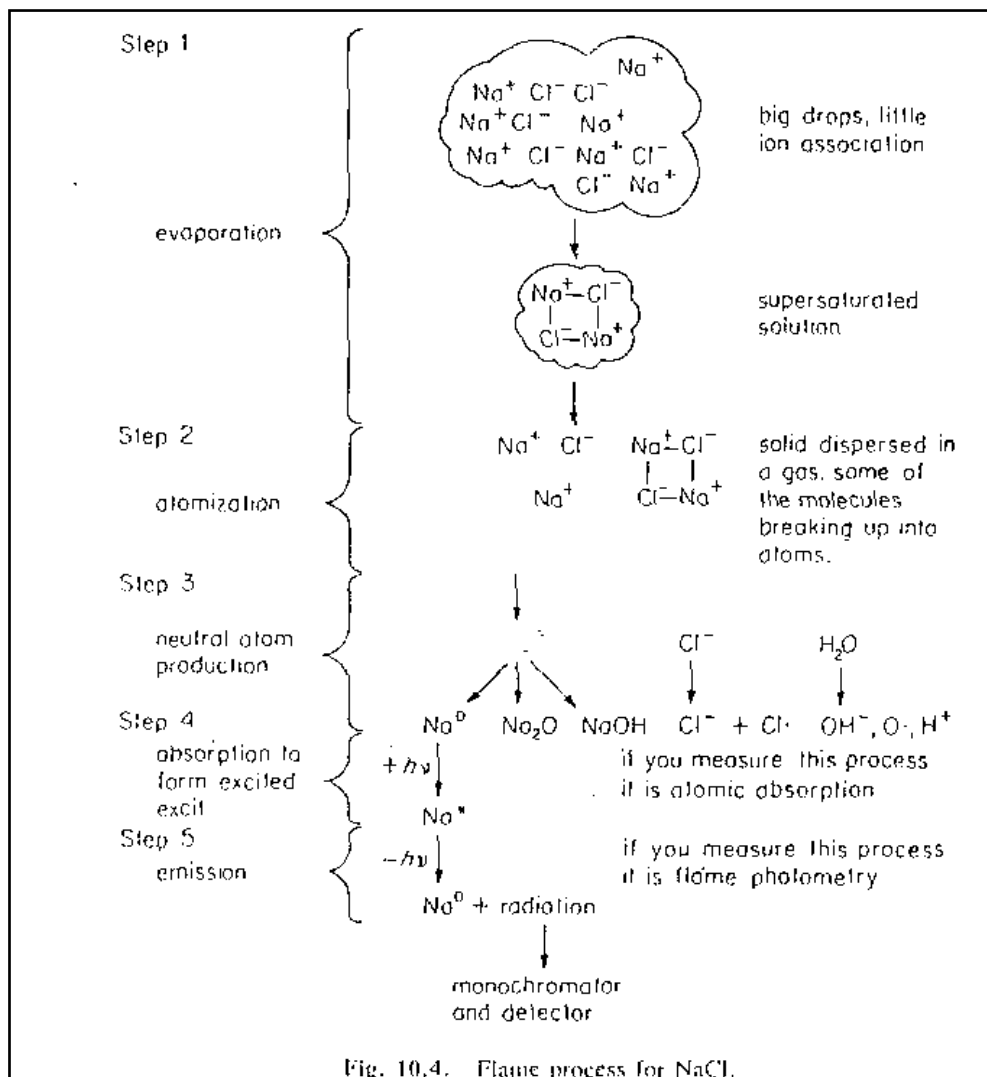


Fig. 10.4. Flame process for NaCl.

Σχήμα 21: Ατομισμός και Ιονισμός NaCl.

- Στάδιο 1. Το χλωριούχο νάτριο μεταφέρεται στη φλόγα από τα αέρια καύσης που μπορεί να είναι μίγματα O_2/H_2 , O_2/C_2H_2 , αέρα/ C_2H_2 , Νιτρώδες οξείδιο/ C_2H_2 , οξείδιο του νατρίου/ C_2H_2 . Το διάλυμα βρίσκεται υπό μορφή νεφελώματος του οποίου το 95% των σταγονιδίων είναι πολύ μεγάλα για να είναι χρήσιμα γιατί ο διαλύτης δεν μπορεί να εξατμισθεί αρκετά γρήγορα. (υπερκορεσμός).
- Στάδιο 2. Ο διαλύτης απομακρύνεται και το στερεό άλας διασκορπίζεται στα αέρια καύσης. Από την θερμότητα της καύσης και τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων παράγονται άτομα, ιόντα και ελεύθερες ρίζες.
- Στάδιο 3. Παράγονται ουδέτερα άτομα των μεταλλικών στοιχείων. Λόγω του ότι τα ουδέτερα άτομα χρειάζονται το ελάχιστο ποσό ενέργειας για να διεγερθούν σε επίπεδο υψηλότερης ενέργειας, κάθε παρεμβολή μειώνει την ευαισθησία της μέτρησης. Τέτοιες παρεμβολές προέρχονται από ενώσεις που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της καύσης (στην προκειμένη περίπτωση Na_2O , $NaOH$ κλπ) ή και από άλλα στοιχεία ή ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο καθεαυτού δείγμα. Αναμενόμενες αποδόσεις είναι ~ 10-20%.
- Στάδια 4,5. Η Απορροφημένη ακτινοβολία ανάγει το ουδέτερο άτομο (Na^0) σε κατάσταση ενεργειακής διέγερσης (Na^*) και εάν μετρηθεί αυτή η ακτινοβολία έχουμε ατομική απορρόφηση. Εάν μετρηθεί η ακτινοβολία που εκπέμπει το άτομο για να επανέλθει στη θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση έχουμε φλογοφωτομετρία ($Na^* \rightarrow Na^0 + \text{ακτινοβολία.}$)

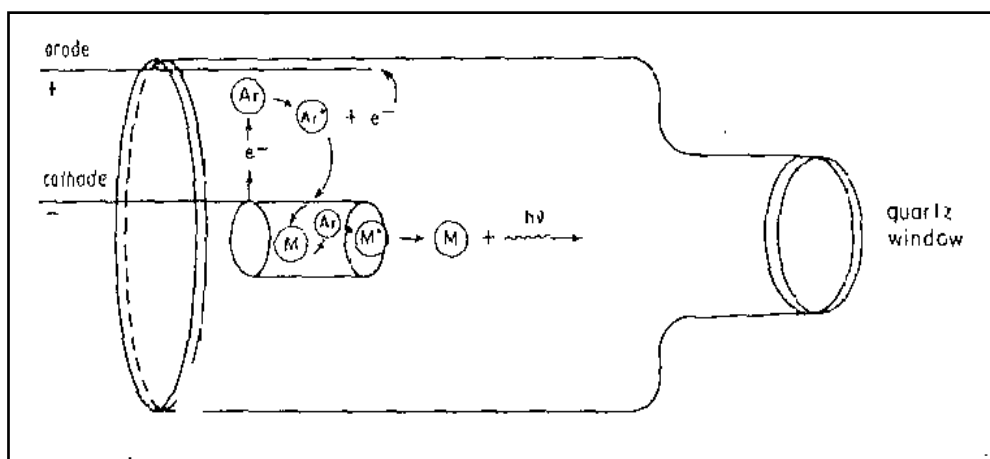
7.5. Φλόγες

Η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού εξαρτώνται από την απαιτούμενη θερμοκρασία φλόγας για την ατομοποίηση του δείγματος. Χρειάζεται προσοχή έτσι ώστε η εκπομπή του υποστρώματος να μην παρεμβάλει στην ανάλυση (Στην ατομική απορρόφηση η παρεμβολή αυτή αποφεύγεται με την χρήση διακοπτόμενης δέσμης ακτινοβολίας).

Το σύστημα διακοπής διακόπτει την πηγή της ακτινοβολίας με σταθερή συχνότητα έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δέχεται διαδοχικά το σήμα του υποστρώματος της φλόγας μόνο του και το σήμα του υποστρώματος της φλόγας συν την ακτινοβολία της πηγής η οποία έχει μερικώς απορροφηθεί από το δείγμα (Παρόμοια τεχνική δεν υπάρχει στην φλογομετρία.)

Επίσης η επιλογή των μιγμάτων καύσης πρέπει να γίνεται προσεκτικά έτσι ώστε τα μίγματα να μην παράγουν φλόγες μεγάλης θερμοκρασίας που να ιονίζουν το δείγμα ή μικρής θερμοκρασίας που να μην ατομίζουν τα μεταλλικά στοιχεία.

7.6. Λειτουργία Λυχνίας Κοίλης Καθόδου



Σχήμα 22: Λυχνία κοίλης καθόδου.

Η λυχνία κοίλης καθόδου αποτελείται από μία κάθοδο φτιαγμένη από το μέταλλο προς ανίχνευση και ο τρόπος λειτουργίας της είναι ο παρακάτω:

1. Με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος ηλεκτρόνια από την κάθοδο (-) επιταχύνονται προς την άνοδο(+).
2. Κατά την διαδρομή τους συγκρούονται και ιονίζουν τα άτομα του ευγενούς αερίου, με το οποίο είναι γεμάτη η λυχνία, τα οποία με την σειρά τους επιταχύνονται προς την κάθοδο.
3. Η ενέργεια αυτών των ιονισμένων σωματιδίων του ευγενούς αερίου είναι αρκετή για να αποσπάσει μερικά άτομα του μετάλλου από την επιφάνεια της καθόδου.
4. Τα άτομα αυτά του μετάλλου διεγείρονται ενεργειακά από τις συγκρούσεις τους με τα άτομα του ευγενούς αερίου και εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστική με αυτή του μετάλλου προς ανίχνευση.



Σχήμα 23: Φλογοφωτόμετρο

Στο πείραμα μας τοποθετήσαμε κάθε ένα μπουκαλάκι στο φλογοφωτόμετρο (Σχήμα 21), ώστε να μετρήσουμε την τελική συγκέντρωση του καδμίου και του ψευδαργύρου μετά την αφαίρεση του προσροφητικού μας υλικού (τσόφλια φυστικιών). Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης.

7.7. Αποτελέσματα και σχόλια

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ανάλυσης καδμίου από πειράματα προσρόφησης

a/a	Sample code	Concentration ppm
1	Cd1 5ppm	3.000
2	Cd2 5ppm	2.800
3	Cd3 5ppm	2.750
4	Cd_b 5ppm	6.150
5	Cd1 10ppm	5.875
6	Cd2 10ppm	5.937
7	Cd3 10ppm	5.625
8	Cd_b 10ppm	11.00
9	Cd1 20ppm	13.875
10	Cd2 20ppm	14.125
11	Cd3 20ppm	13.875
12	Cd_b 20ppm	21.875
13	Cd1 40ppm	33.25
14	Cd2 40ppm	33.00
15	Cd3 40ppm	32.25
16	Cd_b 40ppm	41.50
17	Cd1 60ppm	52.50
18	Cd2 60ppm	52.00
19	Cd3 60ppm	52.50
20	Cd_b 60ppm	61.00
21	Cd1 80ppm	69.00

22	Cd2 80ppm	72.00
23	Cd3 80ppm	70.50
24	Cd_b 80ppm	82.00
25	Cd1 100ppm	92.00
26	Cd2 100ppm	88.50
27	Cd3 100ppm	92.50
28	Cd_b 100ppm	101.00

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανάλυσης ψευδαργύρου από πειράματα προσρόφησης

a/a	Sample code	Concentration ppm
1	Zn1 5ppm	3.135
2	Zn_b 5ppm	5.505
3	Zn1 10ppm	6.740
4	Zn_b 10ppm	10.255
5	Zn1 20ppm	15.175
6	Zn_b 20ppm	19.725
7	Zn1 40ppm	34.15
8	Zn_b 40ppm	38.9
9	Zn1 60ppm	54.1
10	Zn_b 60ppm	59.15
11	Zn1 80ppm	73.45
12	Zn_b 80ppm	77.8
13	Zn1 100ppm	90.4
14	Zn_b 100ppm	96.4
15	Zn_b 50ppm	58.350
16	Zn 50ppm with 1.0 gr	18.825
17	Zn 50ppm with 0.5 gr	30.00
18	Zn 50ppm with 0.1 gr	46.775

Ο στόχος του πειράματος είναι η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των τσοφλιών φυστικιού, για τον καθαρισμό του νερού από βαρέα μέταλλα, και συγκεκριμένα του καδμίου (Cd) και του ψευδάργυρου (Zn). Ειδικά για το κάδμιο, τα πειράματα επαναλήφθηκαν 3 φορές για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Από τον Πίνακα 7 γίνεται φανερό ότι τα αποτελέσματα μας παρουσιάζουν μεγάλη επαναληψιμότητα. Από τα αποτελέσματα του πειράματος που εμφανίζονται στους παραπάνω πίνακες (Πίνακας 7 και Πίνακας 8) γίνεται αντιληπτό ότι η συγκέντρωση του καδμίου (Cd) έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό, έως και 50% (Cd2 5ppm έχει τελική συγκέντρωση 2,800ppm ενώ στο αντίστοιχο blank έχει συγκέντρωση 6,150ppm). Αυτό συμβαίνει στα μπουκαλάκια με χαμηλή αρχική συγκέντρωση. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης καδμίου μειώνεται η απόδοση της προσροφητικότητας των τσοφλιών φυστικιού, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν είναι η επιθυμητή. Αντίστοιχα στον ψευδάργυρο (Zn) γίνεται κατανοητό ότι η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μειώνεται κατά περίπου στο 40% (Zn1 5ppm έχει τελική συγκέντρωση 3,135ppm ενώ το αντίστοιχο blank έχει συγκέντρωση 5,505ppm) στις χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις, όμως καθώς αυξάνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου η απόδοση της προσροφητικότητας του προσροφητικού υλικού μειώνεται σε μεγάλο βαθμό (Zn1 100ppm έχει τελική συγκέντρωση 90,4ppm ενώ το αντίστοιχο blank έχει συγκέντρωση 96,4ppm). Έτσι αποφασίσαμε να επαναλάβουμε το πείραμα, για το διάλυμα ψευδαργύρου με διαλύτη το νερό, με $C_{final,i}=50ppm$ και $V_{final,i} = 100ml$. Χωρίσαμε το διάλυμα σε 4 μπουκαλάκια των 25 ml και προσθέσαμε στα 3 από αυτά προσροφητικό υλικό (τσόφλια από φυστίκι), αλλά το κάθε ένα από αυτά είχε διαφορετική ποσότητα προσροφητικού υλικού. Στο πρώτο τοποθετήθηκε 1,0 gr, στο δεύτερο 0,5 gr και στο τρίτο 0,1 gr. Τα αποτελέσματα είχαν μεγάλη διαφορά μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου δείγματος, διότι με την αύξηση του προσροφητικού υλικού αυξήθηκε και το ποσοστό της προσρόφησης του ψευδαργύρου που έφτασε κοντά στο 70% (για Zn 50ppm και 1,0gr προσροφητικού υλικού η τελική συγκέντρωση του Zn είναι 18,825ppm ενώ το αντίστοιχο blank έχει συγκέντρωση 58,350ppm).

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αυξανόμενη παρέμβαση του ανθρώπου στην φύση επιφέρει πολλά προβλήματα, τα οποία κανουν πιο επιτακτική την ανάγκη εύρεσης, νέων τρόπων αντιμετώπισης της περιβαλλοντολογικής ρύπανσης των υδάτων, και ιδιαίτερα σε μία κοινωνία η οποία συνεχώς αναζητάει φθηνότερους τρόπους αντιμετώπισης βασικών αναγκών, όπως είναι ο καθαρισμός του νερού, ιδιαίτερα σε χώρες οι οποίες δεν έχουν την οικονομική δυνατότητα, να ανταπεξέλθουν στο μεγάλο κόστος το οποίο απαιτείται για τον καθαρισμό των υδάτων, με τα συνηθισμένα τεχνητά μέσα. Η μέθοδος καθαρισμού του νερού με προσρόφηση, είναι μια σχετικά νέα διαδικασία η οποία έχει επιδείξει σπουδαία συνεισφορά στην αφαίρεση ρύπων από το νερό. Τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί πολλά φυσικά υλικά σαν εναλλακτικά προσροφητικά μέσα, κάποια με μεγάλη επιτυχία και κάποια χωρίς να επιφέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκαν τα τσόφλια φυστικιού αιγίνης σε ακατέργαστη μορφή, σαν ένα πιθανό φθηνό εναλλακτικό

φυσικό προσροφητικό μέσο για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων, συγκεκριμένα του καδμίου και του ψευδαργύρου, σε συνθήκες μη συνεχούς ροής. Τα αποτελέσματα από τις πειραματικές μελέτες έδειξαν, ικανοποιητική αποδοτικότητα στην προσρόφηση των συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων, ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επομένως, τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, ώστε να περάσουμε σε κάποιο επόμενο βήμα της πειραματικής μεθόδου, το οποίο θα αποτελέσει το αντικείμενο μιας μελλοντικής μελέτης, όπου θα μεταβληθούν κάποιες συνθήκες (όπως η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των τσοφλιών του φυστικιού μέσω χημικών διεργασιών).

9. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1.Okamura,H.Aoyama, I. Interactive toxic effect and distribution of heavy metals in phytoplankton. *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 9, 7 (1994)
- 2.Martin, T.R., Holdich, D.M. The acute lethal toxicity of heavy metals to percarid crustaceans (with particular reference to fresh-water asellids and gammarids). *Water Res.*, 20, 1137 (1986)
- 3.Moore, J.W. Inorganic contaminants of surface water research and monitoring priorities. New York: Springer-Verlag. (1991)
- 4.Murti, C.R.K., and Viswanathan, P. Toxic metals in the Indian environment. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited. (1991)
- 5.Venkataraman, K. The chemistry of synthetic dyes. New York: Academic Press Inc. (1965)
- 6.Nemerow, N.L., Doby, T.A. Color removal in waste-water treatment plants. *Sew. Ind. Wastes*, 30, 1160 (1958)
- 7.Walsh, G.E., Bahner, L.H., Horning, W.B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environ. Pollut. Series A*, 21, 169 (1980)
- 8.Anthony, A.J. Characterization of the impact of colored wastewaters on free-flowing streams. Proc. 32nd Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA. (1977)
- 9.Caturla, F., Martin-Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, Torregrosa, R. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J.Colloid Interface Sci.*, 124, 528 (1988)
- 10.Weiner, E.R. Applications of environmental chemistry: A practical guide for environmental professional. Washington, DC: Lewis Publishers. (2000)
- 11.Selassie, C.D., Shusterman, A.J., Kapur, S., Verma, R.P., Zhang, L., Hansch, C. On the toxicity of phenols to fast growing cells: A QSAR model for a radical-based toxicity. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 12, 2729 (1999)
- 12.Castillo, M., Barcelo, D. Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 71, 3769 (1999)
- 13.Fawell, J.K., Hunt, S. Environmental toxicology:Organic pollutants. Chichester, England: Ellis Horwood Limited. (1988)
- 14.Melnikov, N.N. Chemistry of pesticides. New York: Springer-Verlag. (1971)
- 15.Do, D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. London: Imperial College Press. (1998)
- 16.Kesraouiouki, S., Cheeseman, C.R., Perry, R. Natural zeolite utilization in pollution control—a review of applications to metals effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 59, 121 (1994)
- 17.Menon, V.C., Komarneni, S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: A review. *J. Porous Mat.*, 5, 43 (1998)
- 18.Adebajo, M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody, O., Kokot, S. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. *J. Porous Mat.*, 10, 159 (2003)
- 19.Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Res.*, 31, 1379 (1997)

20. Caputo, D., Pepe, F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: A review. *Microporous Mesoporous Mater.*, 105(3), 222 (2007)
21. Ali, I., Gupta, V.K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1, 2661 (2007)
22. Gupta, V.K., Ali, I. Adsorbents for water treatment: Low cost alternatives to carbon. In Hubbard, A. (ed.). *Encyclopedia of surface and colloid science*. New York: Marcel Dekker. (2002)
23. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, 97, 1061 (2006)
24. Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochem.*, 40, 997 (2005)
25. Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—II. *Wood. Water Res.*, 10, 1067 (1976)
26. Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *J. Water. Pollut. Control Fed.*, 50, 926 (1978)
27. Mittal, A.K., Venkobachar, C. Sorption and desorption of dyes by sulfonated coal. *J. Environ. Eng. ASCE*, 119, 366 (1993)
28. Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I. *Peat. Water Res.*, 10, 1061 (1976)
29. Couillard, D. The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.*, 28, 1261 (1994)
30. Qin, F., Wen, B., Shan, X.Q., Xie, Y.N., Liu, T., Zhang, S.Z., Khan, S.U. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environ. Pollut.*, 144, 669 (2006)
31. Chui, V.M.D., Mok, K.W., Ng, C.Y., Luong, B.P., Ma, K.K. Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environ. Int.*, 22, 463 (1996)
32. Jha, I.N., Iyengar, L., Rao, A.V.S.P. Removal of cadmium using chitosan. *J. Environ. Eng. ASCE*, 114, 962 (1998)
33. McKay, G., Blair, H.S., Findon, A. Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian J. Chem.*, 28A, 356 (1989)
34. Low, K.S., Lee, C.K., and Tan, K.K. Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresour. Technol.*, 52, 79 (1995)
35. Lee, C.K., Low, K.S., Kek, K.L. Removal of chromium from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 54, 183 (1995)
36. Margarida Alves, M., Gonzalez Beca, C.G., de Carvalho, R.G., Castanheira, J.M., Sol Pereira, M.C., Vasconcelos, L.A.T. Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *Pinus sylvestris* bark. *Water Res.*, 27, 1333 (1993)
37. USGS. 2005 minerals handbook: Clay. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/clays/claysmyb05.pdf> (accessed September 26, 2007).
38. Namasivayam, C., Periasamy, K. Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Res.*, 27, 1663 (1993)
39. Periasamy, K., Namasivayam, C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 317 (1994)
40. Periasamy, K., Namasivayam, C. Adsorption of Pb (II) by peanut hull carbon from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.*, 30, 2223 (1995)

41. ChamCarthy, S., Seo, C.W., Marshall, W.E. (2001). Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 593.
42. S.G. Lu, S.Q. Bai, L. Zhu, H.D. Shan, Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash, *J. Hazard. Mater.* 161 95–10 (2009)
43. Batzias, F.A., Sidiras, D.K. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *J. Hazard Mater.*, 114, 167 (2004)
44. Batzias, F.A., Sidiras, D.K. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208 (2007)
45. Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22, 821 (2002)
46. Shiao, S.J., Akashi, K. Phosphate removal from aqueous solution by activated red mud. *J. Water. Pollut. Control Fed.*, 49, 280 (1977)
47. Panday K.K., Prasad G. Singh V.N. Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash. *Water Res.*, 19, 869 (1985)
48. Haribabu E., Upadhyay Y.D. Upadhyay S.N. Removal of Phenols from Effluents by Fly Ash. *Int. J. Environ. Studies*, 43, 169 (1993)
49. WHO/UNICEF, Global Water Supply and Sanitation Assessment Report 2000, WHO, Geneva. (2000)
50. B.H. Tan, T.T. Teng, A.K.M. Omar, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Res.* 34 597–601 (2000)
51. P. Mavros, A.C. Danilidou, N.K. Lazaridis, L. Stergiou, Color removal from aqueous solutions. Part I. Flotation, *Environ. Technol.* 15 601–616 (1994)
52. A.I. Zouboulis, N.K. Lazaridis, A. Grohmann, Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc, *Sep. Sci. Technol.* 37 403–416 (2002)
53. B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge, Removal of natural organic matter by ion exchange, *Water Res.* 36 5057–5065 (2002)
54. T.M. LaPara, A. Konopka, C.H. Nakatsu, J.E. Alleman, Thermophilic aerobic wastewater treatment in continuous-flow bioreactors, *J. Environ. Eng., ASCE* 126 739–744 (2000)
55. J. Bell, J.J. Plumb, C.A. Buckley, D.C. Stuckey, Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor, *J. Environ. Eng., ASCE* 126 1026–1032 (2000)
56. S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.* 36 1034–1042 (2002)
57. S.H. Lin, R.S. Juang, Removal of free and chelated Cu(II) ions from water by a nondispersive solvent extraction process, *Water Res.* 36 3611–3619 (2002)
58. S.D. Faust, O.M. Aly, *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths Publishers, Stoneham. (1987)
59. L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Zilio-Grandi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Res.* 29 517–524 (1995)
60. H. Shen, Y.-T. Wang, Biological reduction of chromium by *E. Coli*, *J. Environ. Eng., ASCE* 120 560–571 (1994)
61. A. Pala, E. Tokat, Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.* 36 2920–2925 (2002)
62. C.L. Mantell, *Adsorption*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1951)
63. A. Dabrowski, *Adsorption—from theory to practice*, *Adv. Colloid Interface Sci.*

- 93 135–224 (2001)
- 64.M.N. Ahmed, R.N. Ram, Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent, *Environ. Pollut.* 77 79–86 (1992)
- 65.W.K. Backhaus, E. Klumpp, H.-D. Narres, M.J. Schwuger, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: influence of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 242 6–13 (2001)
- 66.T. Moriguchi, K. Yano, M. Tahara, K. Yaguchi, Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water, *J. Colloid Interface Sci.* 283 300–310 (2005)
- 67.R. Saad, S. Hamoudi, K. Belkacemi, Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas, *J. Porous Mater.* 15 315–323 (2008)
- 68.H. Wang, J. Kang, H. Liu, J. Qu, Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption, *J. Environ. Sci.* 21 1473–1479 (2009)
- 69.H. Bratteboe, H. Oedegaard, Phosphorus removal by granular activated alumina, *Water Res.* 20 977–986 (1986)
- 70.A.S.C. Chen, V.L. Snoeyink, J. Mallevalle, F. Fiessinger, Activated alumina for removing dissolved organic compounds, *J. Am. Water Works Assoc.* 81 53–60 (1989)
- 71.Y. Ku, H.-M. Chiou, The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina, *Water Air Soil Pollut.* 133 349–361 (2002)
- 72.T.S. Singh, K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Sep. Purif. Technol.* 36 139–147 (2004)
- 73.T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *J. Colloid Interface Sci.* 333 14–26 (2009)
- 74.B. Kasprzyk-Hordern, Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 19–48 (2004)
- 75.J. Ellis, W. Korth, Removal of geosmin and methylisoborneol from drinking water by adsorption on ultrastable zeolite-Y, *Water Res.* 27 535–539 (1993)
- 76.B. Okolo, C. Park, M.A. Keane, Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media, *J. Colloid Interface Sci.* 226 308–317 (2000)
- 77.Metes, D. Kovacevic, D. Vujevic, S. Papic, The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water Res.* 38 3373–3381 (2004)
- 78.T. Motsi, N.A. Rowson, M.J.H. Simmons, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Miner. Process.* 92 42–48 (2009)
- 79.S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* (2009)
- 80.M. Perez-Candela, J.M. Martin-Martinez, R. Torregrosa-Macia, Chromium(VI) removal with activated carbons, *Water Res.* 29 2174–2180 (1995)
- 81.G. Gabaldon, P. Marzal, J. Ferrer, A. Seco, Single and competitive adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ onto a granular activated carbon, *Water Res.* 30 3050–3060 (1996)
- 82.G. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez, Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems, *Sep. Sci. Technol.* 35 1039–1053 (2000)
- 83.M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Adsorbent–adsorbate interactions in the adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbons, *Environ. Sci. Technol.* 36 3850–3854 (2002)
- 84.M.L. Bao, O. Griffini, D. Santianni, K. Barbieri, D. Burrini, F. Pantani, Removal of bromate ion from water using granular activated carbon, *Water Res.* 33 2959–2970 (1999)

- 85.W.-J. Huang, Y.-L. Cheng, Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate, *Sep. Purif. Technol.* 59 101–107 (2008)
- 86.R. Mahmudov, C.P. Huang, Perchlorate removal by activated carbon adsorption, *Sep. Purif. Technol.* (2009)
- 87.G.M.Walker, L.R. Weatherley, Kinetics of acid dye adsorption on GAC, *Water Res.* 33 1895–1899 (1999)
- 88.C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38 1423–1436 (2000)
- 89.Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad, Sorption behaviour of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons, *Sep. Sci. Technol.* 36 91–102 (2001)
- 90.M.F.R. Pereira, S.F. Soares, J.J.M. Orfao, J.L. Figuerredo, Adsorption of dyes on activated carbon: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41 811–821 (2003)
- 91.V. Gomez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere* 69 1151–1158 (2007)
- 92.J.T. Paprowicz, Activated carbons for phenols removal from wastewaters, *Environ. Technol.* 11 71–82 (1990)
- 93.R.-C. Wang, C.-C. Kuo, C.-C. Shyu, Adsorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid–solid fluidized bed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 187–194 (1997)
- 94.M. Jung, K. Ahn, Y. Lee, K. Kim, J. Rhee, J.T. Park, K. Paeng, Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC), *Microchem. J.* 70 123–131 (2001)
- 95.J.-M. Chern, Y.-W. Chien, Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, *Water Res.* 36 647–655 (2002)
- 96.S.Haydar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rievera-Utrilla, J.P. Joly, Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon* 4 387–395 (2003)
- 97.A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58 1049–1070 (2005)
- 98.M. Bele, A. Kodre, I. Arc, J. Grdadolnik, S. Pejovnik, J.O. Besenhard, Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on carbon black from aqueous solution, *Carbon* 36 1207–1212 (1998)
- 99.A.N. Malhas, R.A. Abuknesha, R.H. Price, Removal of detergents from protein extracts using activated charcoal prior to immunological analysis, *J. Immunol. Methods* 264 37–43 (2002)
- 100.M. Pirbazari, B.N. Badriyha, R.J. Miltner, GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides, *J. Environ. Eng., ASCE* 117 80–100. (1991)
- 101.O.K.Y. Foo, B.H. Hameed, Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* (1991)
- 102.J. McCreary, V.L. Snoeyink, Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances, *Water Res.* 14 151–160 (1980)
- 103.M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari, Design of carbon beds to remove humic substances, *J. Environ. Eng., ASCE* 109 631–645 (1983)
- 104.K. Uranao, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie, Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, *Water Res.* 25 1459–1464 (1991)
- 105.J.L. Sotelo, G. Ovejero, J.A. Delgado, I. Martinez, Comparison of adsorption

- equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Water Res.* 36 599–608 (2002)
- 106.D.M. Giusti, R.A. Conway, C.T. Lawson, Activated carbon adsorption of petrochemicals, *J. Water Pollut. Control Fed.* 46 947–965 (1974)
- 107.I. Saito, The removal of hexacyanoferrate (II) and (III) ions in dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.* 18 319–323 (1984)
- 108.G. McKay, M.J. Bino, A.R. Altamemi, The adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon, *Water Res.* 19 491–495 (1985)
- 109.E.H. Smith, Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon, *Water Res.* 25 125–134 (1991)
- 110.I.N. Najm, V.L. Snoeyink, Y. Richard, Removal of 2,4,6-trichlorophenol and natural organic matters from water supplies using PAC in flocc-blanket reactors, *Water Res.* 27 551–560 (1993)
- 111.J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, F. Carrasco-Marin, Adsorption of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid on activated carbon in the presence of Cd(II), Cr(III), and Hg(II). Importance of electrostatic interactions, *Langmuir* 19 10857–10861 (2003)
- 112.C.-K. Wang, S.-E. Lee, Evolution of granular activated carbon adsorber design criteria for removal of organics based on pilot small-scale studies, *Water Sci. Technol.* 35 227–234 (1997)
- 113.C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase, *Mater. Res. Soc. Bull.* 26 890–894 (2001)
- 114.S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 116 31–52 (1992)
- 115.S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 2469–2479 (1999)
- 116.De Zuane, J. *Handbook of drinking water quality*. New York: Van Nostrand Reinhold. (1997)
- 117.World Health Organization. Health in water resources development. Available at: http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/vector/water_resources.htm (accessed October 3, 2007).
- 118.Snoeyink, V.L., and Jenkins, D. *Water chemistry*. New York: John Wiley & Sons. (1980)
- 119.Nemerow, N.L. *Industrial water pollution: Origins, characteristics, and treatment*. Boston: Addison-Wesley Publishing Company (1978)
- 120.Helmer, R., and Hespanhol, I. *Water pollution control—a guide to the use of water quality management principles*. London: E & FN Spon. (1997)
- 121.United Nations World Water Development Report UNESCO. (2003). *Water for people water for life*. Available at: http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr1/ex_summary/index.shtml (accessed October 13, 2007).
- 122.World Water Council. Home WWC/Water at a glance/Water Crisis. Available at: <http://www.worldwatercouncil.org/index.php?id=25&L=0%5C> (accessed October 17, 2007).
- 123.World Health Organization and UNICEF. *Water for life: Making it happen*. Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2005/en/ (accessed November 18, 2007).
- 124.Resolutions adopted by the Conference, resolution 1, annex I. Report of the United Nations Conference on Environment and Development. Vol. 1. Rio de Janeiro, June 3–14 (United Nations publication, Sales No. E.93.I.8 and

- corrigenda). (1992)
125. Conway, R.A., and Ross, R.D. Handbook of industrial waste disposal. New York: Van Nostrand Reinhold. (1980)
126. Kupchella, C.E., and Hyland, M.C. Environmental science living within the system of nature. Boston: Allyn and Bacon. (1989)
127. Siddiqui, ZA; Akhtar, MS. Effects of AM fungi and organic fertilizers on the reproduction of the nematode *Meloidogyne incognita* and on the growth and water loss of tomato. *BIOLOGY AND FERTILITY OF SOILS*.43(5):603-609 (2007)
128. El Bakouri, H., Ouassini, A., Morillo, J., Usero, J. Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco. *J. Hydrol.* 348, 270–278 (2008)
129. Ahmendna, M., Marshall, W.E., Rao, R.M. Production of granular activated carbon from select and agricultural by-products and evaluation of their physical chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology* 71, 113–123 (2000)
130. Nasir, K., Shujaat, A., Aqidat, T., Jamil, A. Immobilization of arsenic on rice husk, *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 655–666 (1998)
131. Kumar, U., Bandyopadhyay, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresour. Technol.* 97 104–109 (2006)
132. Khalid, N., Ahmad, S., Kiani, S.N., Ahmed, J. Removal of lead from aqueous solutions using rice husk, *Sep. Sci. Technol.* 33 2349–2362 (1998)
133. Khalid, N., Ahmad, S., Kiani, S.N., Ahmed, J. Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption to rice husks, *Sep. Sci. Technol.* 34 3139–3153 (1999)
134. Khalid, N., Ahmad, S., Toheed, A., Ahmed, J. Potential of rice husks for antimony removal, *Appl. Radiat. Isot.* 52 31–38 (2000)
135. Akhtar, M., Bhangar, M.I., Iqbal, S., Hasany, S.M. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic investigations, *J. Hazard. Mater.* 128 44–52 (2006)
136. Bulut, Y., Baysal, Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, *J. Environ. Manag.* 78 107–113 (2006)
137. Gupta, V.K., Jain, R., Varshney, S. Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste, *J. Hazard. Mater.* 142 443–448 (2007)
138. Ahluwalia, S.S., Goyal, D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution, *Eng. Life Sci.* 5 158–162 (2005)
139. Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.* 132 299–309 (2007)
140. Mozumder, M.S.I., Khan, M.M.R., Islam, M.A. Kinetics and mechanism of Cr(VI) adsorption onto tea-leaves waste, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 3 452–458 (2008)
141. Hameed, B.H. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 161 753–759 (2009)
142. Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Hazard. Mater.* 164 53–60 (2009)
143. Minamisawa, M., Nakajima, S., Minamisawa, H., Yoshida, S., Takai, N. Removal of copper (II) and cadmium(II) from water using roasted coffee beans, in: Eric Lichtfouse, Jan Schwarzbauer, Didier Robert (Eds.), *Environmental Chemistry Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, Springer, Berlin Heidelberg, pp. 259–265 (2005)

144. Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, *J. Environ. Manag.* 90 3031–3039 (2009)
145. Kadirvelu, K., Namasivayam, C. Agricultural by-product as metal adsorbent: Sorption of lead(II) from aqueous solution onto coirpith carbon, *Environ. Technol.* 21 1091–1097 (2000)
146. Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U.S., Sudersanan, M. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem.* 41 609–615 (2006)
147. de Sousa, D.A., de Oliveira, E., Da, M., Nogueira, C., Esposito, B.P. Development of a heavy metal sorption system through the P S functionalization, of coconut (*Cocos nucifera*) fibers, *Bioresour. Technol.* 101 138–143 (2010)
148. Ho, Y.-S., Ofomaja, A.E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent, *Biochem. Eng. J.* 30 117–123 (2006)
149. Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.* 144 235–244 (2008)
150. Vieira, A.P., Santana, S.A.A., Bezerra, C.W.B., Silva, H.A.S., Chaves, J.A.P., Melo, J.C.P., Da, E.C., Filho, S., Airoidi, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *J. Hazard. Mater.* 166 1272–1278 (2009)
151. Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Ahmad, J. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, *J. Hazard. Mater.* 79 117–131 (2000)
152. Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Manag.* 21 105–110 (2001)
153. Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 288 371–376 (2005)
154. Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., El-Turki, A., Hallam, K.R., Allen, G.C. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater, *Colloids Surf., B: Biointerfaces* 70 232–237 (2009)
155. Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandi, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* (2008)
156. Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangar, M.I., ZuhraMemon, G., El-Turki, A., Allen, G.C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, *Colloids Surf., B: Biointerfaces* 66 260–265 (2008)
157. Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresour. Technol.* 57 37–43 (1996)
158. Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, *J. Hazard. Mater.* 164 161–171 (2009)
159. Hameed, B.H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit

- peel as non-conventional low-cost adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 162 344–350 (2009)
- 160.Rengaraj, S., Moon, S., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat, *J. Hazard. Mater. B* 89 185–196 (2002)
- 161.Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K. Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste, *J. Hazard. Mater.* 162 365–372 (2009)
- 162.Tan, T.-W., Hu, B., and Su, H. Adsorption of Ni²⁺ on aminemodified mycelium of *Penicillium chrysogenum*. *Enzyme Microb. Technol.*, 35,508 (2004)
- 163.McKay, G., Allen, S.J. Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 521 (1980)
- 164.Ho, Y.S., McKay, G. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.*, 33, 578 (1999)
- 165.Acemioglu, B., Samil, A., Alma, M.H., and Gundogan, R. Copper (II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1537 (2003)
- 166.Nassar, M.M, Ewida, K.T., Ebrahiem, E.E., Magdy, Y.H., Mheaedi, M.H. Adsorption of iron and manganese ions using low-cost materials as adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 22 25–37 (2004)
- 167.Farinella, N.V., Matos, G.D., Lehmann, E.L., Arruda, M.A.Z. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment, *J.Hazard. Mater.* 154 1007–1012 (2004)
- 168.Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazard. Mater.* 117 65–73 (2005)
- 169.Mohan, D., Singh, K.P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Res.* 36 2304–2318 (2002)
- 170.McKay, G., El Geundi, M., Nassar, M.M. Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith, *Water Res.* 21 1513–1520 (1987)
- 171.Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, 97, 1061 (2006)
- 172.Genc, H., Tjell, J.C., McConchie, D., and Schuiling, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 327 (2003)
- 173.Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., and Ersoz, M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 498 (2006)
- 174.Tor, A., and Cengeloglu, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *J. Hazard Mat.*, 138, 409 (2006)
- 175.Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., and Arslan, G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Sep. Purif. Technol.*, 51, 374 (2006)
- 176.Cengeloglu, Y., Kir, E., and Ersoz, M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Sep. Purif. Technol.*, 28, 81 (2002)
- 177.Sen, A.K., Arnab, K.D. Adsorption of mercury on coal fly-ash, *Water Res.* 21 885–887 (1987)
- 178.Alinnor, I.J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel* 86 853–857 (2007)
- 179.Aksu, Z., Yener, J. The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: Comparison with granular activated carbon,

- J. Environ. Sci. Health Part A 34 1777–1796 (1999)
- 180.Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 266 28–32 (2003)
- 181.Li, Y., Zhang, F.-S., Xiu, F.-R. Arsenic(V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash, *Sci. Total Environ.* 407 5780–5786 (2009)
- 182.Goswami, D., Das, A.K. Removal of fluoride from drinking water using a modified fly ash adsorbent, *J. Sci. Ind. Res.* 65 77–79 (2006)
- 183.Cao, W.-G., Hang, J.-Z., Bao, B.-R., Chen, J., Huang, W., Yang, X.-C., Study on the syntheses and characterizations of new extractants and the solvent extraction mechanism to U(VI) from nitric acid media. *He-Huaxue yu Fangshe Huaxue/Journal of Nuclear and Radiochemistry* 25 (1) , pp. 52 (2003)
- 184.Kookana, R.S., Aylmore, L.A.G., Gerritse, R.G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Science* 154 (3) , pp. 214-225. (1992)
- 185.Pignatello, J.J., Xing, B., Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles *Environmental Science and Technology* 30 (1) , pp. 1-11(1996)
- 186.Delle Site, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review (2001)
- 187.Gaston, L.A., Locke, M.A. Fluometuron sorption and transport in Dundee soil *Journal of Environmental Quality* 24 (1) , pp. 29-36 (1995)
- 188.Huang, W., Weber Jr., W.J A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains *Environmental Science and Technology* 31 (9) , pp. 2562-2569 (1997)
- 189.Lesan, H.M., Bhandari, A Atrazine sorption on surface soils: Time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis *Water Research* 37 (7) , pp. 1644-1654 (2003)
- 190.Magga, Z., Tzovolou, D.N., Theodoropoulou, M.A., Dalkarani, T., Pikios, K., Tsakiroglou, C.D. Soil column experiments used as a means to assess transport, sorption, and biodegradation of pesticides in groundwater *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 43 (8) (2008)
- 191.Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D. The longitudinal dispersion coefficient of soils as related to the variability of local permeability *Water, Air, and Soil Pollution* 185 (1-4) , pp. 223-237 (2007)
- 192.Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D. Quantifying soil heterogeneity from solute dispersion experiments *Geoderma* 146 (3-4) , pp. 412-424 (2008)
- 193.Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D. A multi-flowpath model for the interpretation of immiscible displacement experiments in heterogeneous soil columns *Journal of Contaminant Hydrology* 105 (3-4) , pp. 146-160 (2009)
- 194.Tsakiroglou, C.D., Ioannidis, M.A. Dual-porosity modelling of the pore structure and transport properties of a contaminated soil *European Journal of Soil Science* 59 (4) , pp. 744-761 (2008)
- 195.Heijman, C.G., Holliger, C., Glaus, M.A., Schwarzenbach, R.P., Zeyer, J. Abiotic reduction of 4-chloronitrobenzene to 4-chloroaniline in a dissimilatory iron-reducing enrichment culture *Applied and Environmental Microbiology* 59 (12) , pp. 4350-4353 (1993)
- 196.Wang, D.-S., Song, Z.-Z., Yang, J.-Y., Huang, W. An efficient simplified

- technology of crude oil dehydration and injection water treatment at gathering and treating plant *Oilfield Chemistry* 17 (1) , pp. X14-48 (2000)
197. Best, G.R., Segal, D.S., Wolfe, C. Soil-vegetation correlations in selected wetlands and uplands of north-central Florida *Biological Report - US Fish & Wildlife Service* 90 (9) (1990)
198. Kladivko, E.J., Grochulska, J., Turco, R.F., Van Scoyoc, G.E., Eigel, J.D. Pesticide and nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings *Journal of Environmental Quality* 28 (3) , pp. 997-1004 (1999)
199. Liu, S.-Y., Lu, M.-H., Bollag, J.-M. Transformation of metolachlor in soil inoculated with a *Streptomyces* sp. *Biodegradation* 1 (1) , pp. 9-17 (1990)
200. Aislabie, J., Lloyd-Jones, G. A review of bacterial degradation of pesticides *Australian Journal of Soil Research* 33 (6) , pp. 925-942 (1995)
201. Alewell, C., Meusburger, K., Brodbeck, M., Bänninger, D. Methods to describe and predict soil erosion in mountain regions *Landscape and Urban Planning* 88 (2-4) , pp. 46-53 (2008)
202. Sharma, Y.C., Kaul, S.N., Weng, C.H. Adsorptive separation of cadmium from aqueous solutions and wastewaters by riverbed sand *Environmental Pollution* 150 (2) , pp. 251-257 (2007)
203. Bradl, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (1), pp. 1-18 (2004)
204. Toth, G., Balazs, B., Horvath, G., Magiera, D., Duddeck, H., Bitter, I. Structure determination of zinc complexes of iminodiacetamide ionophores in solution and in the solid state *Structure determination of zinc complexes of iminodiacetamide ionophores in solution and in the solid state* (2002)
205. Chefetz, B., Xing, B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review of *Environmental Science and Technology* 43 (6) , pp. 1680-1688 (2009)
206. Sun, Y., Pignatello, J.J. Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41 (2) , pp. 308-312 41 (2) , pp. 308-312 (1993)
207. Laegdsmand, M., de Jonge, L.W., Moldrup, P., Keiding, K. Pyrene sorption to water-dispersible colloids: Effect of solution chemistry and organic matter *Vadose Zone Journal* 3 (2) , pp. 451-461 (2004)
208. Kim, D.-S. , An, K.-G., Kim, K.-H. Heavy metal pollution in the soils of various land use types based on physicochemical characteristics *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 38 (5) , pp. 839-853 (2003)
209. Zhang, S.G. Numerical simulation of temperature field in surrounding rock under seepage and airflow coupling *Water-Rock Interaction - Proceedings of the 12th International Symposium on Water-Rock Interaction, WRI-12* 1 , pp. 171-174 (2007)
210. Lafleur, k.s. carbaryl desorption and movement in soil columns, *soil sci.* 121:212-16 (1976)