

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΤΟΥΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Γ. Ασημακόπουλος^{1*}, Μ. Μπαϊκούση¹, R. Zboril², Μ. Καρακασίδης¹

¹Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή Ιωαννίνων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

²Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 1192/12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic

(*asimakopoulos.geo@gmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα θαλάσσιας χλωρίδας Poseidon Grass (ποσειδωνία) ως πρώτη ύλη βιομάζας για την παρασκευή ενεργού άνθρακα με την μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης με καυστικό κάλιο (ΚΟΗ). Η δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR), ποροσιμετρία αζώτου και μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα έδειξαν την ανάπτυξη δομών άνθρακα με κύρια χαρακτηριστικά την υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}}=1134\text{m}^2/\text{g}$), μικρο-, μέσο- και μακροπόρους και την μεγάλη προσροφητική ικανότητά του στον καθαρισμό του νερού από το εξασθενές χρώμιο (78mg/g ενεργού άνθρακα).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έρευνα για την χρήση πορωδών υλικών άνθρακα^[1], αξιοποιώντας πρώτες ύλες που προέρχονται από βιομάζα, εξελίσσεται με γρήγορους ρυθμούς, προτείνοντας ολοένα και περισσότερο απλές, χαμηλού κόστους και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους για τον καθαρισμό μολυσμένων υδάτων^[2,3]. Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τον πρωτογενή τομέα, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών) και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) είναι ισχυρό οξειδωτικό και ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο^[4]. Θεωρείται επικίνδυνο ακόμα και σε ελάχιστες ποσότητες. Παράγεται κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες και για τον λόγο αυτό, οι αιτίες για τις υψηλές τιμές σε εξασθενές χρώμιο που εντοπίζονται σε υπόγεια ή και επιφανειακά νερά αποδίδονται σε απόβλητα που προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές μονάδες. Προκύπτει συνεπώς η επιτακτική ανάγκη καθαρισμού των μολυσμένων υδάτων από το εξασθενές χρώμιο με οικολογικές χαμηλού κόστους μεθόδους.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό ενεργό άνθρακα που προέκυψε από επεξεργασία βιομάζας (Poseidon grass) που βρίσκεται σε αφθονία σε θαλάσσιες ακτές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) παρουσιάζεται η πειραματική πορεία της σύνθεσης ενεργού άνθρακα (AC@PG) που αναπτύχθηκε με χημική ενεργοποίηση θαλάσσιας χλωρίδας Poseidon Grass-PG (ποσειδωνία). Ένα δείγμα Poseidon Grass, εμποτίστηκε σε υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου (ΚΟΗ) και στη συνέχεια ανθρακοποιήθηκε υπό ροή αερίου αργού (Ar). Ακολούθησαν εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και ξήρανση στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1. Πειραματική πορεία της σύνθεσης του AC@PG.

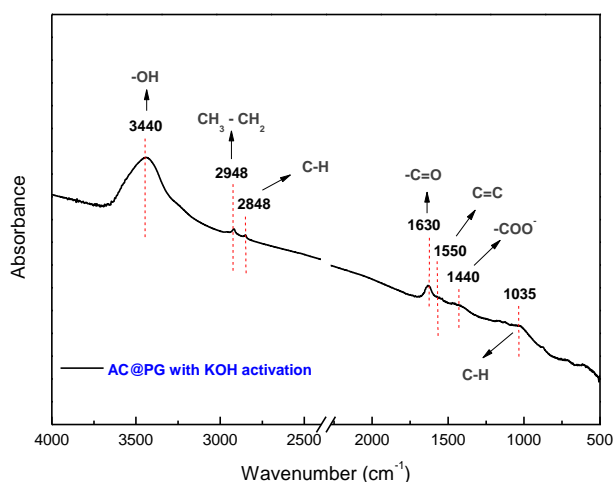
Η προσροφητική ικανότητα του υλικού AC@PG, στον καθαρισμό μολυσμένων υδάτων από το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}), αξιολογήθηκε με πειράματα προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων χρωμίου (6, 14, 25 and 45 mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο (0-24h) και το pH (1.5-5.5). Η συγκέντρωση του Cr^{6+} στο διάλυμα υπολογίστηκε φωτομετρικά (UV-Vis) στα 542nm με την μέθοδο συμπλοκοποίησης των ιόντων Cr^{6+} με την 1,5 διφαινυλοκαρβαζίδη.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού AC@PG μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR), περιθλαση ακτίνων-X (XRD), ποροσιμετρία αζώτου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές αυτές καθώς επίσης και τα αποτελέσματα από τα πειράματα καθαρισμού του νερού από εξασθενές χρώμιο παρουσία του ενεργού άνθρακα AC@PG.

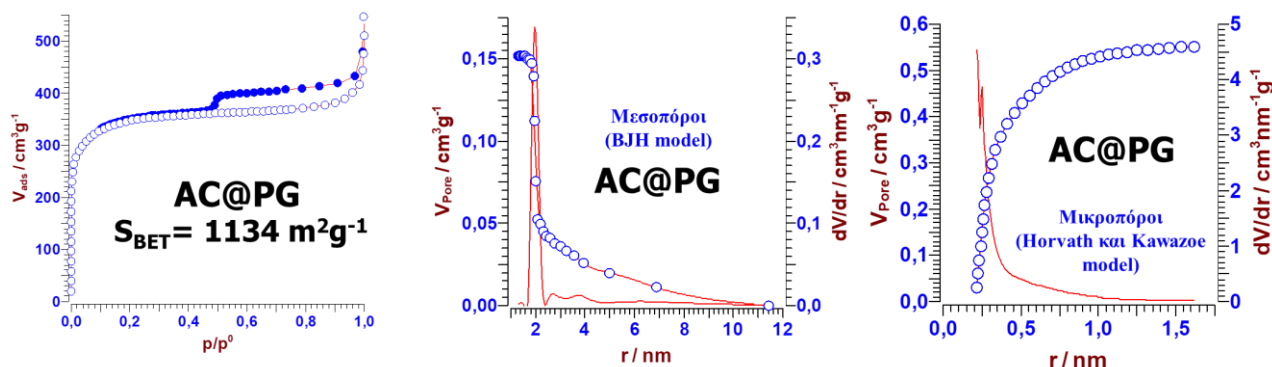
A) Δομικά και πορώδη χαρακτηριστικά

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του ενεργού άνθρακα AC@PG. Οι ταινίες στους 1550 cm^{-1} και 1630 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους (πρώτη), και στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης καρβονυλικών ομάδων $-\text{COO}^-$ ή ομάδων $-\text{C}=\text{O}$ (δεύτερη). Η ευρεία ταινία στους $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ομάδων $-\text{COO}^-$ (αποπρωτονιωμένα COOH) ενώ η ταινία στους 1035 cm^{-1} σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους. Τέλος η ευρεία ταινία στους 3440 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις των υδροξυλίων των μορίων του νερού που έχουν προσροφηθεί στο υλικό από την ατμόσφαιρα ενώ οι ταινίες στους 2848 και 2948 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις C-H ομάδων CH_3 και CH_2 .^[5]



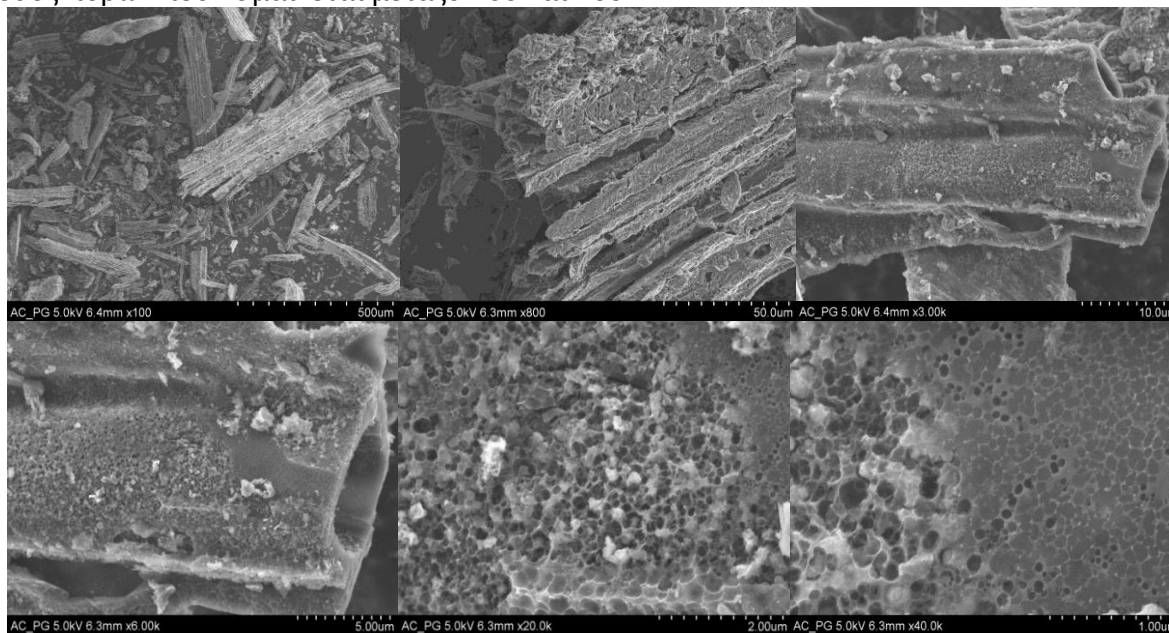
Σχήμα 2. Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του ενεργού άνθρακα AC@PG.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 και οι κατανομές του μεγέθους των πόρων του υλικού AC@PG φανερώνουν την σύνθεση πορώδους άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_{BET}=1134\text{m}^2\text{g}^{-1}$) που αποτελείται κυρίως από μικροπόρους διαστάσεων 0.5 nm και μεσοπόρους 4 nm.



Σχήμα 3. Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και οι κατανομές του μεγέθους των πόρων του υλικού AC@PG.

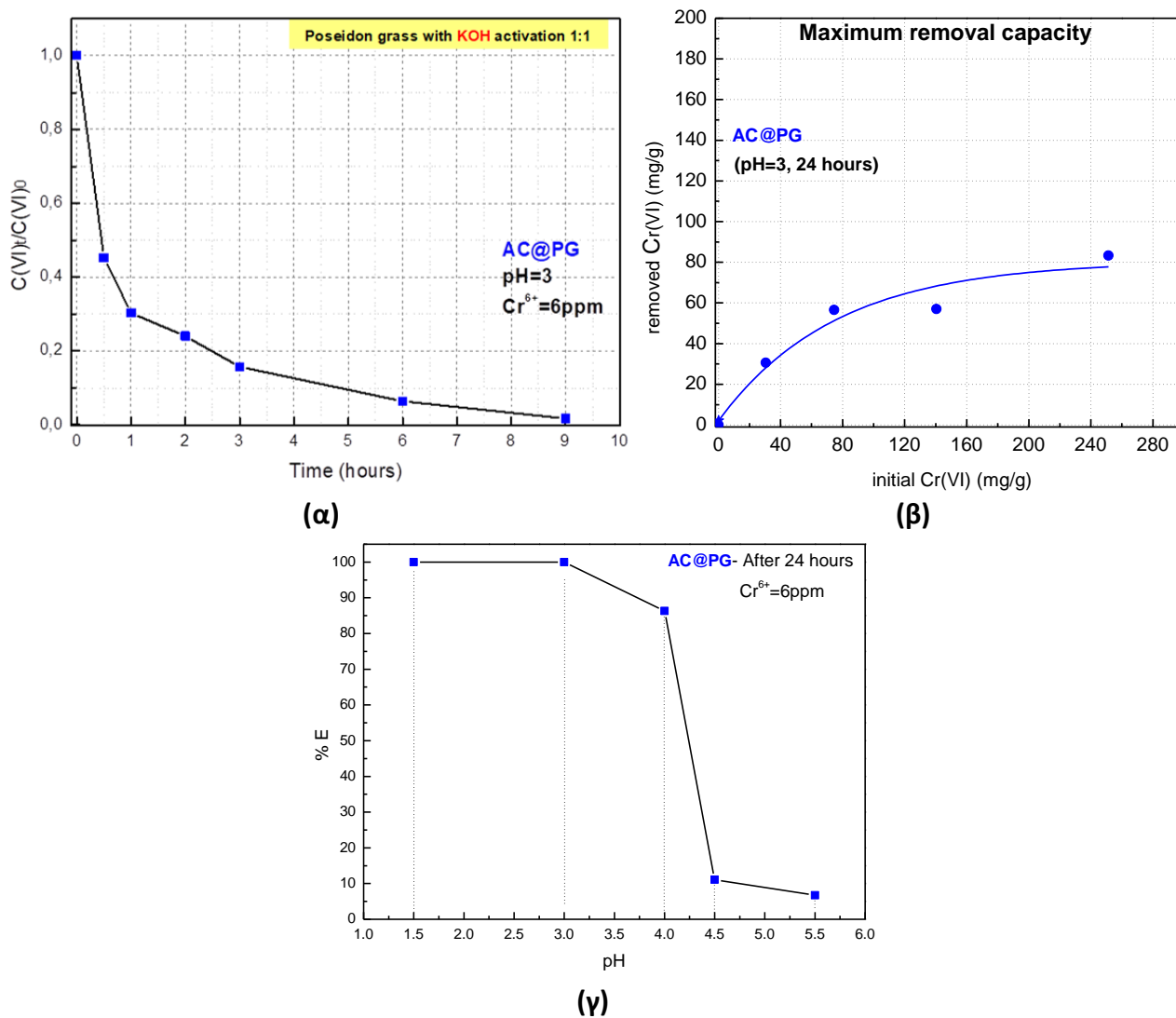
Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχήμα 4) παρατηρείται ότι ο ενεργός άνθρακας που προέκυψε από την χημική ενεργοποίηση της ποσειδωνίας αποτελείται από μικροράβδους μήκους ~500-600μm που έχουν σωληνοειδή πορώδη δομή με διάμετρο πόρου ~7μm. Επίσης η εξωτερική επιφάνεια των μικροράβδων εμφανίζει ομοιόμορφη πορώδη δομή με μέγεθος πόρων που κυμαίνεται μεταξύ 100 και 200 nm.



Σχήμα 4. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του υλικού AC@PG.

Β) Απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ικανότητας του AC@PG στην απομάκρυνση του Cr^{6+} σε συνάρτηση (α) με το χρόνο, (β) την αρχική συγκέντρωση Cr^{6+} στο διάλυμα και (γ) το pH του διαλύματος. Τα ιόντα χρωμίου απομακρύνθηκαν από το διάλυμα (αρχικής συγκέντρωσης 6mg/L) σε λιγότερο από εννιά ώρες παρουσία του ενεργού άνθρακα AC@PG και η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr^{6+} προσδιορίζεται στα 78 mg/L ανά g ενεργού άνθρακα σε pH=3 (Σχήμα 5β). Η ικανότητα αυτή μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH και τείνει να μηδενιστεί για τιμές μεγαλύτερες από 4.5.



Σχήμα 5. Μελέτη της ικανότητας του AC@PG στην απομάκρυνση του Cr⁶⁺ σε συνάρτηση (α) με το χρόνο, (β) την αρχική συγκέντρωση Cr⁶⁺ στο διάλυμα και (γ) το pH του διαλύματος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ενεργός άνθρακας που παρασκευάστηκε με χημική ενεργοποίηση βιομάζας (Poseidon grass) εμφανίζει πορώδη χαρακτηριστικά με υψηλή ειδική επιφάνεια (1134 m²/g) και παρουσιάζει υψηλή ικανότητα στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (~78 mg/L ανά g άνθρακα) σε μικρό χρονικό διάστημα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης MIS 5002772, που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ 2014-2020), με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] ΜΠΑΪΚΟΥΣΗ, Μ. Ι. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πορωδών Υβριδικών Υλικών για Τεχνολογικές εφαρμογές. (2011).
- [2] Dongyuan Zhao, J. F., Qisheng Huo,, Nicholas Melosh, G. H. F., Bradley F. Chmelka, & Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **279**, 548-552 (1997).
- [3] Park, S.-J. *et al.* Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 8581-8582, (2000).
- [4] Costa, M. Toxicity and carcinogenicity of cr(vi) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology* **27**, 431-442 (1997).
- [5] Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10815–10837 (2000).