



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ**
UNIVERSITY OF PATRAS

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΙΕΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ :
ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΛΙΕΙΑ, ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΗΜΙΚΑ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ ΩΣ ΡΟΦΗΤΕΣ
ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ
ΔΟΥΛΑΒΕΡΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΜΠΕΚΙΑΡΗ ΒΛΑΣΟΥΛΑ

ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ -ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Βιώσιμη Αλιεία , Υδατοκαλλιέργεια » του Τμήματος Ζωικής Παραγωγής Αλιείας και Υδατοκαλλιεργειώντης Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Σε αυτή τη σελίδα θέλω να ευχαριστήσω όλα τα άτομα τα οποία ήταν δίπλα μου και με στήριξαν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, κατά τη διάρκεια όλης της διαδικασίας. Περισσότερο απ'όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω μια ταλαντούχα καθηγήτρια χημείας μα πάνω απ'όλα εξαιρετικό άνθρωπο την κ. Βλασούλα Μπεκιάρη,Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Ζωικής Παραγωγής, Αλιείας & Υδατοκαλλιεργειών της Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ολοκληρώσω την παρούσα διπλωματική μου εργασία με τη συνεχή υποστήριξή της, την ανεξάντλητη υπομονή της, τη μετάδοση των γνώσεων της , τη βοήθεια της καθ' όλη την διάρκεια απασχόλησής μου και την άψογη συνεργασία μας .

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή κ. Γεώργιο Χώτο και Επικ. Καθηγητή κ. Κων/νο Πούλο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η ελεγχόμενη ή μη απελευθέρωση επικίνδυνων ρύπων από διάφορους βιομηχανικούς τομείς είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Καθώς πολλοί τοξικοί και επιβλαβείς ρύποι εισάγονται άμεσα ή έμμεσα στα υδατικά συστήματα οι απαιτήσεις για νερό χωρίς τοξικές χημικές ουσίες είναι ένα από τα εντονότερα θέματα που αντιμετωπίζει η σύγχρονη εποχή. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων υλικών υψηλής τεχνολογίας για την αποκατάσταση των υδάτων έχει αποκτήσει ευρύ επιστημονικό ενδιαφέρον. Τα υδροπηκτώματα είναι τρισδιάστατα, υδρόφιλα, πολυμερικά δίκτυα ικανά να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού ή βιολογικών υγρών. Τα δίκτυα αποτελούνται από ομοπολυμερή ή συμπολυμερή και είναι αδιάλυτα λόγω της παρουσίας χημικών ή φυσικών σταυροδεσμών. Όταν τα υδροπηκτώματα έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα, μπορούν να προσροφούν αποτελεσματικά και να συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες, ανάλογα με τη φύση των μονομερών που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη σύνθεσή τους. Για το λόγο αυτό, τα υδροπηκτώματα παρουσιάζουν σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον σε μελέτες προσρόφησης για την απορρύπανση υδάτινων συστημάτων.

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αρχικά καταγράφηκε και παρουσιάστηκε η σύγχρονη βιβλιογραφία σχετικά με την ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών για περιβαλλοντικές εφαρμογές με ιδιαίτερη έμφαση στα χημικά υδροπηκτώματα για την απορρύπανση υδάτινων συστημάτων.

Στη συνέχεια έγινε χρήση διαφορετικών τύπων χημικών υδροπηκτωμάτων που ανάλογα με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων μονομερών αλλά και το ποσοστό της χημικής διασύνδεσης παρουσίαζαν διαφορετική προσροφητική ικανότητα ως προς τους διάφορους τύπους ρύπων.

Διερευνήθηκε η επίδραση των παρακάτω παραμέτρων στην προσροφητική ικανότητα των χημικών υδροπηκτωμάτων:

(α) Τύπος και συγκέντρωση του πολυμερούς

(β) Επίδραση εξωτερικών παραμέτρων (χρόνος προσρόφησης, pH του διαλύματος)

Τα παραπάνω υδροπηκτώματα μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα έναντι πολυσθενών ιόντων του ανόργανου αζώτου (NH_4^+ , NO_3^-). Οι τεχνικές παρακολούθησης ήταν η φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού UV-Vis και οι μετρήσεις Ολικού Αζώτου (TN).

ΛΕΞΕΙΣ -ΚΛΕΙΔΙΑ

Ευτροφισμός, οργανικά ανιοντικά και κατιοντικά υδροπηκτώματα, φυσική και χημική προσρόφηση, πολυμερή, ισόθερμες προσρόφησης

SUMMARY

In recent years, the controlled or not release of hazardous pollutants from various industrial sectors is one of the major environmental problems. As many toxic and harmful pollutants are introduced directly or indirectly into aquatic systems, water requirements without toxic chemicals are one of the most pressing issues facing modern times. As a result, the development of novel materials for water remediation has gained widespread scientific interest. Hydrogels are three-dimensional, hydrophilic, polymeric networks capable of adsorbing large amounts of water or biological fluids. The networks consist of homopolymers or copolymers and are insoluble due to the presence of chemical or physical crosslinks. When the hydrogels come into contact with aqueous solutions, they can adsorb effectively and retain the solutes depending on the nature of the monomers used for their synthesis. For this reason, hydrogels are of major research interest in adsorption studies for water system decontamination.

In the context of this thesis, the contemporary literature on the development of new innovative materials for environmental applications with particular emphasis on chemical hydrogels for the decontamination of water bodies has been documented and presented.

Subsequently, different types of chemical hydrogels were used which depending on the chemical structure and properties of the monomers used and the rate of chemical crosslinking showed different adsorption capacities for the different types of pollutants.

The effect of the following parameters on the adsorption capacity of chemical hydrogels was investigated:

- (a) Type and concentration of the polymer
- (b) Effect of external parameters (ie adsorption time, and pH of solution)

The above hydrogels were studied for their adsorption capacity against inorganic nitrogen ions (NH_4^+ , NO_3^-). The monitoring techniques were UV-Vis absorption spectrophotometry and Total Nitrogen (TN) measurements.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 Περιβάλλον

1.2 Υδάτινο περιβάλλον

1.3 Νερό

1.3.1 Φυσικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του νερού.....

1.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά του νερού

1.3.3 Ρύπανση Νερού

1.3.4 Αιτίες ρύπανσης νερού.....

1.3.5 Ευτροφισμός.....

1.4 Ρόφηση.....

1.4.1 Φυσική ρόφηση.....

1.4.2 Χημική ρόφηση.....

1.4.3 Εναλλαγή ιόντων.....

1.5 Ισόθερμες προσρόφησης.....

1.5.1 Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης.....

1.5.2 Ισόθερμος προσρόφησης τύπου Freundlich.....

1.5.3 Ισόθερμος προσρόφησης τύπου Langmuir.....

1.6 Υδροπηκτώματα.....

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Φασματοφωτομετρία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού.....

2.2 Ολικό Αζώτο – Total Nitrogen (TN).....

2.2.1. Εισαγωγή.....

2.2.2. Μέθοδος υψηλής θερμοκρασίας με καύση.....

2.2.2.1 Ορισμοί.....

2.2.2.2 Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Αζώτου.....

2.3 Πολυμερισμός.....

3. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

3.1 Υβριδικά υδροπηκτώματα για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά συστήματα.....

3.2 Προσροφητικά βιοπολυμερή για την επεξεργασία των νερών και των λυμάτων.....

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ»

4.1 Εισαγωγικά

4.2 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων από πρότυπα διαλύματα.....	
4.2.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος.....	
4.2.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος	
4.3 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με τη μάζα του προσροφητικού υλικού.....	
4.3.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	
4.3.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	
4.4 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με το χρόνο προσρόφησης.....	
4.4.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
4.4.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
4.5 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού.....	
4.5.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού.....	
4.5.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού	
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	

Σχήμα 1 : Γραφική απεικόνιση του μορίου του νερού και των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του	
Σχήμα 2: Το φαινόμενο του ευτροφισμού και η επίδρασή του στην ισορροπία της ανάπτυξης των υδρόβιων οργανισμών.....	
Σχήμα 3:Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας προσρόφησης.....	
Σχήμα 4 : Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας απορρόφησης.....	
Σχήμα 5: Φυσική προσρόφηση με σχηματισμό πολλαπλών στρώσεων	
πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή.....	
Σχήμα 6: Χημική προσρόφηση με σχηματισμό μόνο μιας στρώσης ρύπων.....	
Σχήμα 7: Εναλλαγή ιόντων όπου ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου.....	
Σχήμα 8:Γραμμική ισοθερμική προσρόφηση με $K_d=1,6L/g$	
Σχήμα 9: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Freundlich με $K_d=1,6(L/g)^m$ και $m=0.7$	
Σχήμα 10: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^0 =8mg/g$ και $a_1= 0,2L/mg$	
Σχήμα 11: Χημική δομή των υδροπηκτωμάτων P (DMAM-co-ANax).....	
Σχήμα 12: Χημική δομή των υδροπηκτωμάτων P (DMAM-co-APTACx).....	
Σχήμα 13: Γραφική απεικόνιση φασματοφωτομέτρου ορατού και υπεριώδους (UV-VIS).....	
Σχήμα 14: Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 15: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 16: Μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 17: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 18 : Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 19: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 20: Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	

Σχήμα 21: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος.....	
Σχήμα 22 : Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
Σχήμα 23: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
Σχήμα 24: Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
Σχήμα 25 : Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης.....	
Σχήμα 26: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) των αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού.....	
Σχήμα 27: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) των νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού.....	

Εικόνα 1: Έντονη παρουσία του φαινομένου του ευτροφισμού στη λιμνοθάλασσα Μεσολογγίου –Αιτωλικού.....	
Εικόνα 2: Διάφορα είδη χημικών υδροπηκτώματων σε ποτήρια ζέσεως με κωδικούς στον φούρνο συντήρησης ώστε να διατηρούνται ξηρά.....	
Εικόνα 3 : Φασματοφωτόμετρο ορατού –υπεριώδους.....	
Εικόνα 4: Συσκευή TOC-VCHShimadzu coupled with TN-unit.	
Εικόνα 5: Το υδροπήκτωμα A13 που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ (πριν την προσρόφηση).....	
Εικόνα 6:Χημικά υδροπηκτώματα κωδικοποιημένα και τα αντίστοιχα διαλύματά τους που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή μετρήσεων.....	
Εικόνα 7: Το υδροπήκτωμα A11 που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης νιτρικών ιόντων NO_3^- (πριν την προσρόφηση).....	
Εικόνα 8: Το υδροπήκτωμα A11 που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης νιτρικών ιόντων NO_3^- (μετά την προσρόφηση).....	
Εικόνα 9:Παρασκευή διαλυμάτων με διαφορετική ποσότητα προσροφητικού A13 για μελέτη προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων NH_4^+	

Πίνακας 1:Απορρόφηση NH_4Cl σεδιάφορα υδροπηκτώματα (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 2: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ για διάφορα υδροπηκτώματα.....	
Πίνακας 3:Απορρόφηση NH_4Cl σεδιάφορα υδροπηκτώματα (Με TOC-TN).....	
Πίνακας 4:Απορρόφηση KNO_3 σεδιάφορα υδροπηκτώματα (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 5: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) νιτρικών ιόντων NO_3^- για διάφορα υδροπηκτώματα	
Πίνακας 6:Απορρόφηση KNO_3 σεδιάφορα υδροπηκτώματα(Με TN).....	
Πίνακας 7: Απορρόφηση NH_4Cl σεδιαφορετικές ποσότητες υδροπηκτώματος A13 (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 8: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ σεσχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος A13.....	
Πίνακας 9:Απορρόφηση NH_4Cl σεσχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος A13 (Με TOC-TN).....	
Πίνακας 10:Απορρόφηση KNO_3 σεσχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος A11 (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 11: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NO_3^- σεσχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος A11.....	
Πίνακας 12:Απορρόφηση KNO_3 σεδιαφορετικές ποσότητες υδροπηκτώματος A11 (Με TOC-TN).....	
Πίνακας 13:Απορρόφηση ποσότητας NH_4Cl σεσχέση με το χρόνο για το υδροπήκτωμα A13 (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 14: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ σεσχέση με χρόνο για το υδροπήκτωμα A13.....	
Πίνακας 15:Απορρόφηση ποσότητας KNO_3 σεσχέση με το χρόνο για το υδροπήκτωμα A11 (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 16: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NO_3^- σεσχέση με το χρόνο για το υδροπήκτωμα A11.....	
Πίνακας 17:Απορρόφηση ποσότητας NH_4Cl σεσχέση με το pH για το υδροπήκτωμα A13 (Με φασματοφωτόμετρο).....	
Πίνακας 18:Απορρόφηση ποσότητας NH_4Cl σεσχέση με το pH για το υδροπήκτωμα A13 (Με TOC-TN).....	

Πίνακας 19:Απορρόφηση ποσότητας KNO_3 σεσχέση με το pH για το υδροπήκτωμα A11 (Με φασματοφωτόμετρο).....

Πίνακας 20:Απορρόφηση ποσότητας KNO_3 σεσχέση με το pH για το υδροπήκτωμα A11 (Με TOC-TN).....

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 Περιβάλλον

Σαν περιβάλλον ορίζεται το σύνολο που περιλαμβάνει το έδαφος, το υπέδαφος, το νερό στο οποίο συγκαταλέγονται τα υπόγεια και επιφανειακά νερά, η θάλασσα, ο αέρας, η πανίδα, η χλωρίδα, οι φυσικοί πόροι και τα στοιχεία του πολιτισμού όπως αυτά διαμορφώθηκαν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Όλα τα παραπάνω βρίσκονται σε μια πολύπλοκη κατάσταση αλληλοεπιδράσεων και ισορροπιών μεταξύ τους[1]

1.2 Υδάτινο περιβάλλον

Υδάτινο περιβάλλον είναι οι περιοχές που είναι καλυμμένες μόνιμα ή εποχιακά από νερό, καθώς και οι θύλακοι στο υπέδαφος που περιέχουν νερό. Δηλαδή, το υδάτινο περιβάλλον περιλαμβάνει τα τρεχούμενα νερά και τα στάσιμα νερά (τα εσωτερικά, τα μεταβατικά, τις θάλασσες καθώς τα υπόγεια).

Στα εσωτερικά νερά, περιλαμβάνεται το σύνολο των στάσιμων ή ρεόντων επιφανειακών νερών όπως ποτάμια, έλη, λίμνες.

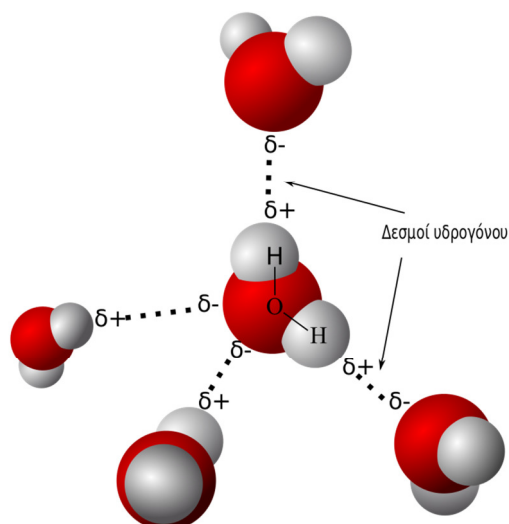
Στα μεταβατικά νερά περιλαμβάνονται τα επιφανειακά που βρίσκονται κοντά στο στόμιο εκβολής ποταμού και επηρεάζονται από ρεύματα γλυκού νερού. Εδώ ανήκουν και οι λιμνοθάλασσες.[2]

1.3 Νερό

Το νερό, μετά τον αέρα αποτελεί το πλέον αναντικατάστατο φυσικό αγαθό[3] και είναι το πιο ζωτικό αγαθό, απαραίτητο για τη ζωή του ανθρώπου πάνω στη γη. Το ανθρώπινο σώμα αποτελείται κατά 64% κατά βάρος από νερό και ο ανθρώπινος εγκέφαλος κατά 80% κατά βάρος. Η αύξηση του πληθυσμού της γης και η εντατικοποίηση των ανθρώπινων δραστηριοτήτων έχει αυξήσει αρκετά τη χρήση και κατανάλωση του νερού γεγονός που οδήγησε σε μεγάλη ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδατικών πόρων. Παρουσιάζεται έτσι έντονη ανάγκη καθαρισμού και διαχείρισης των υδατικών πόρων από τους ρυπογόνους παράγοντες.[4]

1.3.1 Φυσικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του νερού

Το νερό είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Ο χημικός του τύπος είναι H_2O και ένα μόριο νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό.



Σχήμα 1 : Γραφική απεικόνιση του μορίου του νερού και των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του

Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό, δηλαδή οι δεσμοί O-H δε βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία, αλλά σχηματίζουν γωνία $104,5^\circ$. Το μήκος του δεσμού O-H είναι $0,96\text{\AA}$. Λόγω της γωνιακής διάταξης του δεσμού O-H, το μόριο του νερού είναι ασύμμετρο και έχει υψηλή διπολική ροπή. Ο υψηλός πολικός χαρακτήρας του μορίου εξηγεί τη μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά και άλλες ιδιότητες αυτού, όπως είναι η διάλυση ιοντικών ενώσεων, ιδιότητα που το καθιστά το καλύτερο διαλυτικό μέσο. Το νερό παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σύζευξης, με τη δημιουργία μεταξύ των μορίων του δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια δηλαδή του νερού σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου ενός μορίου και του ηλεκτραρνητικού οξυγόνου άλλου μορίου.[5]

Τα κυριότερα μετρούμενα χαρακτηριστικά του νερού είναι:

α. Θερμοκρασία

Η ιδιότητα αυτή του νερού καθορίζει άλλες ιδιότητες όπως την οσμή, τη γεύση και τη διαλυτότητα των περιεχόμενων αερίων.

β. Οσμή και γεύση.

γ. Χρώμα.

Το καθαρό νερό είναι άχρωμο ενώ το νερό σε θάλασσες και λίμνες έχει μια γαλαζοπράσινη απόχρωση. Κίτρινο και καφέ χρώμα έχει το νερό το οποίο παρουσιάζει ρύπανση από οργανικές ουσίες.

δ. Ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Οι ποσότητες των διαλυμένων αλάτων ρυθμίζουν την αγωγιμότητα του νερού.

ε. Πυκνότητα .

Θεωρείται $\rho_w \approx 1000 \text{ Kg/m}^3$ στους 25°C σε πίεση 1 atm . Η πυκνότητα του νερού λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στους 4°C και την ελάχιστη στους 0°C , όταν το νερό παγώνει.

στ. Ιξώδες. [1,2]

1.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά του νερού

Σημαντικό ενδιαφέρον στη χημεία των φυσικών νερών παρουσιάζουν:

α. Το διαλυμένο οξυγόνο.

Η παρουσία του οξυγόνου O_2 στα φυσικά νερά είναι απαραίτητη για την επιβίωση και την ανάπτυξη των οργανισμών που ζουν σ' αυτά. Η διαλυτότητα του O_2 εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την παρουσία αλάτων. Καθετί που δημιουργεί μείωση του οξυγόνου στα νερά ,δημιουργεί και κινδύνους για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών .

β. Το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα .

Το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 το συναντάμε σαν συστατικό των φυσικών νερών με τη μορφή του CO_2 , του H_2CO_3 , του HCO_3^- και του CO_3^{2-} .

Τα ανθρακικά ιόντα συμμετέχουν στη φωτοσύνθεση και την αναπνοή και ρυθμίζουν το pH των φυσικών νερών.

γ. Οξύτητα.

Η οξύτητα εξαρτάται από τις ποσότητες διαλυμένων ιόντων ανθρακικών , φωσφορικών και πυριτικών. Το pH των φυσικών νερών είναι ανάμεσα στις τιμές 6 με 9.

δ. Αλκαλικότητα.

Η αλκαλικότητα εξαρτάται από τις ποσότητες των διαλυμένων ανθρακικών ιόντων. Η αλκαλικότητα στα νερά είναι αυτή που τους δίνει ρυθμιστικές ιδιότητες στις αλλαγές του pH.

ε. Αζωτούχες ενώσεις.

Το άζωτο με τη μοριακή του μορφή N_2 βρίσκεται στα φυσικά νερά σε πολύ μικρές ποσότητες ενώ αντίθετα με τη μορφή των ιόντων NH_4^+ , NO_2^- και NO_3^- σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Βρίσκεται ακόμα και με τη μορφή οργανικών ενώσεων όπως αμινοξέα , πρωτεΐνες και ουρία. Το άζωτο και οι ενώσεις μετατρέπονται από τα κυανοφίκη και τους μικροοργανισμούς σε οργανική ύλη.

στ. Χλώριο.

Η ύπαρξη του χλωρίου στα φυσικά νερά τα καθιστά αλμυρά και υποδηλώνει την ύπαρξη ρύπανσης από οικιακά λύματα.[1]

1.3.3 Ρύπανση νερού

Τα επιτεύγματα της τεχνολογικής ανάπτυξης έχουν βελτιώσει εντυπωσιακά σε πολλούς τομείς την ποιότητα της ζωής του ανθρώπου αλλά δημιούργησαν την αλαζονική αντίληψη ότι ο άνθρωπος μπορεί να εκμεταλλεύεται χωρίς όρια τον πλανήτη, αδιαφορώντας για τις συνέπειες των επιλογών του στο περιβάλλον. Πολλοί είπαν ότι <<η φύση εκδικείται>>. Στην πραγματικότητα η φύση δεν εκδικείται αλλά όταν παραβιάζονται οι νόμοι που ισχύουν για τη σωστή της λειτουργία, η φύση απορρυθμίζεται και οι συνέπειες είναι δραματικές για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Ανάμεσα στα σοβαρότερα προβλήματα που έχει δημιουργήσει αυτή η αλαζονική συμπεριφορά του ανθρώπου προς το περιβάλλον είναι η ρύπανση του νερού με εντονότερο το φαινόμενο του ευτροφισμού.[4]

Ρύπανση νερού θεωρείται οποιαδήποτε φυσική, χημική ή βιολογική μεταβολή που το καθιστά ακατάλληλο για τους οργανισμούς που ζουν σ' αυτό ή το χρησιμοποιούν. Το φαινόμενο της ρύπανσης άρχισε από τότε που τα λύματα των πρώτων οικισμών απελευθερώθηκαν στα γειτονικά ποτάμια, τις λίμνες και τις θάλασσες. Αργότερα η αύξηση του πληθυσμού στις πόλεις αύξησε και τις ποσότητες των οργανικών λυμάτων που παράγονταν από τους κατοίκους και πρόσθεσε τις τοξικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα, τα παραπροϊόντα των χημικών κατεργασιών βυρσοδεψίας και μεταλλουργίας και γενικά κάθε βιομηχανικής δραστηριότητας. Σε όλους αυτούς τους ρυπαντές έρχονται να προστεθούν τα εντομοκτόνα, τα παρασιτοκτόνα και ειδικότερα τα λιπάσματα που αυξάνουν τις συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών αλάτων στα φυσικά νερά οδηγώντας στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

1.3.4 Αιτίες ρύπανσης νερού

Οι σπουδαιότερες αιτίες ρύπανσης, οι οποίες επιβαρύνουν κατ' αρχήν τα επιφανειακά νερά και στη συνέχεια τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, μπορεί να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- Αστικά λύματα: Ακάθαρτα νερά πόλεων και οικισμών που προέρχονται από τις κατοικίες και διάφορες άλλες δραστηριότητες (σχολεία και πανεπιστήμια, δημόσιες επιχειρήσεις, χώροι εργασίας, τουριστικές μονάδες, νοσοκομεία, εργαστήρια και ιατρικά κέντρα, βιοτεχνίες κ.ά.).

- Βιομηχανικά υγρά απόβλητα, που μπορεί να είναι παρόμοια με τα αστικά λύματα ή να

περιέχουν και επικίνδυνα ή και τοξικά στοιχεία.

- Γεωργικά υγρά απόβλητα, τα νερά απορροής εντατικά καλλιεργούμενων εκτάσεων που μπορεί να περιέχουν λιπάσματα ή/και φυτοφάρμακα (“φαινόμενο ευτροφισμού”).
- Κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα, τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από μεγάλες ή μικρότερες μονάδες εκτροφής ζώων.
- Διείσδυση θαλασσινού νερού λόγω υπεράντλησης των υπόγειων νερών ή λόγω της ανόδου της στάθμης της θάλασσας εξαιτίας της αλλαγής του παγκόσμιου κλίματος (“φαινόμενο θερμοκηπίου”).
- Όξινη βροχή εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή κατακρήμνισης των αέριων ρύπων με τη βροχή, το χιόνι, τον άνεμο ή λόγω βαρύτητας.[5]

1.3.5 Ευτροφισμός

Οι οργανισμοί που συναντάμε στα διάφορα οικοσυστήματα διακρίνονται σε αυτότροφους και ετερότροφους ανάλογα με τον τρόπο που εξασφαλίζουν την τροφή τους. Οι αυτότροφοι οργανισμοί (παραγωγοί) παίρνουν την απλή ανόργανη ύλη με τη μορφή ανόργανων αλάτων, θρεπτικών στοιχείων και με την παρουσία του φωτός τη μετατρέπουν, σε οργανικές ενώσεις. Από τους πιο χαρακτηριστικούς αυτότροφους οργανισμούς των φυσικών νερών είναι τα άλγη (φύκη και φυτοπλαγκτόν).

Οι ετερότροφοι οργανισμοί (καταναλωτές) καταναλώνοντας τις οργανικές ενώσεις που παράγουν οι αυτότροφοι παράγουν στη συνέχεια πιο σύνθετες μορφές οργανικών ενώσεων.

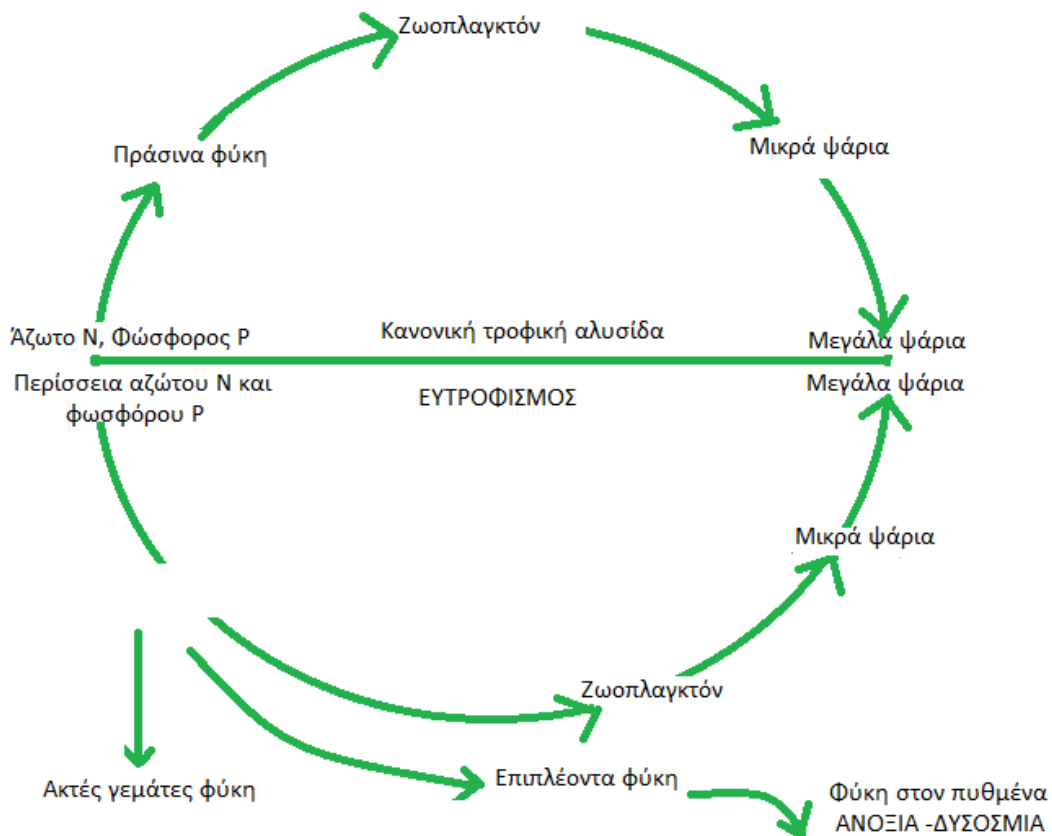
Η παρουσία θρεπτικών συστατικών καθορίζει τη δυναμικότητα της παραπάνω τροφικής αλυσίδας. Τα άλατα του αζώτου (NO_3^-) και του φωσφόρου (PO_4^{3-}) είναι από τα σπουδαιότερα θρεπτικά συστατικά και παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Εξαιτίας των αστικών λυμάτων και των λιπασμάτων παρουσιάζονται πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις σε θρεπτικά άλατα στα φυσικά νερά και κυρίως σε αβαθή, ανατρέποντας τη φυσιολογική ροή της τροφικής αλυσίδας και οδηγώντας σε ανεξέλεγκτη ανάπτυξη των αλγών και φυτικών οργανισμών. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ευτροφισμός.



Εικόνα 1: Έντονη παρουσία του φαινομένου του ευτροφισμού στη λιμνοθάλασσα Μεσολογγίου –Αιτωλικού.

Το υδάτινο οικοσύστημα εξαιτίας των αστικών λυμάτων και των λιπασμάτων εμπλουτίζεται με νιτρικά και φωσφορικά άλατα με αποτέλεσμα να αυξάνεται υπέρμετρα ο πληθυσμός των υδρόβιων φωτοσυνθετικών οργανισμών του, εφόσον τα άλατα αυτά αποτελούν τροφή για τους οργανισμούς αυτούς. Άμεση συνέπεια της υπέρμετρης αύξησης του φυτοπλαγκτόν είναι η αύξηση του ζωοπλαγκτόν που τρέφεται με φυτοπλαγκτόν. Όταν οι πλαγκτονικοί οργανισμοί πεθάνουν, η οργανική τους ύλη οδηγεί στην αύξηση των αποικοδομητών που την καταναλώνουν και ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου είναι πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής του [4]. Ταυτόχρονα τα απελευθερούμενα θρεπτικά άλατα, από την παρουσία των αποικοδομητών, αποτελούν τη βάση για νέα αύξηση των αλγών και των φυτών. Η έλλειψη του O_2 που εμφανίζεται οδηγεί στο θάνατο τους υδρόβιους οργανισμούς και στην επικράτηση αναερόβιων διεργασιών που προκαλούν δυσοσμία. Στο Σχήμα 2 δίνεται παραστατικά η ανατροπή της ανάπτυξης των υδρόβιων οργανισμών λόγω ευτροφισμού.



Σχήμα 2: Το φαινόμενο του ευτροφισμού και η επίδρασή του στην ισορροπία της ανάπτυξης των υδρόβιων οργανισμών.

Ο ευτροφισμός στα νερά των ποταμών και των λιμνών φαίνεται ότι εξαρτάται κυρίως από τα άλατα του αζώτου (NO_3^- και NH_4^+) και του φωσφόρου (PO_4^{3-}). Έχει παρατηρηθεί ότι όταν στο νερό περιέχονται 0,01mg/L φωσφόρου (υπό μορφή ενώσεων) και 0,03mg/L αζώτου, τότε οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη ευτροφισμού.

Εξαιτίας του φαινομένου του ευτροφισμού πολλές λίμνες όπως στη Βόρειο Αμερική έχουν γίνει νεκρές ως προς τη ζωή ψαριών. Στην Ελλάδα από ευτροφισμό κινδυνεύουν οι λίμνες της Καστοριάς, των Πρεσπών και των Ιωαννίνων.

Αν δε μειωθεί σημαντικά το φαινόμενο αυτό μετά από λίγα χρόνια είναι δυνατόν να μετατρέψει τις αβαθείς λίμνες σε έλη και στη συνέχεια σε στεριά.

Μερικά πρακτικά και άμεσα μέτρα αντιμετώπισης του προβλήματος του ευτροφισμού είναι:

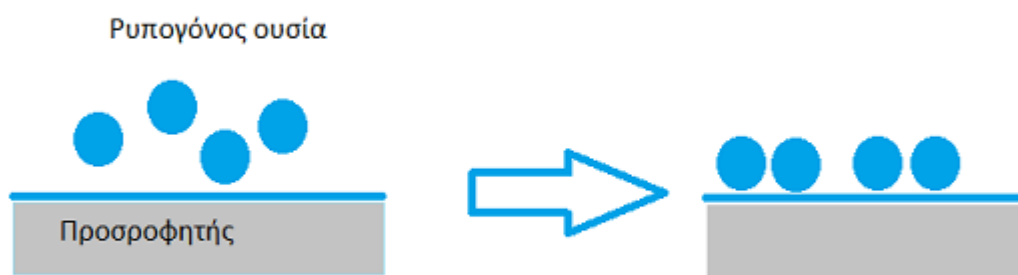
- α. Να γίνεται καθαρισμός όλων των λυμάτων που πηγαίνουν στις λίμνες.
- β. Να μειωθεί η χρήση φωσφορικών ενώσεων στα απορρυπαντικά.
- γ. Να απομακρυνθεί η λάσπη από τον πυθμένα, ώστε να αποφευχθεί η επαναδιάλυση των φωσφορικών που περιέχονται σ' αυτή.

δ. Να δημιουργηθούν κανάλια γύρω από τις λίμνες.[1]

1.4 Ρόφηση

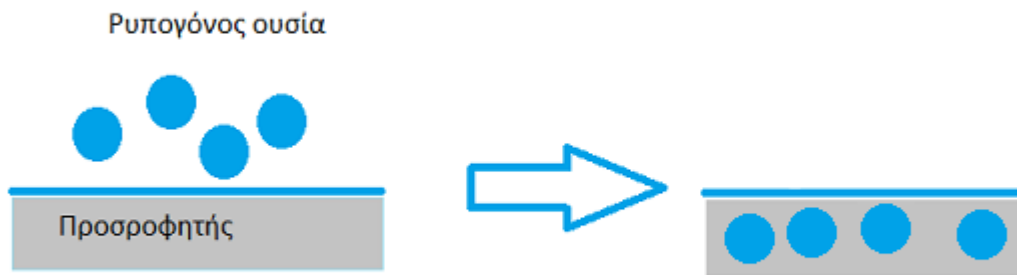
Όταν ρύποι με μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (π.χ. ιοί, βακτήρια) συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης (π.χ. άμμος, κοκκώδης ενεργός άνθρακας) ή το στερεό εδαφικών στρωμάτων έχουμε το φαινόμενο της ρόφησης. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρόφησης: προσρόφηση και απορρόφηση [2].

Προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη ουσία στο νερό ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητή). (Σχήμα 3)



Σχήμα 3 : Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας προσρόφησης

Απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη ουσία στο νερό ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή (Σχήμα 4).



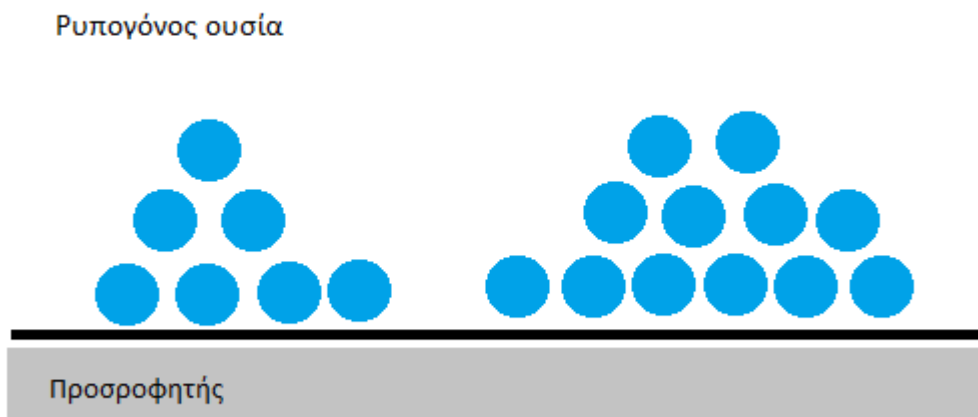
Σχήμα4 : Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας απορρόφησης.

Διακρίνουμε τρεις κατηγορίες προσρόφησης:

- α. Φυσική προσρόφηση (physical adsorption)
- β. Χημική προσρόφηση (chemical adsorption)
- γ. Εναλλαγή ιόντων (ion exchange)

1.4.1 Φυσική ρόφηση

Η αλληλεπίδραση των αδύνατων ελκτικών δυνάμεων vanderWaals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή του προσροφητικού υλικού έχουν σαν αποτέλεσμα τη φυσική προσρόφηση. Χαρακτηριστικό της φυσικής προσρόφησης είναι ότι οι προσροφώμενοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθεροι πάνω στη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Επίσης είναι δυνατόν να σχηματιστούν πολλαπλές στρώσεις ρύπων πάνω στην επιφάνεια των στερεών. Στη φυσική προσρόφηση έχουμε πολλές στρώσεις όπου επικάθονται η μία πάνω στην άλλη και γι' αυτό η φυσική προσρόφηση θεωρείται πολυστρωματική. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη και πλήρως αναστρέψιμη διεργασία. Δηλαδή, οι προσροφημένοι ρύποι επιστέφουν από τη στερεά φάση ξανά στη υδατική φάση όταν η συγκέντρωσή τους στο νερό ελαττωθεί. Όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και το προσροφητικό υλικό θεωρείται εξαντλημένο, δεν έχει πλέον ικανότητα προσρόφησης άλλων ρύπων (Σχήμα 5).



Σχήμα : 5 . Φυσική προσρόφηση με σχηματισμό πολλαπλών στρώσεων πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή

1.4.2 Χημική ρόφηση

Αντίθετα από τη φυσική προσρόφηση, η χημική οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία χημικών δεσμών. Δηλαδή η χημική προσρόφηση είναι εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφόμενοι ρύποι δεν μετακινούνται πάνω στη επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Η χημική προσρόφηση δεν είναι αναστρέψιμη παρά μόνο με χημικές διεργασίες(Σχήμα 6).



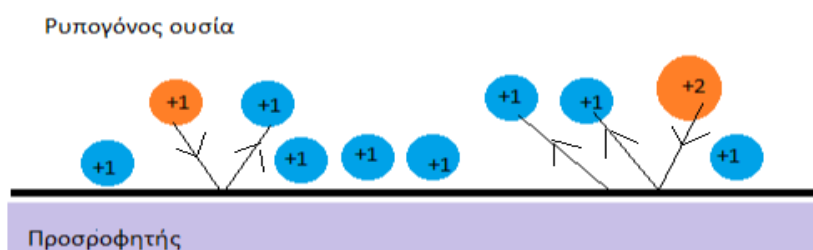
Σχήμα 6: Χημική προσρόφηση με σχηματισμό μόνο μιας στρώσης ρύπων

1.4.3 Εναλλαγή ιόντων

Όταν ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητικού με ίδιο συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος έχουμε τον τρίτο τρόπο προσρόφησης που είναι η εναλλαγή ιόντων (Σχήμα 7). Η ανταλλαγή αυτή που γίνεται μεταξύ των ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Τα πολυσθενή ιόντα λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρικού τους φορτίου έλκονται περισσότερο από τα μονοσθενή. Έτσι γίνεται αντικατάσταση των ιόντων που είναι προσροφημένα σε επιφάνειες στερεών με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις με άλλα ιόντα τα οποία αναπτύσσουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις. Ο μηχανισμός φυσικής προσρόφησης είναι διαφορετικός από το μηχανισμό εναλλαγής ιόντων στο ότι κατά τη φυσική προσρόφηση ελαττώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών επειδή γίνεται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα που βρίσκονται στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών.

Η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων C^* η οποία υπολογίζεται σε μονάδες $[M/M\acute{\alpha}\zeta\alpha\upsilon\sigma\iota\acute{\alpha}\varsigma\ \pi\rho\omicron\varsigma\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ \pi\rho\omicron\varsigma\rho\omicron\phi\eta\tau\acute{\eta}]$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση στη θέση ισορροπίας C_{eq} η οποία υπολογίζεται σε μονάδες $[M/L^3]$.

Η συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του ρύπου στην υδατική φάση στην κατάσταση ισορροπίας (C_{eq}) και της συγκέντρωσης των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων (C_{eq}^*) ονομάζεται ισόθερμος προσρόφησης και αναφέρεται σε υδατικά διαλύματα τα οποία βρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία και σε χημική ισορροπία [2].



Σχήμα 7: Εναλλαγή ιόντων όπου ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου

1.5 Ισόθερμες προσρόφησης

1.5.1 Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης

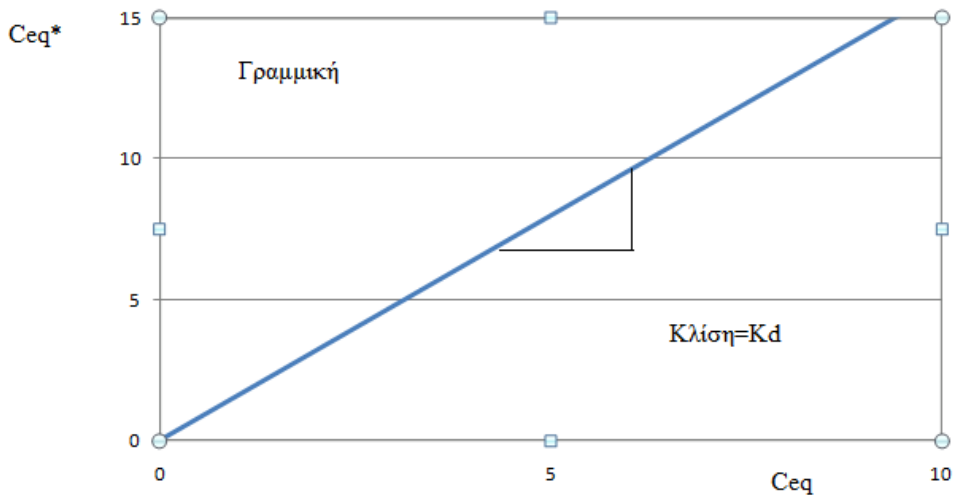
Η γραμμική ισόθερμος προσρόφησης δίνεται από τη σχέση:

$$C_{eq}^* = K_d C_{eq}$$

$$\left[\frac{\text{Μουσίας}}{\text{Μστερεών}} \right] = \left[\frac{L^3 \text{ ρευστού}}{\text{Μστερεών}} \right] \left[\frac{\text{Μουσίας}}{L^3 \text{ ρευστού}} \right]$$

όπου K_d είναι ο συντελεστής κατανομής μάζας ο οποίος μετράται σε μονάδες $\left[\frac{L^3 \text{ ρευστού}}{\text{Μστερεών}} \right]$.

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται ότι η γραφική παράσταση του C_{eq}^* συναρτήσει του C_{eq} δίνει ευθεία γραμμή. Η κλίση της ευθείας δίνει το συντελεστή K_d



Σχήμα 8: Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης με $K_d = 1,6 L/g$

1.5.2 Ισόθερμος προσρόφησης τύπου Freundlich

Η ισόθερμος προσρόφησης τύπου Freundlich είναι μια μη-γραμμική σχέση μεταξύ C_{eq} και C_{eq}^* η οποία εκφράζεται ως εξής:

$$C_{eq}^* = K_f C_{eq}^m$$

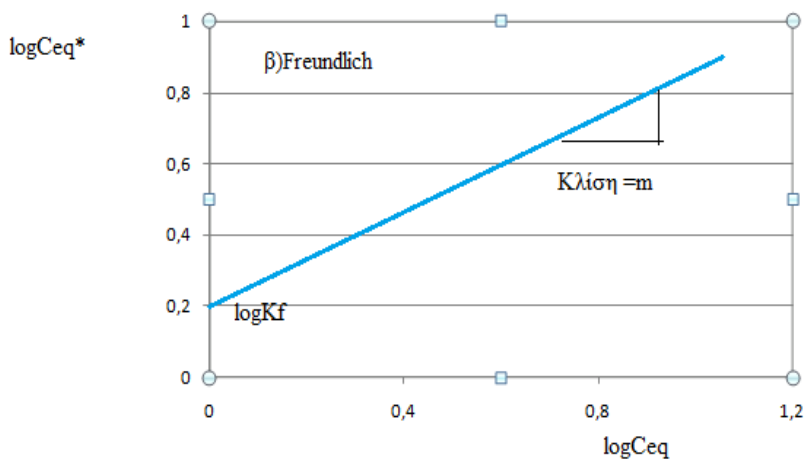
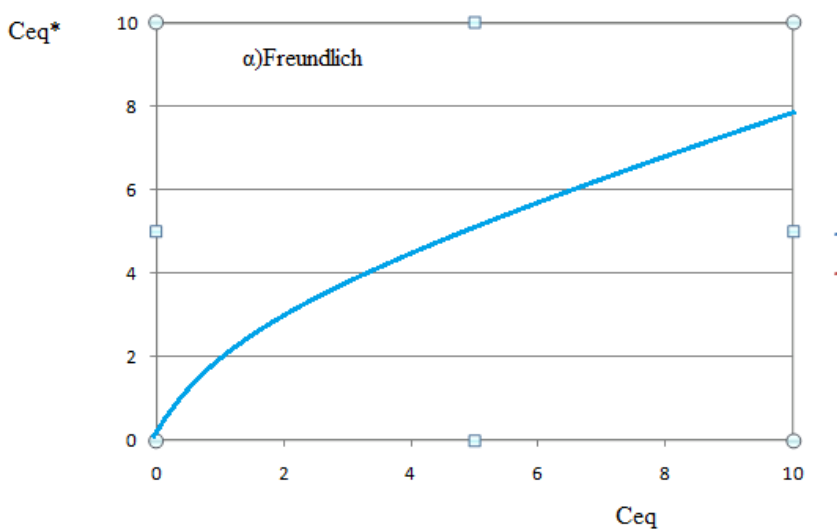
$$\left[\frac{\text{Μουσίας}}{\text{Μστερεών}} \right] = \left[\frac{(L^3 \text{ ρευστού})^m}{\text{Μστερεών} (\text{Μουσίας})^{m-1}} \right] \left[\left(\frac{\text{Μουσίας}}{L^3 \text{ ρευστού}} \right)^m \right]$$

όπου K_f είναι μια σταθερά και m είναι ο εκθέτης της σχέσης της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich, η οποία είναι μια πολυστρωματική προσρόφηση.

Στο Σχήμα 9α παρατηρούμε τη γραφική παράσταση της μη-γραμμικής σχέσης μεταξύ C_{eq}^* και C_{eq} . Παίρνοντας τους λογάριθμους της παραπάνω σχέσης προκύπτει:

$$\log C_{eq}^* = \log K_f + m \log C_{eq}$$

Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης δίνει ευθεία γραμμή (Σχήμα 9β).



Σχήμα 9: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Freundlich με $K_d=1,6(L/g)^m$ και $m=0.7$

1.5.3 Ισόθερμος προσρόφησης τύπου Langmuir

Η ισόθερμος προσρόφησης τύπου Langmuir είναι μια μη-γραμμική σχέση μεταξύ C_{eq}^* και C_{eq} η οποία εκφράζει την περίπτωση προσρόφησης όπου μόνο ένα στρώμα μορίων μπορούν να δημιουργηθούν στα στερεά:

$$C_{eq}^* = \frac{Q^0 a_1 C_{eq}}{1 + a_1 C_{eq}}$$

-1

$$\left[\frac{\text{Μουσίας}}{\text{Μστερεών}} \right] = \left[\frac{\text{Μουσίας}}{\text{Μστερεών}} \frac{L^3 \text{ ρευστού}}{\text{Μουσίας}} \frac{\text{Μουσίας}}{L^3 \text{ ρευστού}} \right] \left[\frac{L^3 \text{ ρευστού}}{\text{Μουσίας}} \frac{\text{Μουσίας}}{L^3 \text{ ρευστού}} \right]$$

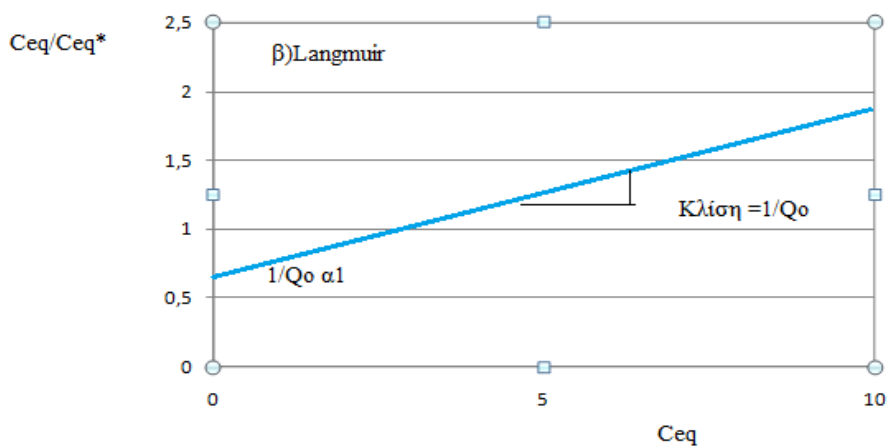
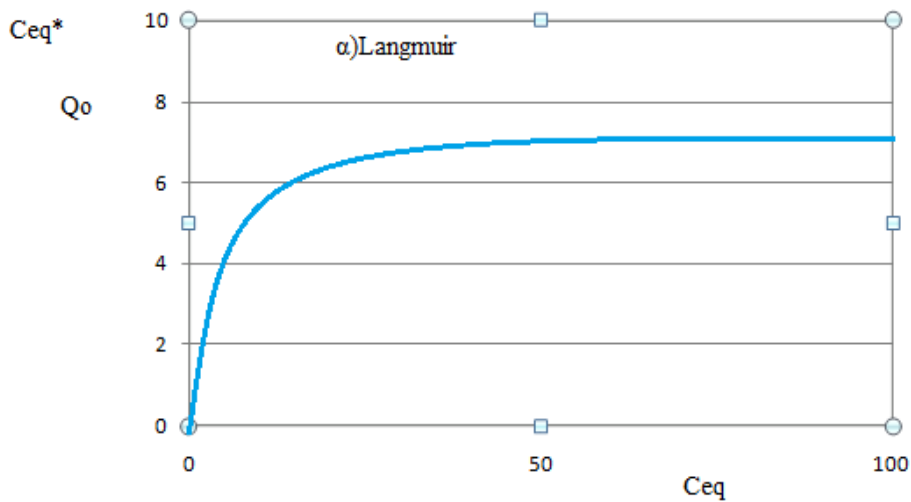
όπου Q^0 είναι η μέγιστη δυνατή ποσότητα της προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη και έχει μονάδες $\left[\frac{\text{Μουσίας}}{\text{Μστερεών}} \right]$ και a_1 είναι μια σταθερά η οποία

σχετίζεται με την ενθαλπία προσρόφησης και έχει μονάδες $\left[\frac{L^3}{\text{Μουσίας}} \right]$.

Στο Σχήμα 10α παρατηρούμε τη γραφική παράσταση της μη-γραμμικής σχέσης μεταξύ C_{eq}^* και C_{eq} . Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir μετατρέπεται στην παρακάτω μορφή:

$$\frac{C_{eq}}{C_{eq}^*} = \frac{1}{Q^0 a_1} + \frac{C_{eq}}{Q^0}$$

Στο Σχήμα 10β βλέπουμε τη γραφική παράσταση του $\frac{C_{eq}}{C_{eq}^*}$ συναρτήσει του C_{eq} η οποία είναι ευθεία γραμμή.



Σχήμα 10: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^0 = 8 \text{ mg/g}$ και $\alpha_1 = 0,2 \text{ L/mg}$

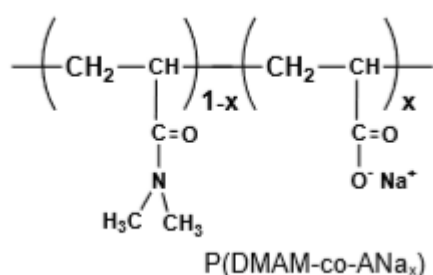
1.6 Υδροπηκτώματα

Τα τελευταία χρόνια, καθώς η περιβαλλοντική ρύπανση γίνεται πιο ανησυχητική, μεγάλο μέρος της εντυπωσιακής ανάπτυξης νέων υλικών υψηλής τεχνολογίας έχει γίνει από υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα καθαρισμού των υδάτων. Η δημιουργία νέων προσροφητικών ουσιών για την απομάκρυνση τόσο ανόργανων όσο και ιόντων μετάλλων από τα υδατικά συστήματα και τα λύματα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον

λόγω της τοξικότητάς τους και στην περίπτωση των μετάλλων της μη αποικοδομήσιμης φύσης τους. Έτσι, συντέθηκαν διαφορετικοί τύποι υλικών για το σκοπό αυτό, όπως δενδριτικά πολυμερή, μεσοπορώδη οξείδια, οργανικά τροποποιημένα πυριτικά, νανοςύνθετα και οργανικά υδροπηκτώματα. Τα οργανικά υδροπηκτώματα είναι τρισδιάστατα, υδρόφιλα, πολυμερικά δίκτυα που διογκώνονται με προσρόφηση ύδατος και μπορούν να αυξήσουν το μέγεθός τους περισσότερο από εκατό φορές. Τα δίκτυα αποτελούνται από ομοπολυμερή ή συμπολυμερή και είναι αδιάλυτα λόγω της παρουσίας χημικών ή φυσικών διασυνδέσεων. Όταν τα υδροπηκτώματα έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα, μπορούν αποτελεσματικά να προσροφούν και να συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες, ανάλογα με τη φύση των μονομερών μονάδων που περιλαμβάνονται στο υδροπήκτωμα. [7,8]

Στην παρούσα εργασία τα ανιοντικά υδροπηκτώματα που μελετήθηκαν φέρουν αρνητικά φορτισμένες -COO^- ομάδες. Αυτά βασίζονται σε ακρυλικό νάτριο (ANa), είτε ομοπολυμερισμένο (πολυακρυλικό νάτριο, PANa) είτε συμπολυμερισμένο (P (DMAM-co-ANa_x)) με N, N διμεθυλακρυλαμίδιο (DMAM). Η μοριακή περιεκτικότητα των μονάδων ANa (που εκφράζει τη μοριακή φορτισμένη περιεκτικότητα του υδροπηκτώματος παίρνει τιμές από 0 (μη ιονικό πολυ (N, N-διμεθυλακρυλαμίδιο), PDMAM, υδροπήκτωμα) μέχρι 1 (πλήρως φορτισμένο πολυ (ακρυλικό νάτριο)). Τα υδροπηκτώματα αυτά μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα για την απομάκρυνση των θετικά φορτισμένων ιόντων (κατιόντων) αμμωνίου NH_4^+ [7].

Η χημική δομή των ανιοντικών αυτών υδροπηκτωμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 11.

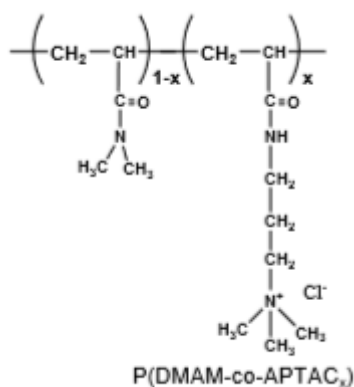


Σχήμα 11: Χημική δομή των υδροπηκτωμάτων P (DMAM-co-ANa_x)

Επίσης μελετήθηκαν τακατιοντικά υδροπηκτώματα P (DMAM-co-APTAC_x) που περιείχαν κατιοντικές μονάδες χλωριούχου 3-ακρυλαμιδοπροπυλ-τριμεθυλαμμωνίου (APTAC) και μη ιοντικές μονάδες DMAM.

Τα υδροπηκτώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων (ανιόντων) NO_3^- [8]

Η χημική δομή των κατιοντικών αυτών υδροπηκτωμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 12.



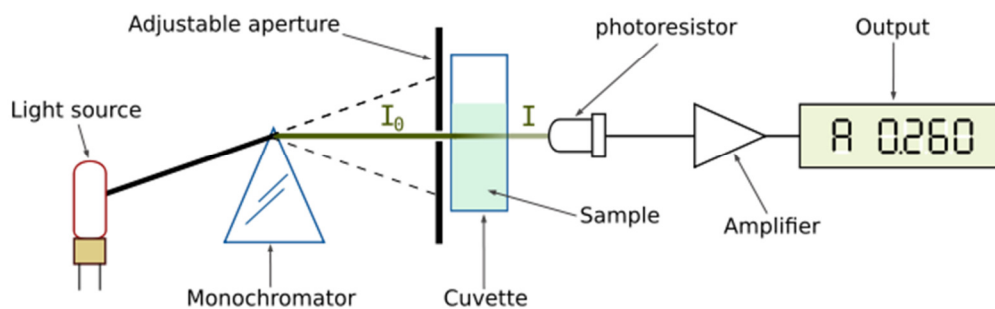
Σχήμα 12: Χημική δομή των υδροπηκτωμάτων P (DMAM-co-APTAC_x)

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Φασματοφωτομετρία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού

Το φασματοφωτόμετρο απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (Σχήμα 13) είναι όργανο με το οποίο μετράμε την ένταση μιας επιλεγμένης συχνότητας ακτινοβολίας. Χρησιμοποιείται κυρίως στην Αναλυτική Χημεία αλλά και σε άλλες θετικές επιστήμες (Αστρονομία, Φυσική, Επιστήμη υλικών, κλπ).

Αποτελείται από τρία μέρη. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτομέτρου, περιέχει την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος (συχνότητα) από τα υπόλοιπα μήκη κύματος που παράγει η πηγή παρέχοντας έτσι στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Στο τρίτο τμήμα τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά "περνά" (δεν απορροφάται) από το δείγμα. [9]



Σχήμα 13: Γραφική απεικόνιση φασματοφωτομέτρου απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-VIS)

Οι μετρήσεις με φασματοφωτομετρία απορρόφησης UV-VIS βρίσκουν εφαρμογή στον ποσοτικό προσδιορισμό μιας μεγάλης ποικιλίας οργανικών και ανόργανων ενώσεων και βασίζονται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή μηκών κύματος 160 έως 780nm.

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης A ή της διαπερατότητας T , διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες (χαλαζία) οπτικής διαδρομής μήκους b cm. Η συγκέντρωση c ενός διαλύματος που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση με τον τρόπο που παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c$$

Μαθηματική εξίσωση του νόμου Lambert-Beer

A : η απορρόφηση $\log P_0/P$

T : η διαπερατότητα P_0/P

P_0 : η ισχύς της ακτινοβολίας πριν τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει το δείγμα

P : η ισχύς της ακτινοβολίας μετά τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει το δείγμα

ϵ : ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του υπό μελέτη δείγματος

b : το μήκος της οπτικής διαδρομής (πάχος κυψελίδας)

C : η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά.

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer όταν μια δέσμη παράλληλης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με ισχύ P_0 πέφτει κάθετα σε μία επιφάνεια μετά από διαδρομή μήκους b μέσα στο υλικό που περιέχει τα απορροφούνται άτομα ή μόρια έχει σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση εξαιτίας της μείωσης της τιμής της ισχύος στην τιμή P .

Μπορούμε να εφαρμόσουμε τον συγκεκριμένο νόμο σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα σώματα αλλά δεν πρέπει να υπάρχει καμιά αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων σωμάτων του υλικού.

Η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$A_{ολική} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n$$

όπου οι δείκτες 1,2,... n αναφέρονται στα συστατικά του υλικού.[9, 10]

2.2 Ολικό Άζωτο–Total Nitrogen (TN)

2.2.1. Εισαγωγή

Η παρακάτω περιγραφόμενη μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου σε υδατικά δείγματα στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.5 έως 1000 mg/L. Υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να προσδιοριστούν με κατάλληλες αραιώσεις. Η μέθοδος αυτή δεν προσδιορίζει το μοριακό άζωτο (N_2).

2.2.2. Μέθοδος υψηλής θερμοκρασίας με καύση

2.2.2.1 Ορισμοί

TN =TotalNitrogen: Ολικό Άζωτο

Το πεδίο εφαρμογής της δοκιμής είναι φυσικά υδάτινα δείγματα και η περιοχή εργασίας είναι 1-100 mg N/L.

2.2.2.2. Αρχή Προσδιορισμού του Ολικού Αζώτου

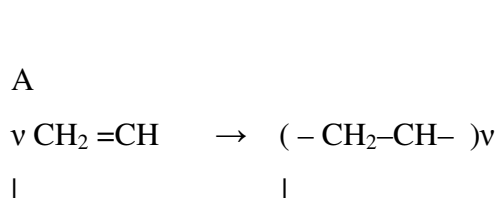
Κατάλληλη μικροποσότητα του δείγματος διοχετεύεται σε ένα θάλαμο αντίδρασης υπό θέρμανση παρουσία ενός οξειδωτικού καταλύτη όπως το οξείδιο του κοβαλτίου, τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου ή το χρωμικό άλας του βαρίου. Στην προκειμένη περίπτωση ο οξειδωτικός καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι λευκόχρυσος σε υπόστρωμα αλουμίνιας. Το νερό εξατμίζεται και το χημικά διασυνδεδεμένο άζωτο οξειδώνεται σε NO . Το NO από την οξείδωση του οργανικού και του ανόργανου αζώτου μεταφέρεται μέσω ρεύματος αερίου (υπερκάθαρος αέρας) σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως,

το φέρον αέριο φέρει σε επαφή το παραγόμενο NO με όζον (O₃) με αποτέλεσμα την παραγωγή μετασταθούς διοξειδίου του αζώτου (NO₂^{*}). Καθώς το NO₂^{*} αποδιεγείρεται εκπέμπει φως το οποίο καταγράφεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Το παραγόμενο σήμα εκπομπής φωτός αποτελεί μέτρο του ολικά χημικά διασυνδεδεμένου αζώτου στο δείγμα [11].

2.3 Πολυμερισμός

Πολυμερισμός είναι η διαδικασία συνένωσης μικρών μορίων, που χαρακτηρίζονται σαν μονομερή και η δημιουργία ενός μεγαλύτερου μορίου που ονομάζεται πολυμερές [5,12].

Η γενική αντίδραση του πολυμερισμού μιας ένωσης με τύπο CH₂=CH είναι:



AA

Τον πολυμερισμό αυτόν τον ονομάζουμε πολυμερισμό προσθήκης. Σ' αυτή την κατηγορία των πολυμερών ανήκουν το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρόλιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο.[11] Η σύσταση των πολυμερών προσθήκης είναι ίδια με τη σύσταση των μονομερών και το μοριακό βάρος τους πολλαπλάσιο του μοριακού βάρους των μονομερών.

Τα πολυμερή προσθήκης χαρακτηρίζονται σαν ομοπολυμερή γιατί τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων: -A-A-A-A-A-A-

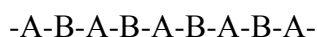
Συμπολυμερισμός είναι η συνένωση που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς. [5]

Κατά τον συμπολυμερισμό αν τα μονομερή είναι δύο A και B ανάλογα με τις θέσεις τους στη δομή του τελικού συμπολυμερούς διακρίνουμε τα εξής προϊόντα:

- Τυχαίο συμπολυμερές :Η διάταξη των μονομερών είναι τυχαία.



- Εναλλασσόμενο συμπολυμερές :Τα δύο μονομερή εναλλάσσονται κανονικά μεταξύ τους.



- Αδρομερές συμπολυμερές :Το μόριο αποτελείται από ομοπολυμερή τμήματα.



- Ετερογενοποιημένοσυμπολυμερές : Στο μόριο υπάρχει ένας ομοπολυμερήσκορμός στον οποίο συνδέονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους.

Κατά τον πολυμερισμό γίνονται αντιδράσεις συμπύκνωσης ή αντιδράσεις προσθήκης με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός να διακρίνεται σε σταδιακό και αλυσιδωτό .

Στον σταδιακό πολυμερισμό έχουμε αντιδράσεις συμπύκνωσης οι οποίες προχωρούν παράλληλα ενώ στον αλυσιδωτό έχουμε γρήγορες ,διαδοχικές αντιδράσεις προσθήκης.

Στον ριζικό πολυμερισμό , ο πολυμερισμός γίνεται με ελεύθερες ρίζες $R\cdot$, μόρια τα οποία έχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο .Το ένα από τα δύο μονομερή μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα με τη βοήθεια ενός εκκινητή. Σαν εκκινητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικά υπεροξειδία οξέων ή κετονών και οι αζο-εκκινητές.

Οι τρόποι του ριζικού πολυμερισμού είναι οι ακόλουθοι:

- Μαζικός πολυμερισμός : Στον πολυμερισμό αυτόν αρχικά έχουμε μόνο τον εκκινητή και το μονομερές.
- Πολυμερισμός σε διάλυμα : Εδώ αρχικά έχουμε τον καταλύτη, το διαλύτη και το μονομερές.
- Πολυμερισμός αιωρήματος : Στα αρχικά αντιδρώντα έχουμε νερό, το μονομερές που είναι αδιάλυτο στο νερό και τον εκκινητή που είναι διαλυμένος στο μονομερές.
- Πολυμερισμός γαλακτώματος :Αυτός ο πολυμερισμός ξεκινάει όπως και ο πολυμερισμός αιωρήματος με την προσθήκη όμως ενός γαλακτωματοποιητή, ο οποίος βοηθάει ώστε να σχηματίζεται το πολυμερές σε μικρότερα σωματίδια [13].

3. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

3.1 Υβριδικά υδροπηκτώματα για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά συστήματα

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων η χιτοζάνη χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση υδροπηκτωμάτων σε ένα ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών μεταξύ των οποίων και η επεξεργασία λυμάτων. Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένα μεγάλο φάσμα διαφορετικών τύπων υδροπηκτωμάτων βάσει την χιτοζάνη, τα οποία τροποποιήθηκαν φυσικά και χημικά μέσω διασύνδεσης, εμβολιασμού, εμποτισμού, ενσωμάτωσης σκληρυντικών για τη βελτίωση της προσρόφησης και των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα υδροπηκτώματα με βάση τη χιτοζάνη απέκτησαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα της επεξεργασίας λυμάτων λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή προσροφητική ικανότητα, η υψηλή ταχύτητα κινητικής και η δυνατότητα αναγέννησης που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή τους [14].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν υβριδικά υδροπηκτώματα που προκύπτουν με ανάμιξη καρβοξυμεθυλοχιτοζάνης (CMCts), καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) με σουλφονικόστυρόλιο νατρίου (SSS) τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική προσρόφηση ιόντων αργύρου (Ag) [15]. Τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν ότι ακολουθείται η ισόθερμος Langmuir με μέγιστη ικανότητα προσρόφησης $451,74 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Διάφοροι παράγοντες όπως η υβριδική σύνθεση του υδροπηκτώματος, η τιμή pH στην οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση, η μάζα του προσροφητικού υλικού, η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση του μελετούμενου ρύπου και ο χρόνος επαφής καθορίζουν την προσροφητική ικανότητα.

Μία άλλη κατηγορία υβριδικών χημικών υδροπηκτωμάτων αποτελούν τα υδροπηκτώματα πολυακρυλαμίδιου με νανοκυτταρίνη [16]. Τα υδροπηκτώματα αυτά παρουσιάζουν ικανοποιητική διαφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή και σημαντική ικανότητα προσρόφησης καθιστώντάς τα υψηλά υποσχόμενα υλικά για πιθανές εφαρμογές τους στην επεξεργασία λυμάτων.

Οι κάψουλες πολυακρυλικού οξέος / πολυαιθεροσουλφόνης παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων που φτάνει τα 12 meqg^{-1} και υψηλή ικανότητα προσρόφησης οργανικών χρωστικών όπως το κυανό μεθυλενίου όπου η

προσοφητική ικανότητα υπολογίστηκε σε 980 mgg^{-1} [17]. Προκαταρκτικές μελέτες έδειξαν επίσης ότι τα συγκεκριμένα υδροπηκτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των περιβαλλοντικών τοξινών. Σημαντικό πλεονέκτημα των συγκεκριμένων υλικών αποτελεί επίσης το γεγονός ότι μπορούν ταυτόχρονα να απομακρυνθούν με υψηλή απόδοση το κατιονικές όσο και ανιονικές οργανικές ουσίες.

Πρόσφατες εργασίες αναφέρουν επίσης την βελτιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητας χημικών υδροπηκτωμάτων με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων nanodots ημιαγωγών, όπως το θειούχο κάδμιο [18].

Τέλος στην κατηγορία αυτών των υλικών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν υδροπηκτώματα αποκρινόμενα στο pH του περιβάλλοντος [19], καθώς μπορούν σε πολλές περιπτώσεις να προσροφούν επιλεκτικά σε διαφορετικές τιμές pH είτε τους ανιοντικούς είτε τους κατιοντικούς ρύπους.

3.2 Προσοφητικά βιοπολυμερή για την επεξεργασία του νερού και των λυμάτων

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμοζόμενες τεχνικές για την απομάκρυνση των ιόντων μετάλλων από το νερό και τα λύματα είναι η προσρόφηση και η ιδιαίτερα τεχνική της βιοαπορρόφησης. Η προσρόφηση των μετάλλων γίνεται σε φυσικά υλικά όπως ζεόλιθοι και άργιλοι αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και τροποποιημένα φυσικά υλικά επειδή διαθέτουν την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Επιπλέον, για βιομηχανικές εφαρμογές, η χρήση βιοπολυμερών και υδροπηκτωμάτων προτείνεται καθώς είναι ευρέως διαθέσιμη και περιβαλλοντικά ασφαλής.

Στην σύγχρονη βιβλιογραφία καταγράφονται όλο και περισσότερο προσροφητικά πολυμερικά υλικά βασισμένα σε φυσικά προϊόντα προερχόμενα από τα γεωργικά απόβλητα, όπως η πηκτίνη από τη φλούδα των φρούτων [20]. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ισχυρή προσροφητική ικανότητα για οργανικές χρωστικές όπως το μπλε του μεθυλενίου. Τα τροποποιημένα προσροφητικά βιοπολυμερή με βάση πολυσακχαρίτες (που προέρχονται από χιτίνη, χιτοζάνη και άμυλο) έχουν προταθεί ως νέα υλικά για την απομάκρυνση των ιόντων Cu^{2+} από τα λύματα. Γενικά η προσρόφηση σε φυσικούς προσροφητές βρίσκει μία συνεχώς αυξανόμενη εφαρμογή στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, φαινολών, χρωμάτων και άλλων οργανικών ρύπων από τα λύματα, λόγω της απλότητας, της οικονομικής απόδοσης και της υψηλής ικανότητας απομάκρυνσης τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ρύπων [21]. Τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναζητήσεων δείχνουν ότι πολλά γεωργικά υποπροϊόντα, καθώς και

απορρίμματα από τη βιομηχανία τροφίμων και ξύλου, τα οποία έχουν χαμηλή ή σχεδόν καμία οικονομική αξία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά για την προσρόφηση ρύπων από υδατικά συστήματα [22]. Γίνεται επιπλέον φανερό ότι η χρήση φυσικών προσροφητικών ουσιών είναι μία από τις πιθανές εναλλακτικές λύσεις στις υπάρχουσες τεχνολογίες για την αποτελεσματική απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων τοξικών ιόντων από υδατικά διαλύματα και απόβλητα. Τα γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα, έχουν υποβληθεί σε δοκιμές τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω της καλής τους προσρόφησης, της διαθεσιμότητας σε μεγάλες ποσότητες, των προσιτών τιμών και των δυνατοτήτων εφαρμογής στον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα αυτών των υλικών είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των λυμάτων ως ‘οικολογικοί προσροφητές’. Επίσης, το πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν καθώς μπορούν να αναγεννηθούν με εύκολη εκρόφηση.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ»

4.1 Εισαγωγικά

Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα θετικά και αρνητικά φορτισμένων χημικών υδροπηκτώματων για τα κατιόντα NH_4^+ και NO_3^- . Η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε σε σχέση με τη μάζα του προσροφητικού υλικού, το χρόνο και με το pH. Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπα διαλύματα των παραπάνω ιόντων τα οποία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από NH_4Cl και KNO_3 αντίστοιχα.

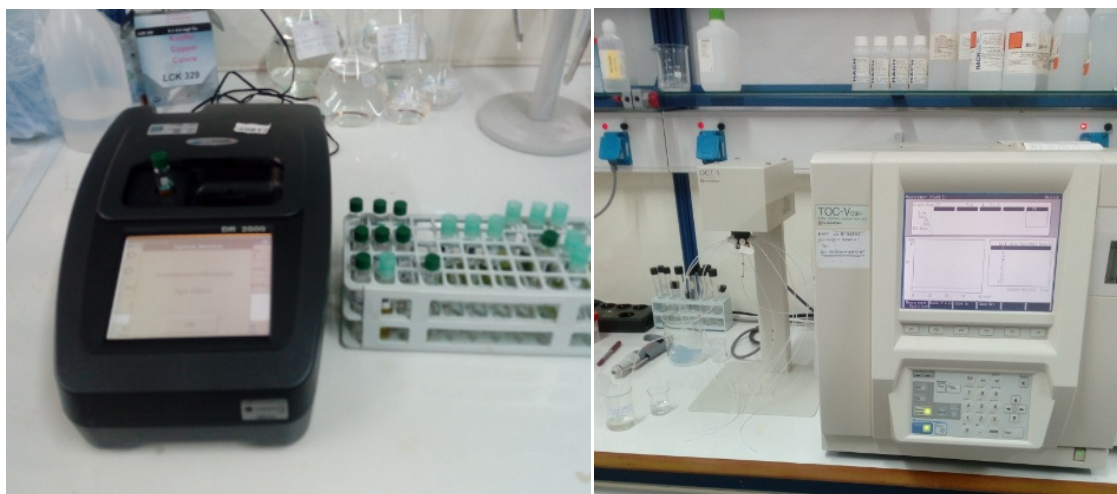


Εικόνα 2: Χημικά υδροπηκτωμάτων σε ποτήρια ζέσεως με κωδικούς στον φούρνο συντήρησης ώστε να διατηρούνται ξηρά

4.2 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων από πρότυπα διαλύματα

Παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο πρότυπα διαλύματα NH_4Cl . Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων NH_4^+ από τα αρνητικά φορτισμένα υδροπηκτώματα $\text{P}(\text{DMAM-co-ANa}_x)$. Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα τεσσάρων διαφορετικών υδροπηκτωμάτων με σταθερή συγκέντρωση προσροφητικού υλικού (0,2g/20mL διαλύματος). Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (HACH LANGEDR2800) όπου

μετρήθηκε η συγκέντρωση $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (mg/L) και συσκευή μέτρησης TOC-TN (Shimadzu, TOC-VCHcoupledwithTNunit) όπου μετρήθηκε η συγκέντρωση ολικού N. Τα τέσσερα υδροπηκτώματα διέφεραν μεταξύ τους στο περιεχόμενο αρνητικό φορτίο.



Εικόνα 3: Φασματοφωτόμετρο απορρόφησης υπεριώδους-ορατού HACH LANGE και συσκευή TOC-VCH Shimadzu coupled with TN-unit.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και με τις δύο τεχνικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1: Προσρόφηση NH_4^+ από τα υδροπηκτώματα P(DMAM-co-ANa_x).

Υδροπηκτώματα	($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) (mg/L)	TN (mgN/L)
0,2g προσροφητικό υλικό/20mL διαλύματος		
Αρχικό διάλυμα	12,1	34,23
x=0.1	9,4	32,97
x=0.25	1,14	3,776
x=0.5	0,85	3,045
x=1	0,45	4,827

Από τα παραπάνω αποτελέσματα υπολογίστηκε η % απομάκρυνση του μελετώμενου ρύπου για κάθε υδροπηκτώμα (% Removal).

Σαν απομάκρυνση ορίζουμε το ποσοστό % μεταβολής της συγκέντρωσης σε άζωτο N μεταξύ του αρχικού διαλύματος C_0 και του τελικού διαλύματος C_e

Δηλαδή:

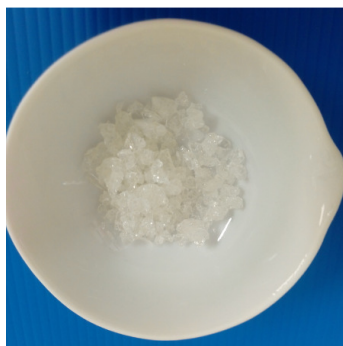
$$R\% = \frac{\text{συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος } C_0 - \text{συγκέντρωση τελικού διαλύματος } C_e}{\text{συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος } C_0} \cdot 100\%$$

Τα αποτελέσματα από τους παραπάνω υπολογισμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ για τα υδροπηκτώματα P(DMAM-co-ANa_x).

Υδροπηκτώματα C= 0,2g/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%) (Φασματοφωτομετρία)	Απομάκρυνση (Removal%) (Μέτρηση Ολικού Αζώτου)
x=0.1	22,31	15,36
x=0.25	90,58	85,89
x=0.5	92,97	88,96
x=1	96,28	91,11

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων και με τις δύο συσκευές μέτρησης προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ παρουσίασε το υδροπηκτώμα με x=1. Για το λόγο αυτό, το συγκεκριμένο υδροπηκτώμα χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που ακολούθησαν για την κινητική μελέτη και τη μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος στην προσροφητική ικανότητα των συγκεκριμένων υλικών .



Εικόνα 4: Το υδροπηκτώμα P(DMAM-co-ANa) που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ (πριν την προσρόφηση)

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο πρότυπα διαλύματα KNO_3 . Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της προσρόφησης των ιόντων NO_3^- από τα θετικά φορτισμένα υδροπηκτώματα P(DMAM-co-APTAC_x). Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα τεσσάρων διαφορετικών υδροπηκτωμάτων με σταθερή συγκέντρωση προσροφητικού υλικού (0,2g/20mL διαλύματος). Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε πάλιφαματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και

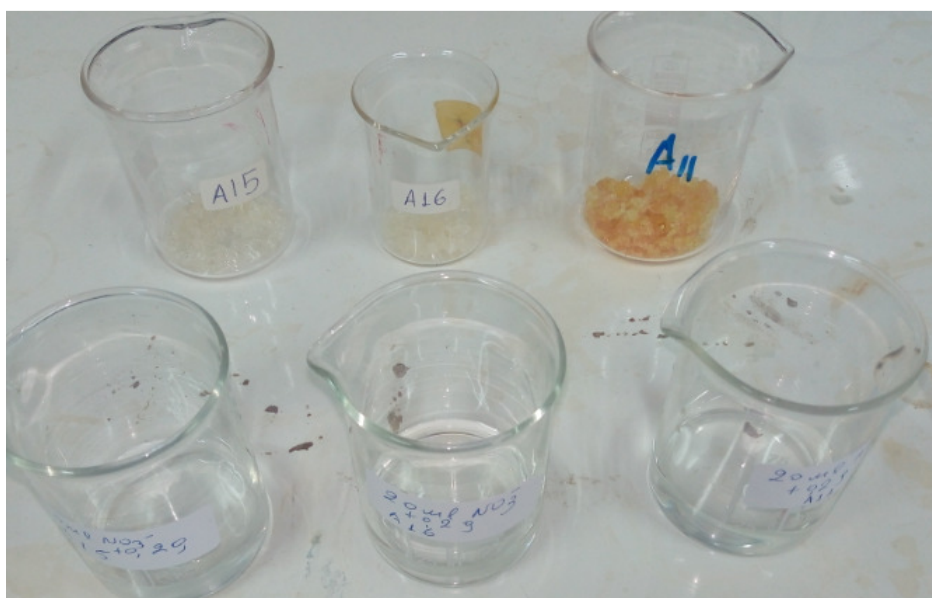
μετρήθηκε και η συγκέντρωση σε ολικό άζωτο TN. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3: Προσρόφησης NO_3^- από τα υδροπηκτώματα P(DMAM-co-APTAC_x).

Υδροπηκτώματα 0,2gπροσροφητικό υλικό/20mLδιαλύματος	(NO_3^- -N) (mg/L)	TN (mgN/L)
Αρχικό διάλυμα	23,05	65,19
x=0.1	17,52	49,49
x=0.25	5,12	20,22
x=0.5	2,65	9,63
x=1	2,37	8,69

Πίνακας 4: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NO_3^- για τα υδροπηκτώματα P(DMAM-co-APTAC_x).

Υδροπηκτώματα C= 0,2g/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%) (Φασματοφωτομετρία)	Απομάκρυνση (Removal%) (Μέτρηση Ολικού Αζώτου)
x=0.1	23,91	24.08
x=0.25	77.82	76.61
x=0.5	88,69	85.22
x=1	89,65	86.66

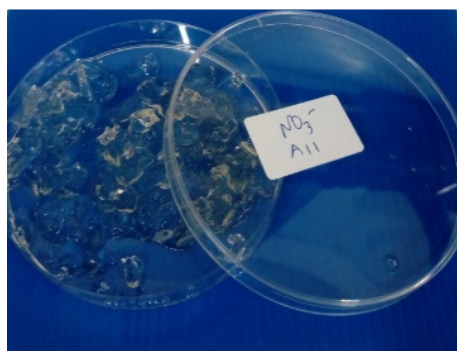


Εικόνα 6: Χημικά υδροπηκτώματα κωδικοποιημένα και τα αντίστοιχα διαλύματά τους που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή μετρήσεων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων και με τις δύο συσκευές μέτρησης προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε νιτρικά ιόντα NO_3^- παρουσίασε το υδροπήκτωμα $\text{mech}=1$. Για το λόγο αυτό, το συγκεκριμένο υδροπήκτωμα χρησιμοποιήθηκε την περαιτέρω μελέτη.



Εικόνα 7: Το υδροπήκτωμα P(DMAM-co-APTACx) που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης νιτρικών ιόντων NO_3^- (πριν την προσρόφηση)

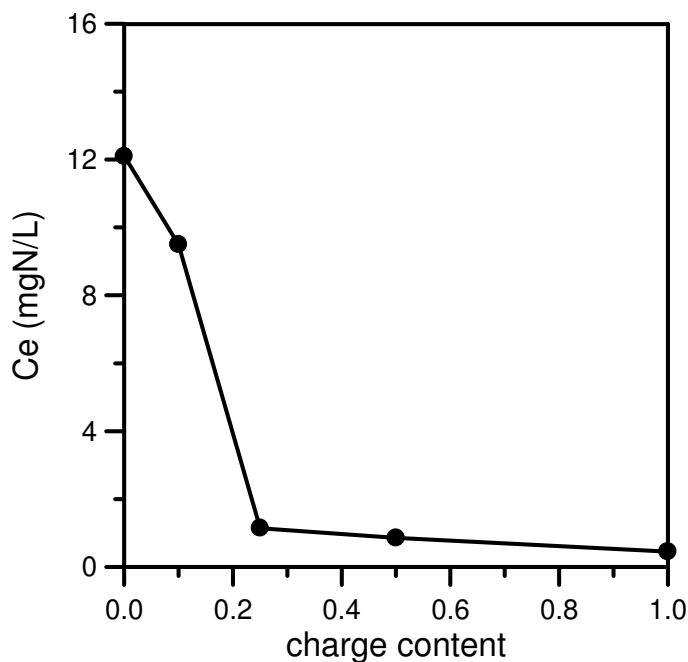


Εικόνα 8: Το υδροπήκτωμα P(DMAM-co-APTACx) που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις προσρόφησης νιτρικών ιόντων NO_3^- (μετά την προσρόφηση)

4.2.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος

Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης του φορτίου των ανιοντικών υδροπηκτωμάτων στην προσροφητική τους ικανότητα έναντι των αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ . Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός της προσρόφησης είναι η ανάπτυξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα περιεχόμενα ανιόντα καρβοξυλίου COO^- των υδροπηκτωμάτων και στα θετικά φορτισμένα ιόντα NH_4^+ . Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των

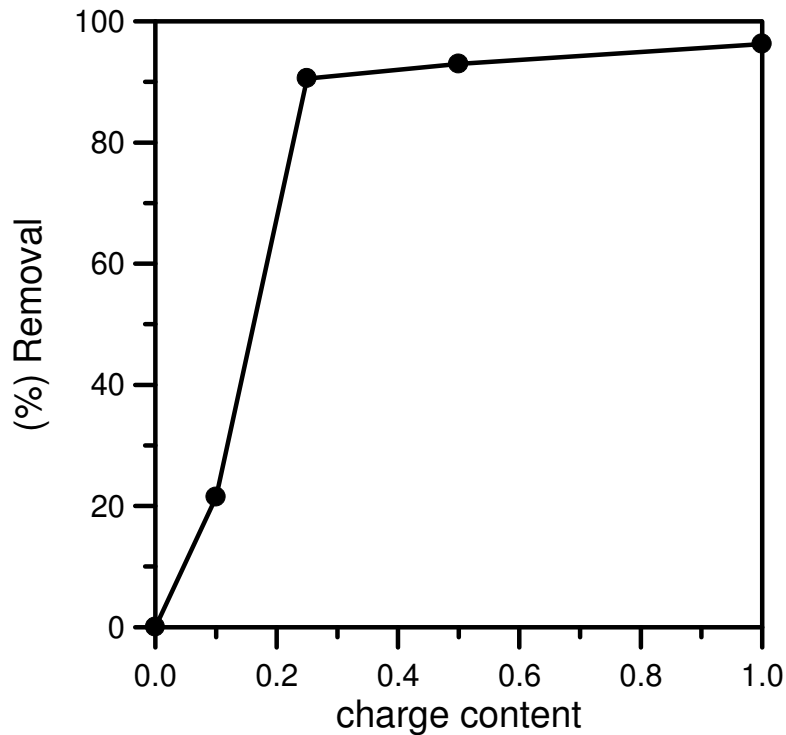
πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα 14: Μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων από τα υδροπηκτώματα σε συνάρτηση με το φορτίο τους

Παρατηρούμε ότι αύξηση του φορτίου δεν συνεπάγεται ανάλογη αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υδροπηκτώματος. Μεγάλη αύξηση της προσρόφησης έχουμε αρχικά όταν αυξάνεται το φορτίο, ενώ στη συνέχεια η προσροφητική ικανότητα ελάχιστα επηρεάζεται από την αύξηση του φορτίου. Στο 25% του φορτίου του υδροπηκτώματος έχουμε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα προσρόφησης.

Στη γραφική απεικόνιση της απομάκρυνσης που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα είναι αρκετά εμφανές ότι μπορούμε να πετύχουμε μέχρι και 90% απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ χρησιμοποιώντας υδροπηκτώματα με όχι μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων COO^- . Αρκεί μικρό φορτίο στο υδροπήκτωμα για να μας δώσει το επιθυμητό αποτέλεσμα.

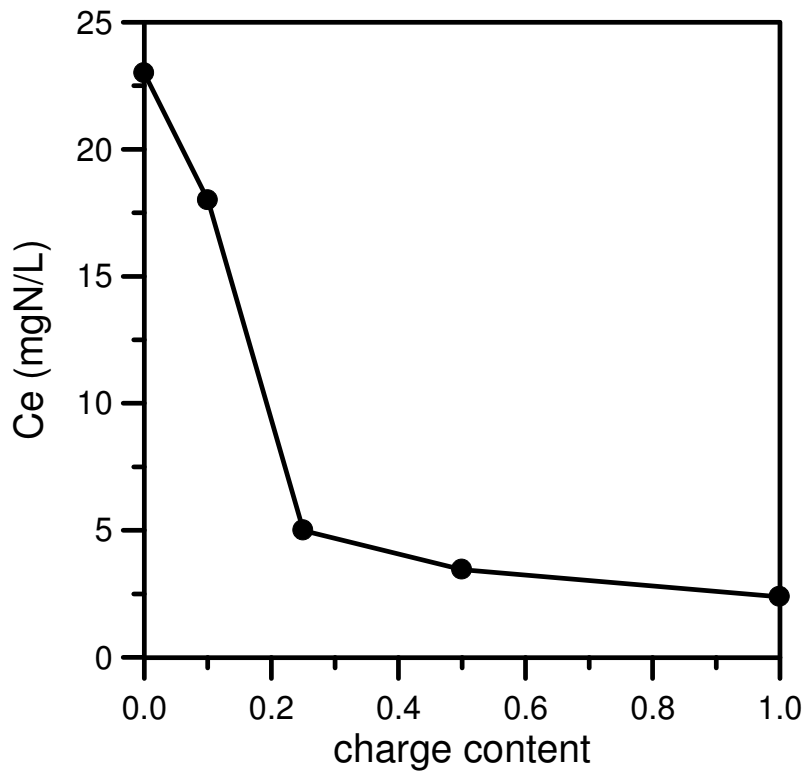


Σχήμα15: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος

4.2.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος

Για τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των νιτρικών ιόντων NO_3^- χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι κατιοντικών υδροπηκτωμάτων με διαφορετικό θετικό φορτίο, διαφορετικό αριθμό ομάδων $(CH_3)_3N^+$. Ανάμεσα στα νιτρικά ιόντα NO_3^- και στο υδροπήκτωμα αναπτύσσονται δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως.

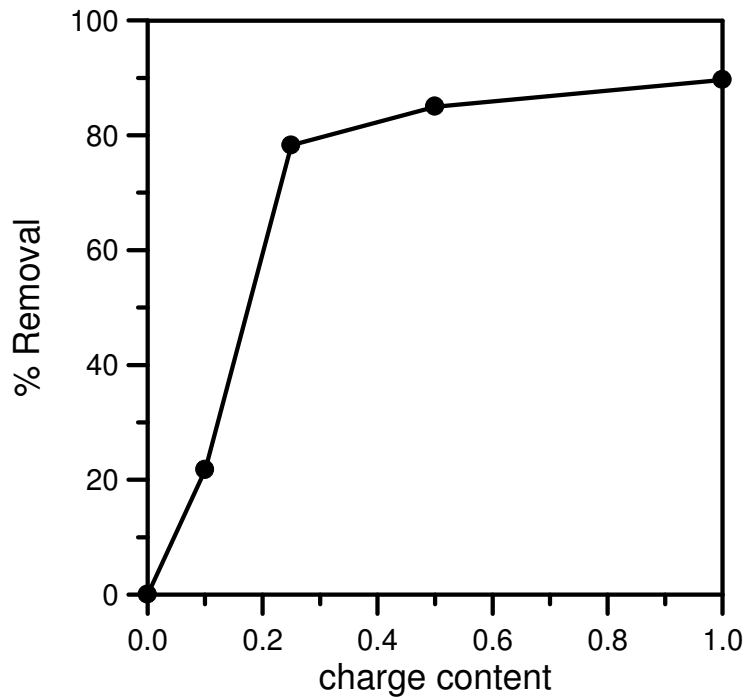
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα16: Μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος

Παρατηρούμε ότι αύξηση του φορτίου δεν συνεπάγεται ανάλογη αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υδροπηκτώματος. Μεγάλη αύξηση της προσρόφησης έχουμε αρχικά όταν αυξάνεται το φορτίο, ενώ στη συνέχεια η προσροφητική ικανότητα ελάχιστα επηρεάζεται από την αύξηση του φορτίου. Στο 50% του φορτίου του υδροπηκτώματος έχουμε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα προσρόφησης.

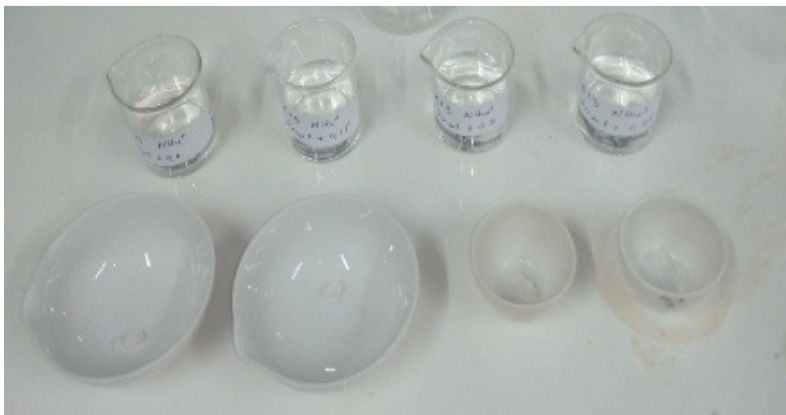
Στη γραφική απεικόνιση της απομάκρυνσης που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα είναι αρκετά εμφανές ότι μπορούμε να πετύχουμε μέχρι 80% με 90% απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων NO_3^- .



Σχήμα17: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το φορτίο του υδροπηκτώματος

4.3 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με τη μάζα του προσροφητικού υλικού

Από το πρότυπο διάλυμα του NH_4Cl που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, σε ποσότητα 20 mL διαλύματος κάθε φορά προστέθηκε διαφορετική ποσότητα προσροφητικού υλικού με $x=1$ και μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού σε σχέση με τη μάζα του. Οι μετρήσεις έγιναν και με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και με συσκευή μέτρησης TN και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.



Εικόνα 9: Παρασκευή διαλυμάτων με διαφορετική ποσότητα προσροφητικού υλικού $P(DMAM-co-ANa)$ για μελέτη προσρόφησης αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ .

Πίνακας 5: Προσρόφηση NH_4^+ από διαφορετικές ποσότητες του υδροπηκτώματος P(DMAM-co-ANa)-Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο HACHLANGEDR2800.

Μάζα (g) υδροπηκτώματος C: m/20mL διαλύματος	Φασματοφωτόμετρο NH_4^+ -N(mg/L)
Πρότυπο διάλυμα	12,1
0,0520	1,7
0,1182	1,35
0,1577	1,10
0,2000	0,78
0,2534	0,62

Πίνακας 6: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ σε σχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος P(DMAM-co-ANa).

Μάζα (g) υδροπηκτώματος C: m/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%)
0,0520	85,95%
0,1182	88,84%
0,1577	90,91%
0,2000	93,55%
0,2534	94,88%

Πίνακας 7: Προσρόφηση NH_4^+ από διαφορετικές ποσότητες του υδροπηκτώματος P(DMAM-co-ANa) –Μέτρηση Ολικού Αζώτου .

Μάζα (g) υδροπηκτώματος C: m/20mL διαλύματος	Συσκευή μέτρησης Ολικού Αζώτου TN(mgN/L)			
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	M.O
0,0520	2,586	2,546		2,566
0,1182	1,901	1,971	1,930	1,916
0,1577	1,678	1,712		1,695
0,2000	0,879	0,733	0,746	0,740
0,2534	0,806	0,456	0,458	0,457

Από το πρότυπο διάλυμα του KNO_3 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, σε ποσότητα 20 mL διαλύματος κάθε φορά προστέθηκε διαφορετική ποσότητα προσροφητικού υλικού P(DMAM-co-APTAC) και μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού σε σχέση με τη μάζα του. Οι μετρήσεις έγιναν και με

φασματοφωτόμετρο απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 8: Προσρόφηση NO_3^- από διαφορετικές ποσότητες του υδροπηκτώματος P(DMAM-co-APTAC).

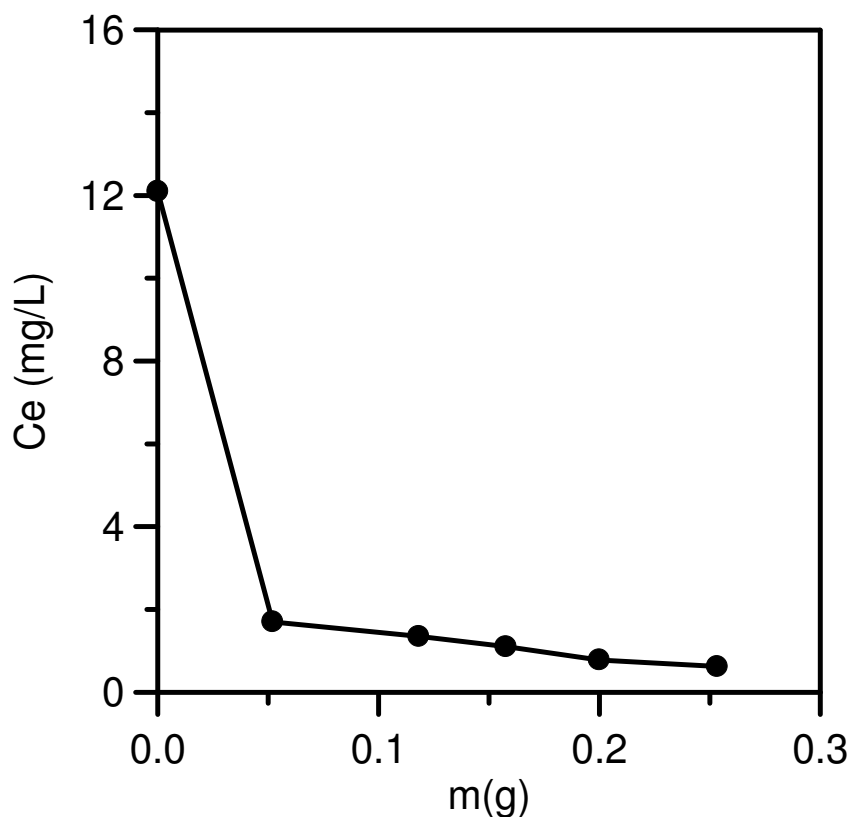
Μάζα (g) υδροπηκτώματος C: m/20mL διαλύματος	Φασματοφωτόμετρο NO_3^- -N(mg/L)
Πρότυπο διάλυμα	23
0,0530	5,24
0,1137	3,16
0,1560	3,06
0,2018	2,30
0,2559	1,89

Πίνακας 9: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NO_3^- σε σχέση με τη μάζα του υδροπηκτώματος P(DMAM-co-APTAC).

Μάζα (g) υδροπηκτώματος C: m/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%)
0,0530	77.22%
0,1137	86.26%
0,1560	86.70%
0,2018	90%
0,2559	91.78%

4.3.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος

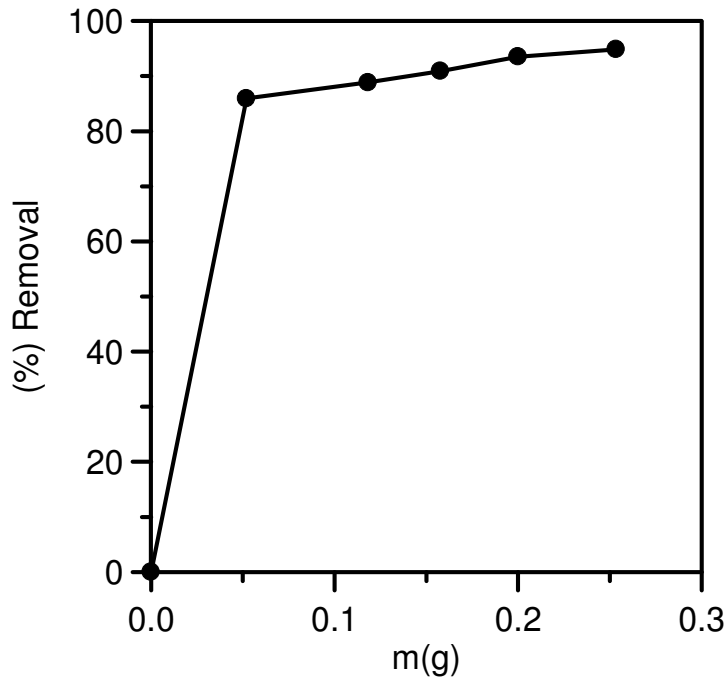
Χρησιμοποιώντας το προσροφητικό υλικό A13, αυτό που παρουσίασε τη μεγαλύτερη προσρόφηση σε αμμωνιακά ιόντα μελετήσαμε την προσροφητική του ικανότητα σε σχέση με τη μάζα του. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 18 που ακολουθεί.



Σχήμα18 : Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακώνίωντων NH_4^+ σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος

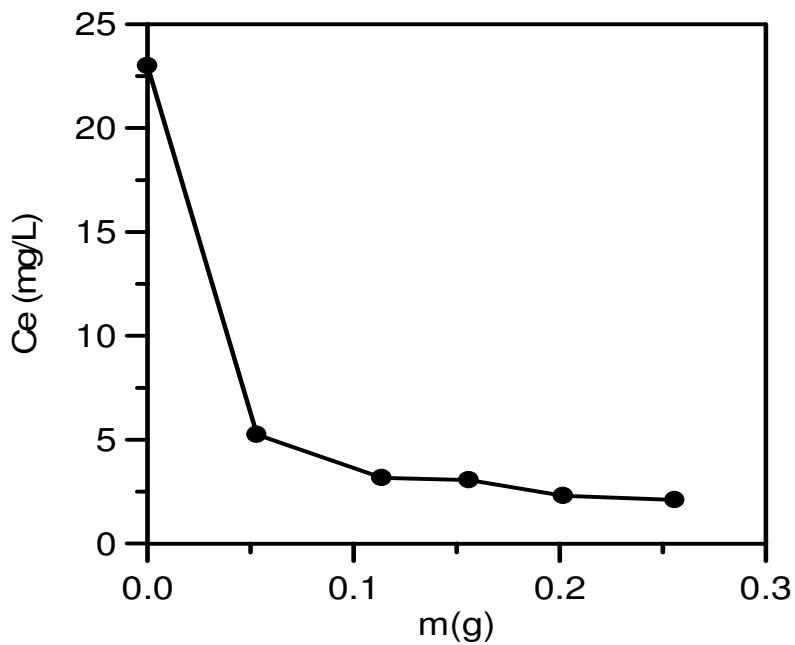
Από το παραπάνω Σχήμα διαπιστώνουμε ότι με πολύ μικρή ποσότητα προσροφητικού (0,05mg-0,1 mg/20mLδιαλύματος) έχουμε μεγάλη προσροφητική ικανότητα, το βέλτιστο αποτέλεσμα.

Στο Σχήμα 19 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος, όπου και στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρούμε ότι μπορούμε να απομακρύνουμε πάνω από το 80% του ρύπου χρησιμοποιώνταςακόμα και πολύ μικρές ποσότητες μάζας προσροφητικού υλικού.



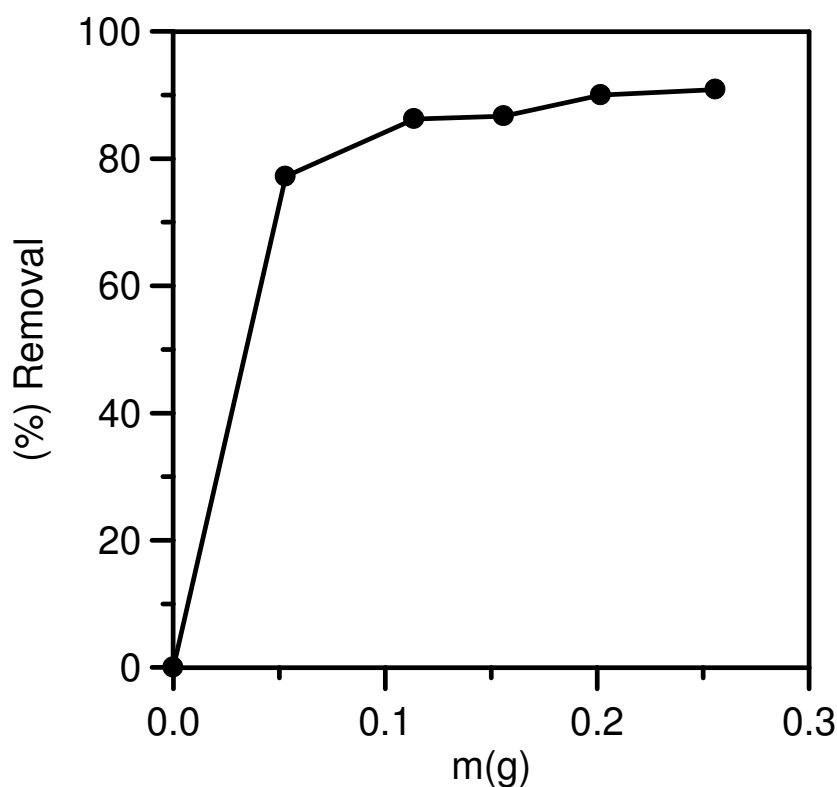
Σχήμα19: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος

4.3.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος



Σχήμα20: Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος

Η προσροφητική ικανότητα του κατιοντικού υδροπηκτώματος επηρεάζεται σε μικρό ποσοστό από τη μάζα του. Αύξηση της μάζας του προσροφητικού ,προκαλεί μικρή αύξηση στην προσρόφηση. Δε χρειάζονται μεγάλες ποσότητες υδροπηκτώματος για να έχουμε ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Και με αρκετά μικρές ποσότητες μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη προσρόφηση.



Σχήμα21: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με τη μάζα του υδροπηκτώματος

Στο παραπάνω Σχήμα παρατηρείται μεγάλη απομάκρυνση ρύπων που φθάνει το 90%. Η μεγάλη απομάκρυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και με πολύ μικρές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού και αγγίζει το 80% με 85%.

4.4 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με τη χρόνο προσρόφησης

Σε ποσότητα 20mL πρότυπου διαλύματος NH_4Cl που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υδροπηκτώματος και μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού σε σχέση με το χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης ορατού –υπεριώδους και παρουσιάζονται στον

επόμενο πίνακα.

Πίνακας 10: Προσρόφηση ποσότητας NH_4Cl σε σχέση με το χρόνο για το ανιονικό υδροπλήκτωμα (Με φασματοφωτόμετρο)

Χρόνος C: 0,2482g/20mL διαλύματος	Απορρόφηση (Φασματοφωτόμετρο) Cmg/L ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)
Πρότυπο διάλυμα	12,1
10 min	2,25
20 min	1,20
30 min	0,70
60 min	0,45
90 min	0,30
120 min	0,68
130 min	0,60

Πίνακας 11: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NH_4^+ σε σχέση με το χρόνο για το ανιονικό υδροπλήκτωμα

Χρόνος C: 0,2482g/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%)
10 min	81,40%
20 min	90,08%
30 min	94,21%
60 min	96,28%
90 min	97,52%
120 min	94,37%
130 min	95,04%

Σε ποσότητα 20mL πρότυπου διαλύματος KNO_3 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υδροπλήκτωματος A11 και μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού σε σχέση με το χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης ορατού -υπεριώδους και παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 12: Προσρόφηση ποσότητας KNO_3 σε σχέση με το χρόνο για το κατιονικό υδροπήκτωμα (Με φασματοφωτόμετρο)

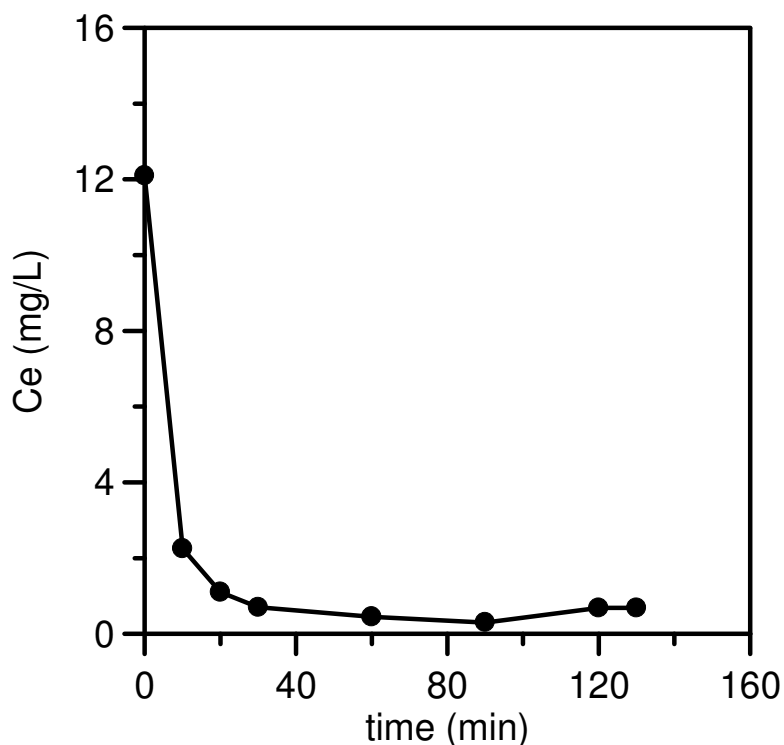
Χρόνος C: 0,2574g/20mL διαλύματος	Απορρόφηση (Φασματοφωτόμετρο) Cmg/L (NO_3^- -N)
Πρότυπο διάλυμα	23
10 min	18,16
20 min	11,68
30 min	8,62
60 min	5,12
90 min	4,40
120 min	2,90

Πίνακας 13: Αποτελέσματα απομάκρυνσης (Removal%) ιόντων NO_3^- σε σχέση με το χρόνο για το κατιονικό υδροπήκτωμα

Χρόνος C: 0,2574g/20mL διαλύματος	Απομάκρυνση (Removal%)
10min	21,04%
20 min	49,22%
30 min	62,52%
60 min	77,74%
90 min	80,87%
120 min	87,39%

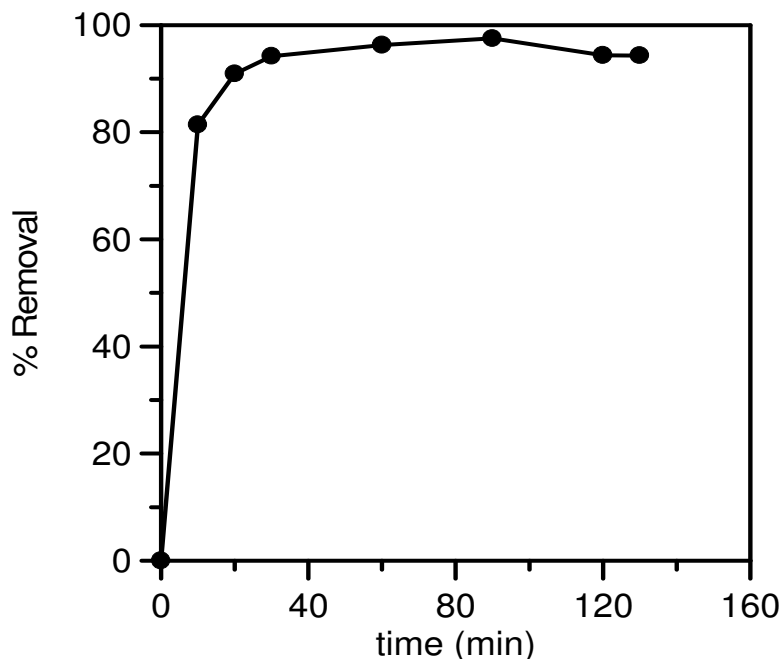
4.4.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το χρόνο

Χρησιμοποιώντας το υδροπήκτωμα με τη μεγαλύτερη απορρόφηση σε αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ μελετήθηκε η προσρόφηση σε σχέση με το χρόνο παραμονής του προσροφητικού υλικού στο υπό μελέτη πρότυπο διάλυμα. Στο παρακάτω Σχήμα όπου καταγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρείται ότι αρκούν μόλις 30 min για να έχουμε πολύ καλή προσρόφηση. Η αύξηση του χρόνου παραμονής του υδροπηκτώματος δεν βελτιστοποιεί τα αποτελέσματα αλλά επηρεάζει αρνητικά την προσροφητική ικανότητα του υλικού.



Σχήμα22 : Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών NH_4^+ ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνοπροσρόφησης

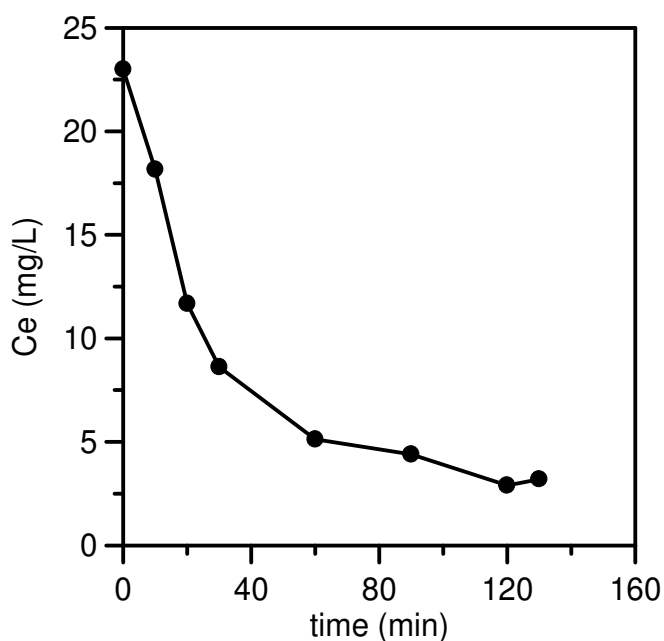
Στο παρακάτω διάγραμμα της απομάκρυνσης (%) του ρύπου σε σχέση με το χρόνο παρατηρείται ότι ήδη σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα μόλις 30 minέχουμε μέγιστη απομάκρυνση που φθάνει το 90% .Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής του υδροπηκτώματος στο διάλυμα δεν βελτιώνει την απομάκρυνση του ρύπου.



Σχήμα23: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης

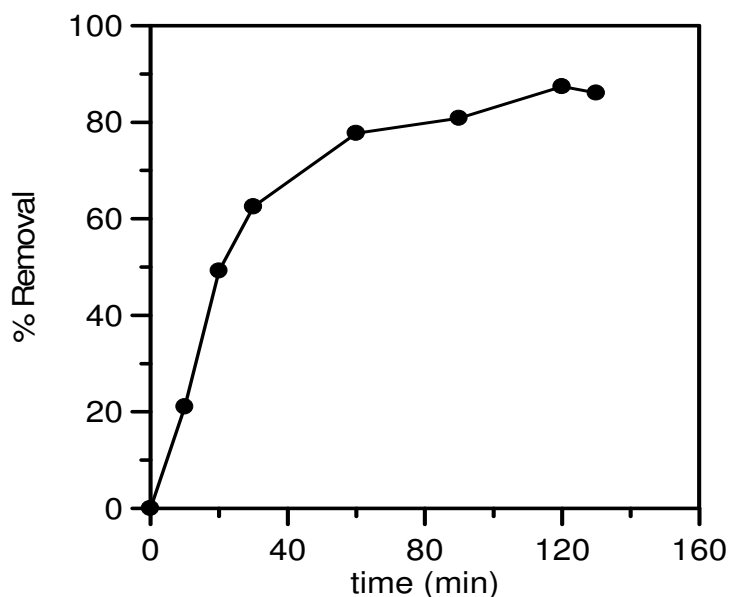
4.4.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης

Χρησιμοποιώντας το κατιοντικό υδροπήκτωμα αυτό με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε νιτρικά ιόντα NO_3^- μελετήθηκε η προσρόφηση σε σχέση με το χρόνο παραμονής στο διάλυμα του προσροφητικού υλικού. Στο παρακάτω σχήμα όπου καταγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρείται ότι αρχικά αύξηση του χρόνου παραμονής του υδροπηκτώματος αυξάνει την προσρόφηση. Η αύξηση αυτή διαρκεί 90 min και μετά φθάνουμε στη μέγιστη προσρόφηση, η οποία παραμένει σταθερή με το πέρασμα του χρόνου.



Σχήμα 24: Μεταβολή της ή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης

Στο διάγραμμα της απομάκρυνσης (%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε σχέση με το χρόνο παρατηρείται ότι αρχικά έχουμε μικρή απομάκρυνση του ρύπου που αυξάνεται με το χρόνο και φθάνει μετά το πέρασμα των 90 min στο μέγιστο ποσοστό του 85% το οποίο στη συνέχεια και παραμένει σταθερό.



Σχήμα25 : Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το χρόνο προσρόφησης

4.5 Προσρόφηση αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων σε σχέση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού

Στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας έτοιμα ρυθμιστικά διαλύματα με σταθερή τιμή pH(4,7,10) παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα NH_4Cl στα οποία προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού και μελετήθηκε η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων σε σχέση με το pH του διαλύματος. Οι μετρήσεις έγιναν με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης ορατού –υπεριώδους και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 14: Προσρόφηση ποσότητας NH_4Cl σε σχέση με το pH για το ανιοντικό υδροπρήκτωμα (Με φασματοφωτόμετρο)

Υδροπρήκτωμα	pH	Απορρόφηση(Φασματοφωτόμετρο) Cmg/L (NH_4^+-N)
Πρότυπο διάλυμα	4	18,00
$C_{A13} : 0,2495g/20mL$ διαλ/τος	4	12,40
Πρότυπο διάλυμα	7	17,75
$C_{A13} : 0,2600g/20mL$ διαλ/τος	7	12,10
Πρότυπο διάλυμα	10	19,10
$C_{A13} : 0,2580g/20mL$ διαλ/τος	10	16,40

Στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας έτοιμα ρυθμιστικά διαλύματα με σταθερή τιμή pH(4,7,10) παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα KNO₃ στα οποία προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού A11 και μελετήθηκε η απορρόφηση των νιτρικών ιόντων σε σχέση με το pH του διαλύματος. Οι μετρήσεις έγιναν με φασματοφωτόμετρο ορατού –υπεριώδους και με συσκευή TOC-TN και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

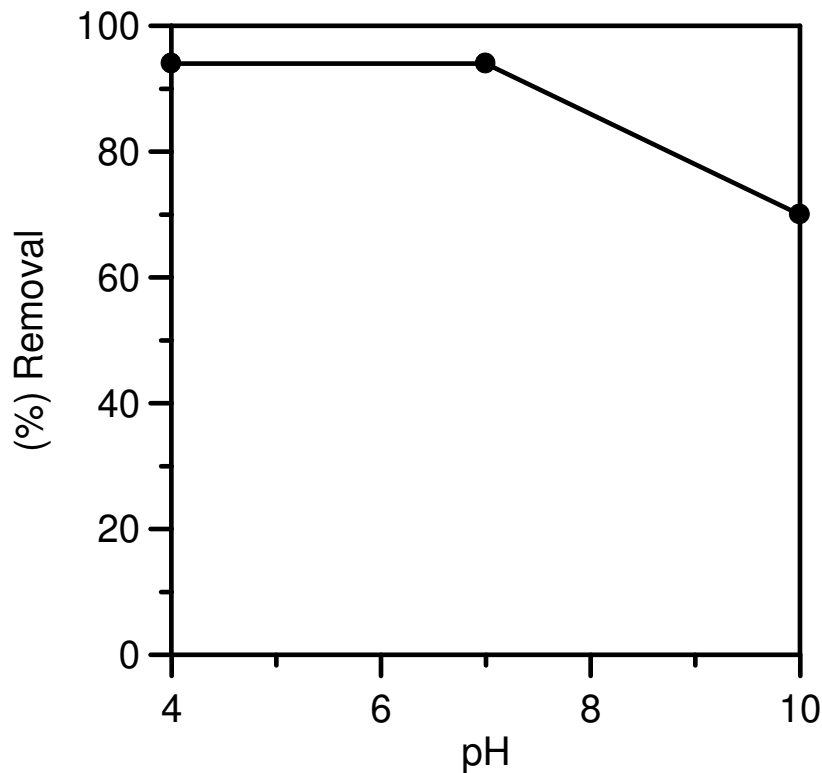
Πίνακας 15: Προσρόφηση ποσότητας KNO₃ σε σχέση με το pH για το κατιονικό υδροπήκτωμα (Με φασματοφωτόμετρο)

Υδροπήκτωμα A11	pH	Απορρόφηση(Φασματοφωτόμετρο) Cmg/L(NO ₃ ⁻ -N)
Πρότυπο διάλυμα	4	15,08
C _{A11} : 0,2440g/20mL διαλ/τος	4	8,64
Πρότυπο διάλυμα	7	22,6
C _{A11} : 0,2460g/20mL διαλ/τος	7	14,52
Πρότυπο διάλυμα	10	19,80
C _{A11} : 0,2560g/20mL διαλ/τος	10	12,50

4.5.1 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας αμμωνιακών ιόντων NH₄⁺ σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού

Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα σε αμμωνιακά ιόντα NH₄⁺ του υδροπηκτώματος σε σχέση με το pH του διαλύματος. Από τη γραφική παράσταση της απομάκρυνσης (%) παρατηρείται ελάχιστη επίδραση του pH στην απομάκρυνση του ρύπου, η οποία κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα της τάξεως του 90%.

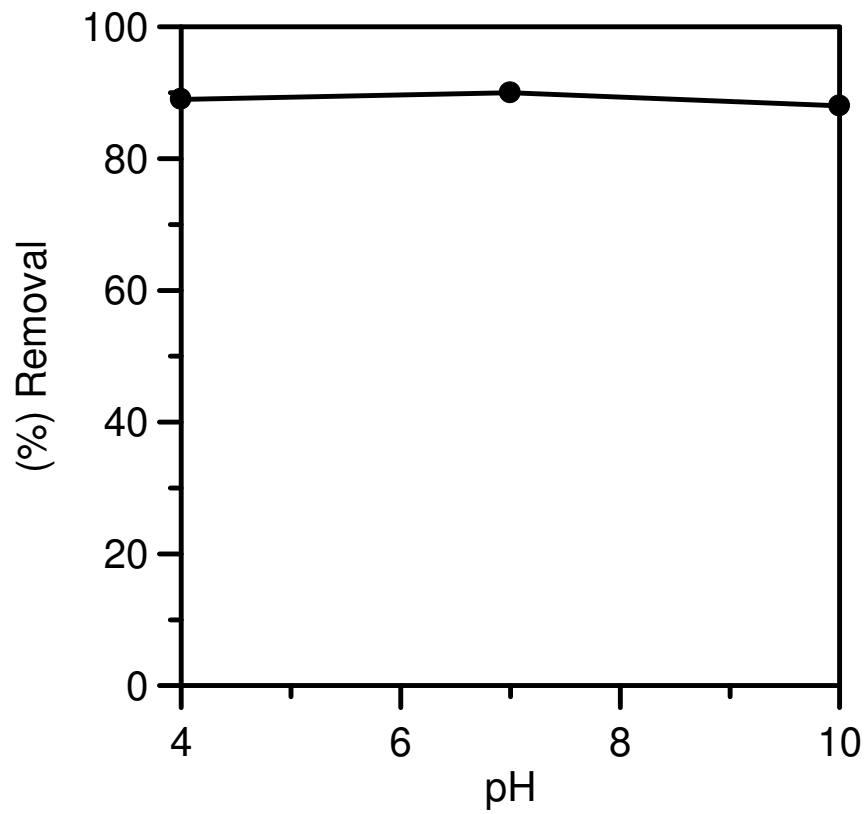
Τιμές του pH κάτω από 7 δεν επηρεάζουν καθόλου την απομάκρυνση. Αντίθετα τιμές pH μεγαλύτερες του 7 μειώνουν σε μικρό ποσοστό την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων. Η απομάκρυνση σε τιμές pH μικρότερες του 7 κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα, φθάνοντας ακόμα και το 95%.



Σχήμα 26: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού

4.5.2 Μεταβολή προσροφητικής ικανότητας νιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού

Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα σε νιτρικά ιόντα NO_3^- του υδροπηκτώματος σε σχέση με το pH του διαλύματος. Από τη γραφική παράσταση της απομάκρυνσης (%) παρατηρείται ότι οι τιμές του pH δεν επηρεάζουν καθόλου την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων NO_3^- η οποία είναι σταθερή σε τιμές pH από 4 έως 10. Ανεξάρτητα από το διάλυμα, είτε αυτό είναι όξινο, είτε βασικό, είτε ουδέτερο η απομάκρυνση νιτρικών ιόντων κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα περίπου 95%.



Σχήμα27:: Μεταβολή της απομάκρυνσης(%) τωννιτρικών ιόντων NO_3^- σε συνάρτηση με το με το pH του διαλύματος του προσροφητικού υλικού

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1.Η προσροφητική ικανότητα των υδροπηκτωμάτων τόσο σε αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ όσο και σε νιτρικά ιόντα NO_3^- δεν είναι ανάλογη του φορτίου τους. Σε μικρές τιμές του φορτίου του προσροφητικού υλικού, αύξηση του φορτίου αυξάνει αρκετά την προσρόφηση του ρύπου ενώ σε μεγάλες τιμές του φορτίου η προσροφητική ικανότητα ελάχιστα επηρεάζεται.

2. Εύκολα μπορούμε να πετύχουμε απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων σε ποσοστό που φθάνει και το 90% ακόμα και με ανιοντικά υδροπηκτώματα που έχουν μικρό αρνητικό φορτίο .

3. Στα κατιοντικά υδροπηκτώματα το ποσοστό απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων κυμαίνεται στο 80%-85% για μικρά θετικά φορτία.

4. Αύξηση της μάζας του προσροφητικού υλικού ,αυξάνει ελάχιστα την προσροφητική ικανότητα του υδροπηκτώματος που χρησιμοποιείται για προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων, όσο και του υδροπηκτώματος που χρησιμοποιείται για απορρόφηση των νιτρικών ιόντων. Ακόμα και πολύ μικρές ποσότητες προσροφητικού αρκούν για να έχουμε πολύ μεγάλη απομάκρυνση ρύπων που φθάνει στο ποσοστό του 80% με 85%.

5.Η μέγιστη προσρόφηση των υδροπηκτωμάτων σε αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ επιτυγχάνεται μέσα στα πρώτα 30 min. Μετά την πάροδο των 30 min η προσρόφηση ελάχιστα αυξάνεται ενώ σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται και μείωση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πολύ υψηλή 90% από τα πρώτα 30min. Αντίθετα η μέγιστη προσρόφηση των υδροπηκτωμάτων σε νιτρικά ιόντα NO_3^- καθυστερεί λίγο χρονικά και επιτυγχάνεται μετά τα 90 min. Αύξηση του χρόνου παραμονής του προσροφητικού υλικού μετά το πέρασμα των δύο ωρών δεν βελτιώνει σημαντικά την απομάκρυνση. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων είναι λίγο μικρότερο (80%) από το αντίστοιχο των αμμωνιακών.

6.Ελάχιστη είναι η επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των υδροπηκτωμάτων. Τιμές του pH κάτω από 7 δεν επηρεάζουν καθόλου την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων NH_4^+ η οποία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα φθάνοντας το 95%. Αντίθετα τιμές pH μεγαλύτερες του 7 μειώνουν σε μικρό ποσοστό την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων. Όμοια η προσροφητική ικανότητα των υδροπηκτωμάτων σε νιτρικά ιόντα NO_3^- για τιμές pH από 4 έως 10 δεν επηρεάζεται καθόλου. Ανεξάρτητα από το διάλυμα , είτε αυτό είναι όξινο ,είτε βασικό ,είτε ουδέτερο η απομάκρυνση νιτρικών ιόντων κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα περίπου 90%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλμπάνης Τ. ‘Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος’, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2017.
2. Καραγιάννης Σ., Βαβίζος Γιωργ. Εισαγωγή στη επιστήμη του περιβάλλοντος
Επιστημονικές εκδόσεις Παριζιάνου ΑΕ, 2017.
3. Αδαμαντιάδου Σ., Γεωργάτου Μ., Γιαπιζάκης Χ. κ. α ‘Βιολογία Γ’ Λυκείου
Γενικής Παιδείας’ Εκτυπώσεις Γραβάνης ΕΠΕ, 2015.
4. Χρυσικόπουλος Κ. ‘Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και
λυμάτων’ Εκδόσεις Τζιόλα, 2013.
5. Δεληγιαννάκης Ι. ‘Υλικά και Περιβάλλον’, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
2017.
6. <https://www.watersave.gr/files/PDF/11ekp.pdf>
7. Bekiari V., Linardatos G., Zamparas M., Bokias G. and Avramidis P. ‘Organic
hydrogels as potential sorbent materials for positively charged metal ions.’
Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and
Technology Rhodes, Greece, 3-5 September 2015.
8. Bekiari V., Zamparas M., Linardatos G., and Bokias G. ‘Ionic hydrogels as
potential sorbent materials for charged organic dyes.’ Proceedings. of the 14th
International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes,
Greece, 3-5 September 2015
9. Skoog D., Holler J. & Nieman T. (2002). Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (5th
edition εκδ.). (Μ.Καραγιάννης, & Κ. Ευσταθίου, Μεταφρ.) Αθήνα:
ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ.
10. Λιοδάκης Σ. , Γάκης Δ. , Θεοδωρακόπουλος Δ. , Θεοδωρακόπουλος Π. , Κάλλης
Α. Χημεία Β΄ Λυκείου Γενικής Παιδείας Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών
και Εκδόσεων Διόφαντος .
11. Bekiari V. and Avramidis P., ‘Data quality in water analysis: validation of
combustion-infrared and combustion-chemiluminescence methods for the
simultaneous determination of Total Organic Carbon (TOC) Total Nitrogen
(TN)’, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014, 94,
65.
12. Molyneaux P. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior Vol.
II; CRC Press (1984).

13. Tang Q, Wu J., Fan S., Hu D. and Lin J. (2009) Synthesis of polyacrylate/poly(ethyleneglycol)hydrogel and its absorption properties for heavy metal ions and dye, *Polymer Composites*,30,1183-1189.
14. Pakdel P. M., SeyedJamaled in Peighamardoust, ‘Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application’, *CarbohydratePolymers*, 2018, 201, 264.
15. HongT. T., Okabe H., Hidaka Y.,Hara K., ‘Equilibrium and kinetic studies for silver removal from aqueous solution by hybrid hydrogels’,*Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365, 237.
16. Yue Y., Wang X., Han J., Yu L., Chen J., Wu Q, Jiang J., ‘Effects of nanocellulose on sodium alginate/polyacrylamide hydrogel: Mechanical properties and adsorption-desorption capacities’, *Carbohydrate Polymers*,2019, 202, 289.
17. Yang F., Fan X., Zhang M., Wang C., Zhao W., Zhao C., ‘A template-hatched method towards poly(acrylic acid) hydrogel spheres with ultrahigh ion exchange capacity and robust adsorption of environmental toxins’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019,69, 422.
18. Sharma A. K., Priya, Kaith B.S., Panchal S.,Bhatia J. K., BajaS., Tanwar V., Sharma N., ‘Response surface methodology directed synthesis of luminescent nanocomposite hydrogel for trapping anionic dyes’, *Journal of Environmental Management*, 2019, 231, 380.
19. Jana S., Ray J., Mondal B., Pradhan S.S., Tripathy T., ‘pH responsive adsorption/desorption studies of organic dyes from their aqueous solutions by katira gum-*cl*-poly(acrylic acid-co-*N*-vinyl imidazole) hydrogel’, *Colloids and Surfaces A*, 2018, 553, 472.
20. Krstić V., Urošević T., Pešovski B., ‘A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions’, *Chemical Engineering Science*, 2018, 192, 273.
21. Abdullah M. F., Azfaralariff M. F. &Lazim A. M., ‘Methylene blue removal by using pectin-based hydrogels extracted from dragon fruit peel waste using gamma and microwave radiation polymerization techniques’ *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2018, 29, 1745.
22. Alqadami A. A., Naushad Mu., Alothman Z.A., Ahamad T., ‘Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green

dyes: Kinetics, isotherm and mechanism', Journal of Environmental Management, 2018, 223, 29.