



ΔΠΜΣ «Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών
Συστημάτων»

Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας & Προστασίας
Περιβάλλοντος



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΑΠΟΔΕΚΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ»

ΓΚΖΙΚΗ ΕΥΘΥΜΙΑ - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Τριμελής Επιτροπή:

ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ, Καθηγητής (Επιβλέπων)

ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής (Συνεπιβλέπων)

ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ, Λέκτορας

Πειραιάς, Ιανουάριος 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια του ΔΜΠΣ «Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων», στην ειδίκευση «Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος», εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στην εργασία εξετάζεται η συμβολή στην αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τη χρήση τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού ως προσροφητικού μέσου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, γιατί η βοήθειά τους ήταν πολύτιμη και έδρασε καταλυτικά στην εκπόνησή της.

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του εργαστηρίου κ. Φραγκίσκο Μπατζιά, ο οποίος με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών». Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά για τη συνεχή επιστημονική του καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του και βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για τις πολύτιμες συμβουλές της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ηλία Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου προσέφερε και για την κατανόηση που έδειξε κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας. Αλλά και όλους τους Υποψήφιους Διδάκτορες και μεταπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο και έχουν καταφέρει να δημιουργηθεί ένα περιβάλλον ομαλής και γόνιμης συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που με στηρίζουν σε κάθε μου προσπάθεια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των θαλασσών και η υποβάθμιση των παράκτιων περιοχών από πετρελαιοειδή είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη μας. Τα πετρελαιοειδή, ως μίγμα υδρογονανθράκων, οι οποίοι βρίσκονται σε μολυσμένα νερά, μπορεί να είναι λιπαντικά, βαρείς υδρογονάνθρακες όπως η πίσσα, το γράσο, το αργό πετρέλαιο, το ντήζελ και ελαφρούς υδρογονάνθρακες όπως η κηροζίνη και η βενζίνη. Οι συνέπειες επομένως της ρύπανσης από πετρελαιοειδή έκαναν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης μιας αντιρρυπαντικής τεχνολογίας που να τις αντιμετωπίζει.

Η παρούσα λοιπόν Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών. Αποτελεί συμβολή στην Έρευνα και Ανάπτυξη κατάλληλων προσροφητικών υλικών, που προέρχονται από την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας και που θα συμβάλουν στην Αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης. Όταν τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε διεργασίες απομάκρυνσης/εξουδετέρωσης ρύπων, επιτυγχάνεται μία διπλή περιβαλλοντική παρέμβαση. Δημιουργούνται εξωτερικές οικονομίες (external economies) που αποτελούν τη βάση ανάπτυξης μιας ενδιαφέρουσας επιστημονικής/τεχνολογικής περιοχής γνωστής ως Βιομηχανική Οικολογία (Industrial Ecology).

Πιο συγκεκριμένα είναι μια πειραματική εργασία που εξετάζει τη συμβολή στην αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τη χρήση τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού ως προσροφητικού μέσου. Συγκεκριμένα άχυρου σιταριού σε αυτοϋδρόλυση στους 160°C, 180°C, 200°C και 240°C.

Στο κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά στη θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή και αναλύεται η συμπεριφορά του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Δίνονται οι επιπτώσεις από την παρουσία του πετρελαίου στη θάλασσα και αναφέρονται οι κυριότερες εν χρήσει μέθοδοι και μέσα καταπολέμησης της ρύπανσης αυτής.

Στο κεφάλαιο 2 δίνεται ο όρος, η σύσταση και η δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στο άχυρο σιτηρών,

το οποίο και έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες τροποποίησης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Αναφέρονται οι μέθοδοι προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και πιο εκτενής αναφορά γίνεται στην αυτοϋδρόλυση.

Στο κεφάλαιο 4 αναλύεται η διεργασία της προσρόφησης. Αναφέρονται τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται και πιο συγκεκριμένα τα υλικά προσρόφησης των πετρελαιοειδών. Επίσης εξηγείται πως ελέγχεται η ικανότητα των προσροφητικών μέσων να μαζέψουν το πετρελαιοειδές.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφεται η ακολουθούμενη πειραματική διαδικασία, η χρησιμοποιούμενη τεχνική προκατεργασίας/τροποποίησης του προσροφητικού μέσου, καθώς και ο χρησιμοποιούμενος πειραματικός εξοπλισμός.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του ακατέργαστου και προκατερασμένου αχύρου σιταριού. Επιπλέον παρουσιάζονται και τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της προσροφητικής ικανότητας του αχύρου σιταριού.

Τέλος, στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης και σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή	7
1.1	Εισαγωγή	7
1.2	Συμπεριφορά του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον	10
1.3	Επιπτώσεις της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή	14
1.4	Αντιμετώπιση πετρελαϊκής ρύπανσης	16
2	Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	19
2.1	Γενικά	19
2.2	Σύσταση και δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών	21
2.3	Άχυρο	28
3	Τεχνολογίες τροποποίησης λιγνοκυτταρινούχων υλικών	31
3.1	Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών	32
3.1.1	Όξινη Υδρόλυση	32
3.1.2	Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Πυκνό Οξύ	33
3.1.3	Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Αραιό Οξύ	34
3.2	Αυτοϋδρόλυση	35
4	Προσρόφηση	39
4.1	Προσροφητικά υλικά	41
4.2	Υλικά προσρόφησης πετρελαιοειδών	42
4.3	Υδροφιλικότητα και λιποφιλικότητα υλικών προσρόφησης πετρελαιοειδών	43
5	Πειραματική διαδικασία	45
5.1	Εξοπλισμός - Υλικά	45
5.2	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	46

5.2.1	Προκατεργασία με αυτοϋδρόλυση υλικού	46
5.2.2	Προσδιορισμός προσροφητικής ικανότητας του προκατεργασμένου υλικού	47
6	Πειραματικά αποτελέσματα	50
6.1	Αποτελέσματα προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του ακατέργαστου και προκατερασμένου αχύρου σιταριού	50
6.2	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της προσροφητικής ικανότητας του αχύρου σιταριού	75
6.3	Συζήτηση αποτελεσμάτων	86
7	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	90
8	Βιβλιογραφία	92
9	Ευρετήριο σχημάτων και πινάκων	98

1. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ

1.1 Εισαγωγή

Η θάλασσα, είτε με τη μορφή των ωκεανών, είτε με τη μορφή κλειστών θαλασσών όπως η Μεσόγειος, καλύπτει τα 2/3 της επιφάνειας της γης (Φίλης, 1988) και παίζει καθοριστικό ρόλο στη ζωή και την ανάπτυξη του πλανήτη, αφού αποτελεί για τον άνθρωπο ένα σημαντικό περιβαλλοντικό αγαθό και ένα από τα σπουδαιότερα στοιχεία της παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης.

Συγκεκριμένα στην ύπαρξη της θάλασσας (μέσω του φυτοπλαγκτόν) οφείλεται το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής οξυγόνου της ατμόσφαιρας και η θερμική ισορροπία του πλανήτη. Η Αλιεία και η ναυτιλία (καθώς και η συνεισφορά της στις θαλάσσιες μεταφορές και στον τουρισμό) αποτελούν «οικονομικές παρεμβάσεις» του ανθρώπου στη θάλασσα. Επίσης, η παράκτια ζώνη κάθε περιοχής, που περιλαμβάνει τόσο το υδάτινο όσο και το χερσαίο τμήμα, φιλοξενεί ένα τεράστιο μέρος ανθρώπινων δραστηριοτήτων που σχετίζονται τόσο με τον πρωτογενή, δευτερογενή, αλλά και τριτογενή τομέα της οικονομίας.

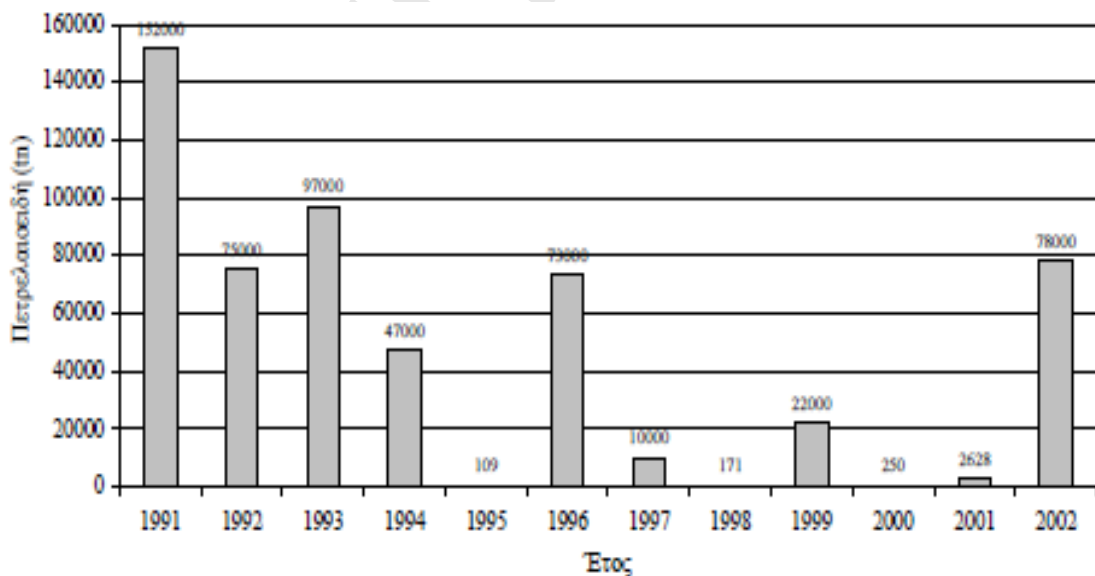
Η ρύπανση επομένως των θαλασσών και επακόλουθα η υποβάθμιση των παράκτιων περιοχών συνιστά ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη μας και μια από τις επιβλαβέστερες απώρροιες των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στο θαλάσσιο χώρο. Ιδιαίτερα σε κλειστές θάλασσες, όπως η Μεσόγειος, τμήμα της οποίας αποτελούν και οι Ελληνικές θάλασσες, η θαλάσσια ρύπανση είναι εντονότερη λόγω της περιορισμένης ανάμειξης των θαλασσίων υδάτων με αυτά των ωκεανών.

Αξίζει να αναφερθεί το πώς ορίζεται η θαλάσσια ρύπανση από την ομάδα ειδικών GESAMP (United Nations Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine pollution). Χαρακτηρίστηκε την καθορίζει ως *“την εισαγωγή από τον άνθρωπο στο θαλάσσιο περιβάλλον (συμπεριλαμβανομένων και των εκβολών των ποταμών) ουσιών ή ενέργειας, άμεσα ή έμμεσα, με αποτέλεσμα δηλητηριώδεις συνέπειες, όπως βλάβες σε έμβιους οργανισμούς, κίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία, παρεμπόδιση θαλάσσιων δραστηριοτήτων συμπεριλαμβανομένης της αλιείας, μείωση της ποιότητας για τη χρήση του*

θαλασσινού νερού και ελάττωση της θελκτικότητας των υδάτων” (Καρβούνης, 1991).

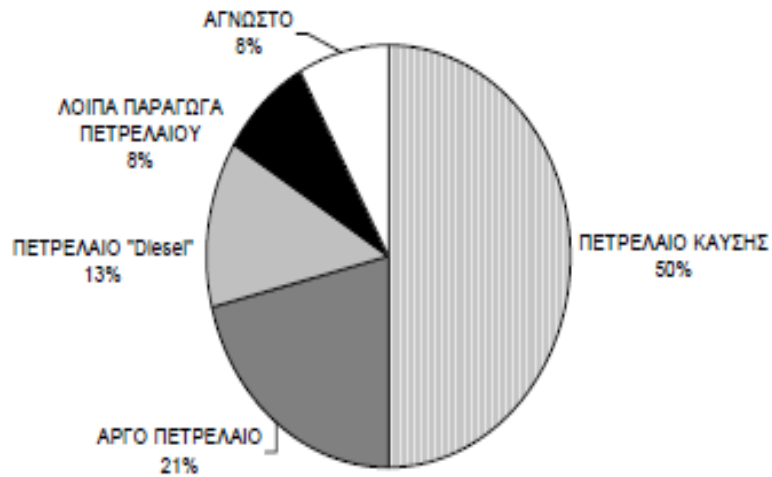
Μια από τις σημαντικότερες πηγές θαλάσσιας ρύπανσης είναι τα πετρελαιοειδή. Κάθε χρόνο καταλήγουν στη θάλασσα εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου, σε πλανητικό επίπεδο, ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Κατά κόρον προέρχονται από τις θαλάσσιες μεταφορές καυσίμων, αλλά και από αστικές και βιομηχανικές εκροές. Παρόλο που σε γενικές γραμμές οι θαλάσσιες μεταφορές θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, εντούτοις σε περίπτωση πετρελαϊκής ρύπανσης, τα αποτελέσματα είναι πολύ σοβαρά. Σε περιπτώσεις ατυχημάτων πλησίον των ακτών, οι υδρογονάνθρακες -οι οποίοι θάβονται στην άμμο- ανιχνεύονται ακόμα και μετά από πάροδο δεκαετίας. Παράλληλα σε περιοχές όπου υπάρχει άντληση πετρελαίου, όπως η Ερυθρά θάλασσα ή ο Περσικός κόλπος, συμπυκνωμένα πισσώδη υλικά (φθάνουν μέχρι και 30 κιλά πίσσα ανά μέτρο πλάτους των ακτών) καλύπτουν τις παραλίες καθιστώντας τις ουσιαστικά άχρηστες για οποιοδήποτε σκοπό.

Στο Σχήμα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη διαρροής πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον και στο Σχήμα 2.2 η ανάλυση του τύπου του διαρρέοντος πετρελαίου.



Σχήμα 1.1: Διαρροή πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Πηγή: http://ikaros.teipir.gr/mecheng/OPS/files/Env_Biom/Tomos%20B_Kef_11.pdf



Σχήμα 1.2: Τύποι διαρρέοντος πετρελαίου (1993-1995).

Πηγή: http://ikaros.teipir.gr/mecheng/OPS/files/Env_Biom/Tomos%20B_Kef_11.pdf

Εξετάζοντας όμως μια πετρελαϊκή ρύπανση είναι χρήσιμη η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αυτή η χημική ένωση συμπεριφέρεται στο θαλάσσιο περιβάλλον και των επιπτώσεων που έχει αυτή η συμπεριφορά στο θαλάσσιο και παράκτιο οικοσύστημα.

1.2 Συμπεριφορά του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον

Το αργό πετρέλαιο, ή απλά πετρέλαιο, είναι η κοινή ονομασία διαφόρων μιγμάτων χημικών ενώσεων, που βασικά αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο και τις οποίες οι χημικοί ονομάζουν “υδρογονάνθρακες”. Η ποσοστιαία αναλογία (κατά βάρος) των δύο αυτών στοιχείων σε διαφορετικούς τύπους αργού πετρελαίου, που παράγονται σήμερα σε διάφορα μέρη του κόσμου, ποικίλλει μεταξύ 83% και 87% για τον άνθρακα και μεταξύ 11% και 14% για το υδρογόνο.

Καθώς το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα λαμβάνει χώρα μια σειρά διεργασιών, που προκαλούν φυσικές και χημικές μεταβολές στο πετρέλαιο. Η σειρά των διεργασιών αυτών έχει άμεση σχέση με τις επιπτώσεις του πετρελαίου στη θαλάσσια και παράκτια ζώνη όσο και στην αντιμετώπιση της δημιουργηθείσας ρύπανσης. Αυτές έχουν ως εξής (ITOPF, 2002):

1. Εξάπλωση (spreading):

Όταν το πετρέλαιο διαρρέει στην επιφάνεια της θάλασσας έχει την τάση να διασκορπίζεται οριζόντια. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εξάπλωση έχουν να κάνουν με τη βαρύτητα, το ιξώδες του πετρελαίου, τη θερμοκρασία, τα επιφανειακά ρεύματα και την ταχύτητα του ανέμου.

Κατά κανόνα, επικρατεί αρχικά η βαρύτητα, επηρεαζόμενη και από το ιξώδες του πετρελαίου. Ύστερα από λίγες ώρες το πάχος του πετρελαίου θα μειωθεί κατά πολύ και η επιφανειακή τάση διαδέχεται τη βαρύτητα σαν κύρια δύναμη εξάπλωσης. Τυπικά, το πετρέλαιο που διαρρέει σε νερό θα σχηματίσει ένα λεπτό φιλμ, του οποίου το εσωτερικό τμήμα έχει μεγαλύτερο πάχος απ' ό,τι στις άκρες. Τα περισσότερα είδη αργού πετρελαίου εξαπλώνονται σε στρώμα πάχους περίπου 0,3 mm εντός 12 ωρών. Όταν δεν υπάρχουν άλλες επιδράσεις, η εξάπλωση συνεχίζεται μέχρις ότου το πετρέλαιο σχηματίσει στρώμα πάχους από 0,5 μικρά (1 μικρό = 10^{-3} χιλιοστά).

2. Εξάτμιση (evaporation):

Λίγες ώρες μετά την διαρροή, τα ελαφρύτερα συστατικά του πετρελαίου

χάνονται στην ατμόσφαιρα με ρυθμό που εξαρτάται από τον τύπο του πετρελαίου, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα του ανέμου και την κατάσταση της θάλασσας.

Όταν η θάλασσα είναι ταραγμένη ο ρυθμός εξάτμισης αυξάνεται, γιατί διευκολύνεται η απώλεια πετρελαίου από τις κορυφές των κυμάτων, υπό μορφή σταγονιδίων.

Μεγάλες ταχύτητες ανέμου και υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν επίσης τους ρυθμούς εξάτμισης. Το υπόλοιπο πετρέλαιο που παραμένει στη θάλασσα έχει μεγαλύτερη πυκνότητα και ιξώδες απ' ό,τι το αρχικό. Στις περισσότερες κηλίδες αργού πετρελαίου χάνεται μέχρι το 40% του όγκου τους στις πρώτες 48 ώρες, ενώ το βαρύ πετρέλαιο που περιέχει λίγες πτητικές ενώσεις θα παρουσιάσει λίγη εξάτμιση ακόμη και μετά από αρκετές ημέρες. Τα ελαφρά προϊόντα διύλισης, όπως βενζίνη, κηροζίνη και πετρέλαιο ντήζελ θα εξατμισθούν σχεδόν τελείως σε διάστημα ωρών, δημιουργώντας κίνδυνο πυρκαγιάς σε κλειστές περιοχές, όπως τα λιμάνια.

3. Διάλυση (dissolution):

Αποτελεί μια από τις πιο ασημαντες διαδικασίες, καθώς οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες από τους οποίους αποτελείται το πετρέλαιο έχουν μικρή διαλυτότητα στο αλμυρό νερό, ενώ αντίθετα τα πλέον διαλυτά συστατικά του είναι και αυτά που χάνονται γρηγορότερα μέσω της εξάτμισης, η οποία κατά κανόνα προηγείται της διάλυσης. Στην πραγματικότητα, όσο αλμυρότερη είναι η θάλασσα (όπως συμβαίνει στη Μεσόγειο), τόσο ασθενέστερη είναι η διάλυση.

4. Βιοαποικοδόμηση (biodegradation):

Διάφοροι μικροοργανισμοί ή και μικρόβια που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβάλλουν στην μετατροπή του πετρελαίου σε οξειδωμένα προϊόντα. Η θερμοκρασία, οι θρεπτικές ουσίες, η ύπαρξη οξυγόνου και ο τύπος πετρελαίου καθορίζουν τον ρυθμό της αποικοδόμησης. Επειδή τα βακτηρίδια είναι ενεργά στη διαχωριστική επιφάνεια πετρελαίου/νερού, ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνεται όταν σχηματίζονται λεπτές μεμβράνες ή σταγονίδια διασκορπισμένου πετρελαίου σε μεγάλη επιφάνεια. Τα

ελαφρότερα κλάσματα αποικοδομούνται γρηγορότερα απ' ό τι τα κλάσματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Οι πλέον ευνοϊκές θερμοκρασίες για μικροβιακή ανάπτυξη είναι πάνω από 25°C. Κάτω των 5° C οποιαδήποτε ανάπτυξη σταματά. Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό είναι χαμηλή (6 έως 8mg ανά λίτρο) σε σύγκριση με τις ποσότητες που απαιτούνται για πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων: 3 έως 4mg οξυγόνου ανά mg υδρογονάνθρακα για μετατροπή σε CO₂ και H₂O.

5. Μετατροπή σε γαλάκτωμα (emulsification):

Δημιουργείται από τη φυσική μίξη του θαλασσινού νερού με το πετρέλαιο και προκαλείται από πιθανό κυματισμό στην επιφάνεια της θάλασσας. Το γαλάκτωμα που δημιουργείται ονομάζεται «chocolate mousse», είναι περισσότερο ιξώδες και επίμονο από το πετρέλαιο και αυξάνει τον όγκο του ρύπου με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η όποια διαδικασία διάλυσης του πετρελαίου και καταπολέμησης της συνολικής ρύπανσης.

6. Οξείδωση (oxidation):

Είναι η χημική αντίδραση του πετρελαίου με το οξυγόνο. Η ταχύτητα της οξείδωσης εξαρτάται από τον τρόπο εξάπλωσης του πετρελαίου (π.χ. σε λεπτή μεμβράνη) και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Το οξειδωμένο πετρέλαιο διασκορπίζεται ευκολότερα στη θάλασσα διευκολύνοντας την βιοδιάσπασή του. Ωστόσο, σε βαρέα πετρελαία η παραπάνω διαδικασία λειτουργεί αντίστροφα καθιστώντας τα επίμονα και ανθεκτικά στη διάσπαση.

7. Βύθιση και κατακάθιση (sedimentation and sinking):

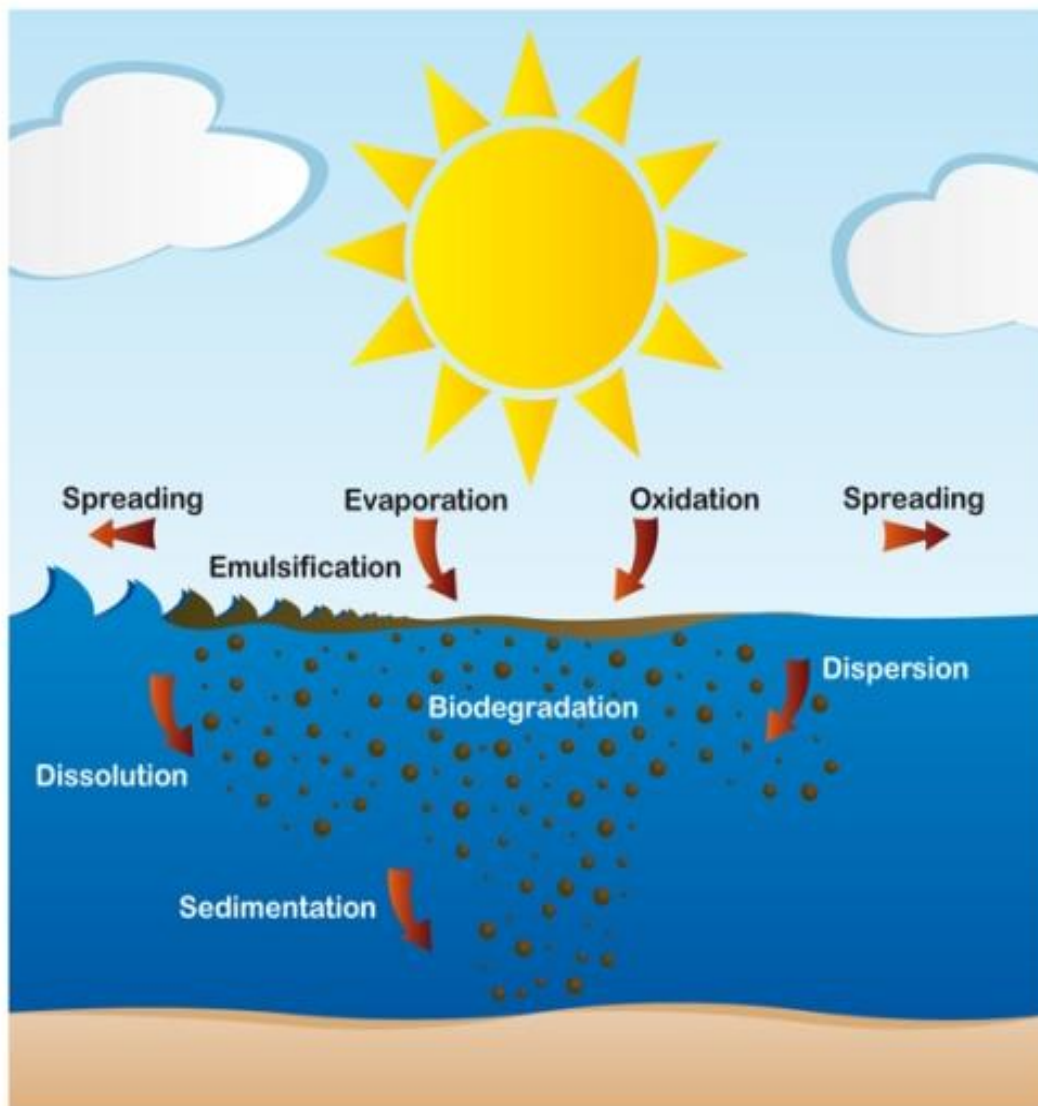
Η προσκόλληση ιζήματος στο πετρέλαιο ή η πτώση της πυκνότητας του επιφανειακού νερού οδηγούν πολλές φορές στη βύθιση της κηλίδας στον πυθμένα της θάλασσας.

8. Κίνηση:

Το πετρέλαιο κινείται σύμφωνα με τη διεύθυνση του ανέμου και με ταχύτητα που φτάνει στο 3% της ταχύτητας του αέρα (Καυκούλας, 2001). Η

παραπάνω ταχύτητα αυξάνεται στην περίπτωση επιφανειακών ρευμάτων. Ένας ακόμα συντελεστής που επηρεάζει την κίνηση του πετρελαίου παράκτια, είναι η ένταση των παλιρροιακών ρευμάτων.

Όλες οι παραπάνω φυσικοχημικές διεργασίες του πετρελαίου, όταν αυτό διαρρέει στο θαλασσινό νερό, απεικονίζονται στο Σχήμα 1.3 ακολούθως.



Σχήμα 1.3: Φυσικοχημικές μεταβολές πετρελαιοειδών.

Πηγή: www.itopf.com

1.3 Επιπτώσεις της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή

Η παρουσία του πετρελαίου στη θάλασσα μπορεί να επιφέρει μια σειρά από επιπτώσεις τόσο στο ίδιο το θαλάσσιο περιβάλλον και τους οργανισμούς του, όσο και στην παράκτια ζώνη που θα πληγεί αν το πετρέλαιο φτάσει στις ακτές.

Συνέπειες φυσικής μορφής:

Η παρουσία πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας λειτουργεί σαν μεμβράνη απλωμένη στην επιφάνεια της θάλασσας και εμποδίζει τις εναλλαγές αέρα/θάλασσας, που είναι απαραίτητες για τους θαλασσίους βιολογικούς κύκλους (Κακούλας, 2001). Επομένως:

- Μειώνει την ανανέωση του οξυγόνου.
- Παρεμβάλλεται στις ακτίνες του ήλιου επιβραδύνοντας έτσι τη χλωροφυλική σύνθεση.
- Έχει σαν επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας και ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών που καταναλώνουν οξυγόνο.

Συνέπειες βιολογικής μορφής¹:

Οι επιπτώσεις του πετρελαίου στο περιβάλλον είναι ποικιλόμορφες και πολύπλοκες. Μερικές εμφανίζονται αμέσως, άλλες είναι μακροχρόνιες. Επιδρούν σε διαφορετικό βαθμό τόσο στο ζωικό όσο και στο φυτικό βασίλειο της θάλασσας. Στην περίπτωση αργών πετρελαίων, τα πλέον πτητικά συστατικά και οι αρωματικές ενώσεις είναι τα πλέον τοξικά. Για τα προϊόντα διύλισης οι πλέον επιβλαβείς επιπτώσεις, προέρχονται γενικά από προϊόντα τα οποία έχουν χαμηλό σημείο βρασμού.

Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου¹:

Εκτός από τη δηλητηρίαση, που προκαλείται από την παρατεταμένη εισπνοή προϊόντων πετρελαίου, η κατανάλωση ορισμένων θαλασσίων ζώων

(ψάρια, οστρακόδερμα, οστρακοειδή) που ήλθαν σε επαφή με το πετρέλαιο μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο, λόγω σωρευτικών επιπτώσεων. Τις περισσότερες όμως φορές, οι επιβλαβείς επιπτώσεις της ρύπανσης γίνονται έμμεσα αντιληπτές μέσω των οικονομικών και οικολογικών επιπτώσεων:

- Ζημιά σε βιολογικές πηγές, θαλάσσια πανίδα και χλωρίδα και κατά συνεπεία εμπόδιση ορισμένων θαλασσιών δραστηριοτήτων.
- Υποβάθμιση χώρων αναψυχής με σοβαρότατες επιπτώσεις στον τουρισμό, που σε όλες σχεδόν τις χώρες της Μεσογείου, είναι θεμελιώδους οικονομικής σημασίας.
- Μείωση της ποιότητας του θαλασσινού νερού με επιπτώσεις στις πολλαπλές χρήσεις του.

Για τους παραπάνω λόγους λοιπόν είναι απαραίτητη η λήψη άμεσων και αποτελεσματικών μέτρων για την προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων από τις αρνητικές επιδράσεις που συνοδεύουν τη διαρροή του πετρελαίου.

¹ Ιστοσελίδα www.oils.gpa.unep.org

1.4 Αντιμετώπιση πετρελαιϊκής ρύπανσης

Με τη δημιουργία ρύπανσης και με την κατάληξη του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας, ενεργοποιούνται διαδικασίες που αφορούν στην αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, ώστε να μειωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι αρνητικές επιπτώσεις της.

Τα τελευταία τριάντα χρόνια η τεχνολογία αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από τα προϊόντα του πετρελαίου έχει παρουσιάσει σημαντική πρόοδο, τόσο σε αποδοτικότητα όσο και στη συμπίεση του κόστους. Οι κυριότερες εν χρήσει μέθοδοι και μέσα καταπολέμησης της ρύπανσης είναι (Τριανταφύλλου, Βεργέτης, 2004):

➔ Μηχανικός Καθαρισμός:

Πρόκειται για την πλέον γνωστή αλλά και πολύπλοκη μέθοδο. Πρακτικά στηρίζεται στη συγκέντρωση και την ανάκτηση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας.

Στον μηχανικό καθαρισμό συνήθως χρησιμοποιούνται φράγματα που βοηθούν στον περιορισμό της έκτασης της ρύπανσης και στη συγκέντρωση του ρύπου για την περισυλλογή του με πετρελαιοσυλλέκτες, σκάφη απορρύπανσης, απορροφητικά υλικά και άλλα.

Αν και η εν λόγω μέθοδος θεωρείται η καθαρότερη και πλέον περιβαλλοντικά φιλική, ωστόσο απαιτεί σημαντικό κόστος εξοπλισμού, σοβαρή και έμπειρη διαχείριση, καθώς και χώρο αποθήκευσης και πρόσθετης επεξεργασίας του αντλούμενου πετρελαίου. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επηρεάζεται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες.

➔ Φράγματα:

Τα φράγματα είναι συσκευές (πλωτά φράγματα) που έχουν ειδικά κατασκευαστεί για τον έλεγχο της κίνησης του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας.

Η διαδικασία επέμβασης συνίσταται στον περιορισμό της πετρελαιοκηλίδας με κατάλληλα πλωτά φράγματα και στην επεξεργασία του επιφανειακού θαλάσσιου νερού, με σκοπό το διαχωρισμό του

πετρελαίου από αυτό. Συχνά τα χρησιμοποιούμενα φράγματα έχουν την ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου, συντελώντας στον περαιτέρω καθαρισμό της περιοχής.

➤ **Πετρελαιοσυλλέκτες (Skimmers):**

Οι πετρελαιοσυλλέκτες είναι κάθε μηχανική συσκευή που έχει ειδικά κατασκευαστεί για να συλλέγει το πετρέλαιο (ή το μίγμα νερού/πετρελαίου) από την επιφάνεια της θάλασσας, χωρίς να αλλάξουν τα φυσικά ή και τα χημικά χαρακτηριστικά του.

➤ **Σκάφη Περισυλλογής (Skimmer Vessels):**

Είναι σκάφη ειδικού τύπου που έχουν προσαρμοσμένη με ειδική σχεδίαση κάποιο τύπο συσκευής περισυλλογής και χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του επιφανειακού στρώματος του ρύπου από τη θάλασσα.

➤ **Απορροφητικά Υλικά (Sorbents):**

Τα απορροφητικά είναι υλικά που χρησιμοποιούν απορροφητικές ή προσκολλητικές ιδιότητες προκειμένου να περισυλλέξουν ρευστά. Τα απορροφητικά υλικά είναι ειδικά σχεδιασμένα για να περισυλλέγουν πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού.

Τα υλικά αυτά διακρίνονται ανάλογα με την πρώτη ύλη κατασκευής τους στις εξής βασικές κατηγορίες :

- Κατεργασμένα Φυτικά (Natural Organic Sorbents).
- Κατεργασμένα Ορυκτά (Mineral Sorbents).
- Συνθετικά - Πολυμερή (Synthetic Sorbents).

Τα απορροφητικά υλικά διασκορπίζονται στην κηλίδα, όπου αφήνονται να κορεστούν από το πετρέλαιο και στη συνέχεια περισυλλέγονται.

➤ **Χημικός Καθαρισμός - Χημικά Διασκορπιστικά:**

Ο διασκορπισμός του πετρελαίου είναι μια φυσική διαδικασία που ακολουθεί την είσοδό του στο θαλασσινό νερό. Το γεγονός αυτό έδωσε την πρώτη ιδέα για τη δημιουργία ουσιών που θα επιτάχυναν τη φυσική διαδικασία του διασκορπισμού του πετρελαίου, δηλαδή τα χημικά διασκορπιστικά. Τα

διασκορπιστικά είναι μίγματα από οργανικούς διαλύτες, που δρουν μεταξύ νερού και πετρελαιοειδών και μειώνουν τη μεταξύ τους επιφανειακή τάση. Τα πρώτα χημικά διασκορπιστικά που χρησιμοποιήθηκαν τη δεκαετία του '60 αποτελούνταν από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ήταν ιδιαίτερα τοξικοί, προκαλώντας επικίνδυνες επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Μάλιστα η επικινδυνότητά τους ανάγκασε τις αρχές να θεσπίσουν κατάλληλο νομικό πλαίσιο, με το οποίο απέκλειαν ευαίσθητες περιοχές από τη χρήση χημικών διασκορπιστικών. Βέβαια τα σημερινά χημικά διασκορπιστικά αποκαλούμενα "τρίτης γενιάς" δεν είναι τόσο τοξικά, εφαρμόζονται δε τόσο από πλωτά μέσα όσο και από αεροσκάφη. Επιπλέον, η απόδοσή τους ευνοείται από τον κυματισμό της θάλασσας, δηλαδή εμφανίζουν αυξημένη αποδοτικότητα εκεί που οι υπόλοιπες μέθοδοι αδυνατούν να αντεπεξεχθούν. Παράλληλα, εφόσον υπάρχει το απαραίτητο νομικό πλαίσιο, αποτελούν την ταχύτερη μέθοδο απορρύπανσης.

➔ Επιτόπια Καύση:

Η επί τόπου καύση των πετρελαιοκηλίδων είναι η πιο σύγχρονη μέθοδος αντιμετώπισης των εκτεταμένων κυρίως περιστατικών ρύπανσης. Σημαντικό στοιχείο για την επιτυχία της μεθόδου είναι η ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιορίζεται η έκταση του ρυπαντή και να αυξάνεται το πάχος της κηλίδας, που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Παράλληλα, η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (έως και 99%) στην πρώτη φάση του ατυχήματος, προτού δηλαδή εξατμισθούν τα εύφλεκτα συστατικά του πετρελαίου ή εξελιχθεί το φαινόμενο της γήρανσης της κηλίδας. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της μεθόδου είναι οι καιρικές συνθήκες, καθώς οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι καθιστούν αδύνατη τη διαδικασία εξωτερικής ανάφλεξης. Αντίθετα, εάν η καύση αρχίσει, οι καιρικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξή της. Τέλος, απαιτείται άριστος συντονισμός της επιχείρησης με ισχυρά και κατάλληλα εξοπλισμένα σκάφη, ενώ η καύση του πετρελαίου επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με αέριους ρυπαντές. Η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται με τη μηχανική περισυλλογή των καταλοίπων της καύσης.

2. ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ

2.1 Γενικά

Κατανοώντας επομένως τις σοβαρές επιπτώσεις για το φυσικό περιβάλλον και πολλές φορές τις ανεπανόρθωτες οικολογικές καταστροφές που προκαλούνται από τη θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή, εξετάζεται στην συνέχεια η αντιμετώπισή της με τη βοήθεια τροποποιημένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών ως προσροφητικών μέσων.

Με τον όρο λιγνοκυτταρινούχα υλικά αναφερόμαστε στις υπολειμματικές μορφές της βιομάζας όπως είναι τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών (άχυρο, κλαδιά, φύλλα, κλπ), τα υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κλπ) και η βιομάζα δασικής προέλευσης (υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κλπ). Τα κύρια συστατικά των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι:

1. Κυτταρίνη
2. Ημικυτταρίνες
3. Λιγνίνη
4. Τέφρα
5. Εκχυλίσμα

Η σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διαφοροποιείται ανάλογα με τη προέλευση τους. Σε γενικές γραμμές όμως, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη (~45% του ξηρού βάρους), ημικυτταρίνη (~30% ξηρού βάρους) και λιγνίνη (~25% ξηρού βάρους). (Almin et al., 1972)

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη σχηματίζουν ένα σύμπλοκο, του οποίου η διάσπαση είναι καθοριστικής σημασίας, έτσι ώστε να επιτευχθεί αποδοτική υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προς διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα. Αντίθετα, αυτό δε μπορεί να συμβεί με τη λιγνίνη. (McMillan, 1994) Ειδικότερα, τα μακρομόρια της κυτταρίνης είναι προσανατολισμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ινώδεις μικροδομές γνωστές ως μικροϊνίδια (microfibrils) με αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο. Στη συνέχεια, μερικά μικροϊνίδια συνδέονται

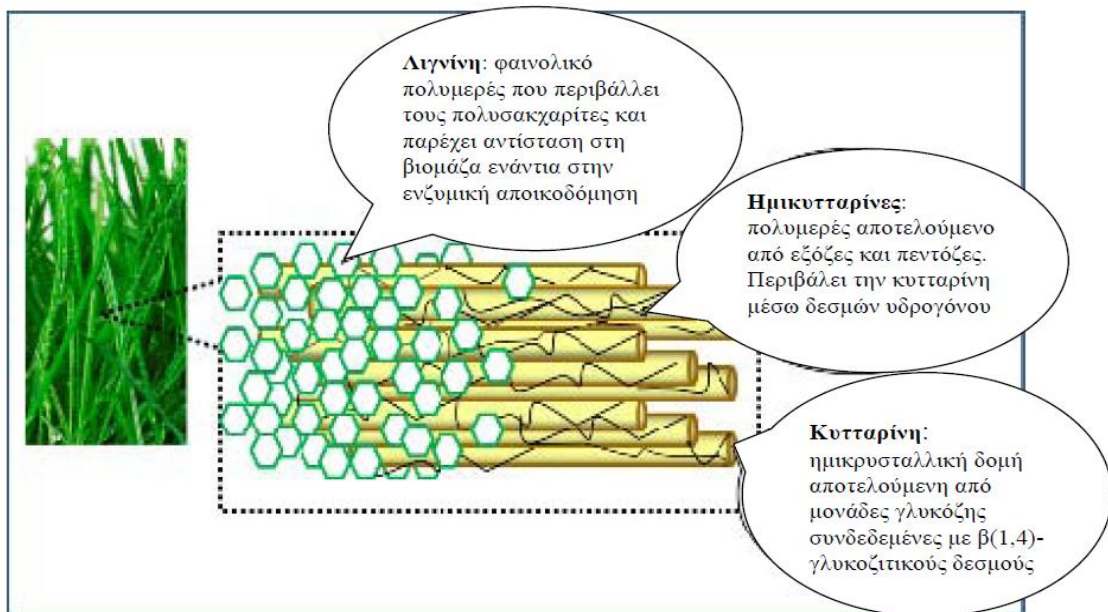
μεταξύ τους και σχηματίζουν τα κυτταρικά ινίδια (fibrils), τα οποία με τη σειρά τους συμπλέκονται με τη βοήθεια των άμορφων μακρομοριακών αλυσίδων των ημικυτταρίνων και της λιγνίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό των ινών (fibers).

Πίνακας 2.1: Σύσταση διαφόρων λιγνοκυτταρινούχων υλικών. (Peters, 2007)

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)
Ξυλεία φυλλοβόλων δέντρων	43-47	25-35	16-24
Ξυλεία κωνοφόρων δέντρων	40-44	25-29	25-31
Άχυρο σίτου	30	50	15
Στελέχη από αραβόσιτο	45	35	15
Χαρτί	85-99	0	0-15
Απορρίμματα	60	20	20

2.2 Σύσταση και δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Η χημική σύσταση και η φυσική δομή των ΛΚΥ επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής διαφόρων τεχνολογιών αξιοποίησης τους. Μεταξύ των διαφόρων ΛΚΥ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές όσον αφορά την περιεκτικότητά τους στα κύρια συστατικά. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προέλευση, στις κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες ανάπτυξης της φυτικής ύλης, αλλά και στη χρησιμοποίηση διαφορετικών κριτηρίων κατάταξης ορισμένων συστατικών σε ομάδες. Το άχυρο σιταριού για παράδειγμα, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα εργασία, αποτελείται από κυτταρίνη (~30% του ξηρού βάρους), ημικυτταρίνη (~50% ξηρού βάρους) και λιγνίνη (~15% ξηρού βάρους). (Sun, Cheng, 2002) Η λιγνίνη συνδέεται τόσο με την κυτταρίνη, όσο και με τις ημικυτταρίνες, σχηματίζοντας ένα αδιαπέραστο φυσικό κάλυμμα στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών οργανισμών. Με αυτό τον τρόπο παρέχει στο κυτταρικό τοίχωμα μηχανική υποστήριξη, αδιαπερατότητα, αντίσταση στις προσβολές από μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τις διάφορες βιολογικές και βιοχημικές δράσεις.



Σχήμα 2.1: Δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Πηγή: www.napier.ac.uk

Κυτταρίνη:

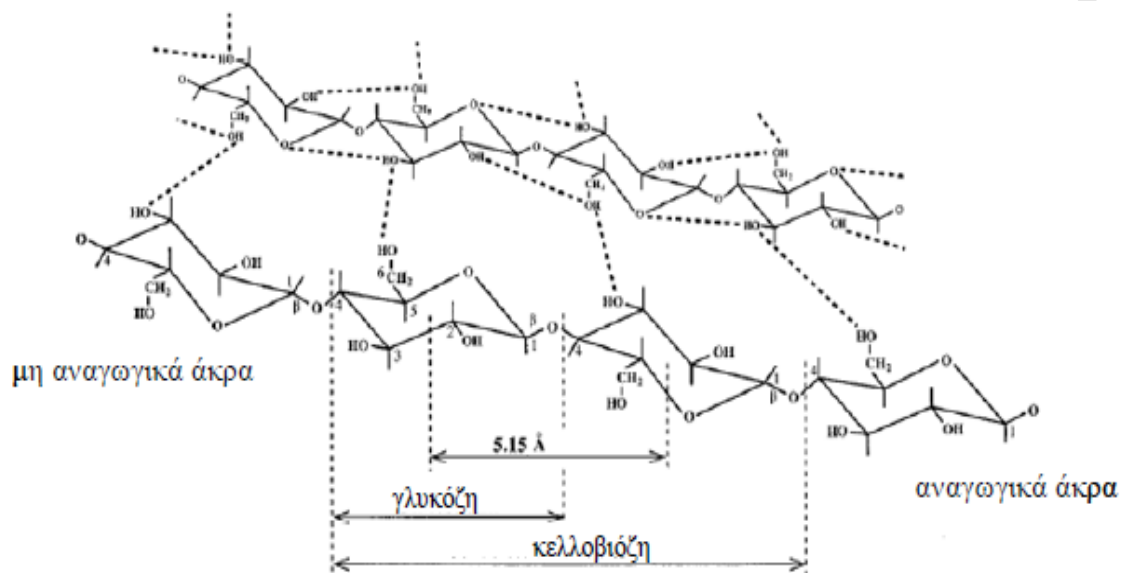
Η κυτταρίνη (cellulose) είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στην φύση οργανικές ενώσεις, με παρουσία που εκτιμάται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο.

Είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών και έχει πάρει το όνομα της για αυτό το λόγο. Η ύπαρξη της στην ανώτερη τάξη του φυτικού βασιλείου είναι αποδεδειγμένη, αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι υπάρχει και σε αρκετά κατώτερα είδη.

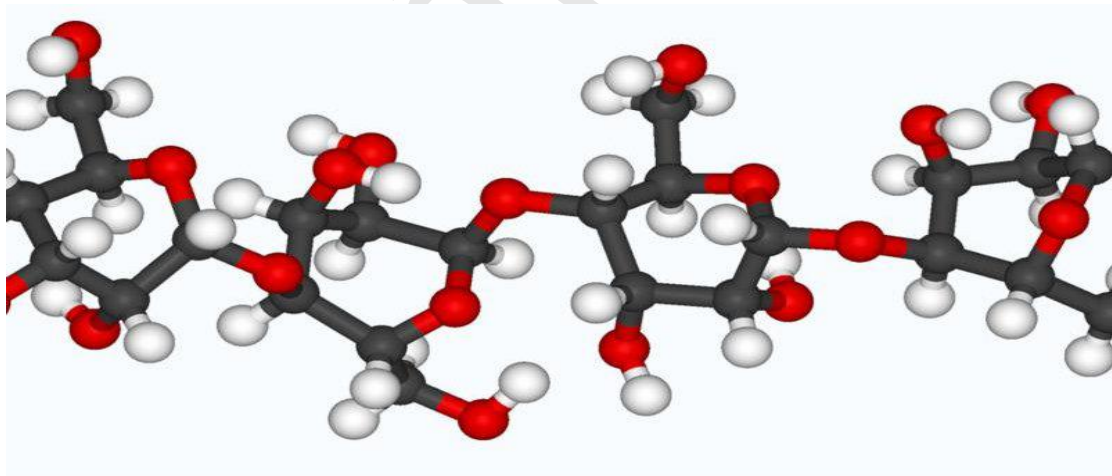
Οι ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για απεριόριστες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από διαφορετικές φυτικές πηγές. Ξυλώδης ύλη, βαμβάκι, άχυρο, βλαστοί (κοτσάνια), εσωτερικοί φλοιοί, φλοιοί σπόρων κ.λ.π. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, κυρίως άχυρου, είναι σημαντική πηγή κυτταρίνης. Το άχυρο σιταριού, κριθαριού και ρυζιού, οι βλαστοί και τα κότσαλα του καλαμποκιού συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον μας ως πηγές κυτταρίνης. (Abatzoglou et al. 1992)

Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο από μονομερή D-γλυκόζης, συνδεδεμένα με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, με μέσο βαθμό πολυμερισμού από 100 έως 20000. (Zhang & Lynd, 2004)

Για τη δημιουργία του β-1,4-γλυκοζιτικού δεσμού, δύο μονάδες γλυκόζης συνδέονται με ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός μορίου νερού μεταξύ των υδροξυλίων των ανθράκων 1 και 4, αντίστοιχα. Κάθε μονομερές γλυκόζης (δακτύλιος γλυκοπυρανόζης) περιστρέφεται γύρω από τον β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό κατά 180° ως προς το γειτονικό του μονομερές, με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της κυτταρίνης να είναι ο δισακχαρίτης της κελλοβιόζης και όχι η γλυκόζη. Η διαμόρφωση αυτή σε συνδυασμό με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ: α) του ατόμου του οξυγόνου από το ένα μονομερές της γλυκόζης και του ατόμου του υδρογόνου από το υδροξύλιο του C₃ του γειτονικού μονομερούς της γλυκόζης, και β) των υδροξυλίων του C₂ του ενός μονομερούς και C₆ του γειτονικού μονομερούς, προσδίδει στην αλυσίδα της κυτταρίνης εξαιρετική αντοχή και σταθερότητα (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Μοριακή δομή κυτταρίνης.

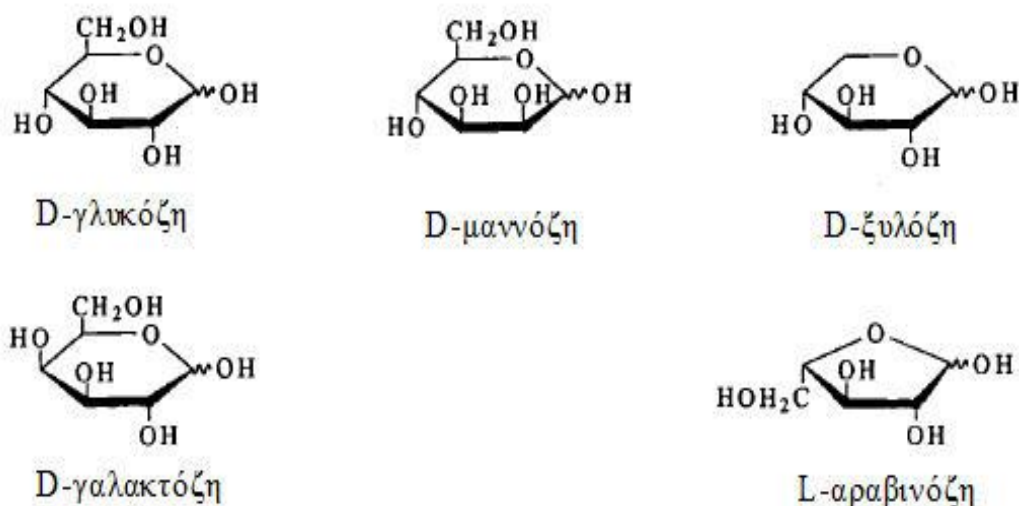


Σχήμα 2.3: Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο).

Ημικυτταρίνες:

Ο όρος ημικυτταρίνες αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών με δομικές μονάδες κυρίως τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-ραμνόζη, L-φουκόζη, αλλά και τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη καθώς και τα ουρανικά οξέα D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικό οξύ.

Οι ημικυτταρίνες είναι ετεροπολυμερή, δηλαδή δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Ανάλογα με το είδος του μονομερούς που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες, μαννάνες, κλπ. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια μιας κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών έχουν πλευρικές διακλαδώσεις. (Gaillard, 1965)

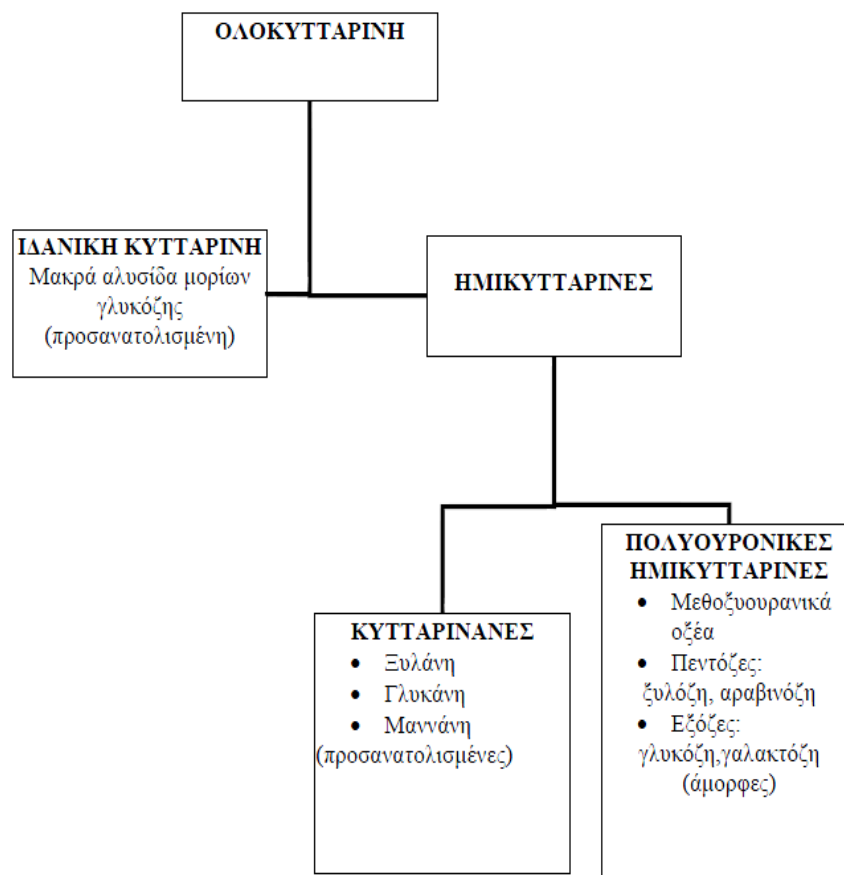


Σχήμα 2.4: Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης.

Στη φυσική τους κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα οι ημικυτταρίνες δεν σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Η ύπαρξη πλευρικών διακλαδώσεων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων μικρού σχετικά μήκους και η παρουσία της λιγνίνης δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη περιοχών μεγάλου βαθμού προσανατολισμού με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλια

τους. Οι ημικυτταρίνες κατά τη βιοσύνθεσή τους εναποτίθενται στους πόρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης σχηματίζοντας ένα συνεχές άμορφο σύστημα που αλληλοεισδύει με αυτό της κυτταρίνης. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτοταγές τοίχωμα.

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Συνολικά μπορούμε να δώσουμε μία σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών με το ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 2.5: Ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών.

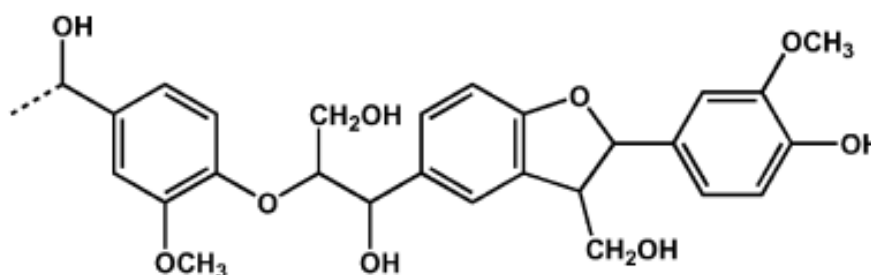
Είναι αποδεκτό από τους περισσότερους ερευνητές ότι οι ημικυτταρίνες συνδέονται χημικά με μέρος της λιγνίνης, και μάλιστα πιστεύεται ότι η

παρουσία των υδατανθράκων είναι προϋπόθεση για την βιοσύνθεση της λιγνίνης. (Haun, 1970)

Λιγνίνη:

Η λιγνίνη (Lignin) είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος που δεν περιέχει καθόλου σάκχαρα, έχει άμορφη τρισδιάστατη πλεγματοειδή δομή και διαχωρίζεται με κατεργασία με πολύ πυκνό θειικό οξύ (72% κατά Klason), όπου διαλύονται όλα τα άλλα συστατικά της φυτικής ύλης. Είναι η δεύτερη σε ποσότητα μετά την κυτταρίνη πολυμερής ουσία στον φυτικό κόσμο και παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των κυττάρων των κυτταρινούχων υλικών. Το συστατικό το οποίο συγκρατεί τις ίνες της κυτταρίνης μαζί είναι η πολυμερής ουσία της λιγνίνης. Οι συγκολλητικές ιδιότητες της λιγνίνης είναι τόσο σημαντικές ώστε είναι δυνατόν με κατάλληλη κατεργασία να συγκολλησει κομματάκια ξύλου. (Carre et al., 1984)

Η λιγνίνη αποτελείται βασικά από ομάδες φαινυλοπροπανίου όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε την μορφή γουαιακόλης και άλλοτε συριγγόλης. Στο ξύλο των κωνοφόρων δέντρων βρίσκουμε αποκλειστικά μονάδες γουαιακυλπροπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 25-35%), ενώ στα άχυρα, βρίσκουμε το μεικτό τύπο γουαικύλ- και συριγγύλ- προπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 15-25%). (Neilson & Richards, 1982)



Σχήμα 2.6: Μοριακή δομή λιγνίνης.

Τέφρα:

Η τέφρα περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600°C. Τα κυρίαρχα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα. Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κατά βάρος. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια ενώ στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστήριων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση.

Εκχύλισμα:

Ως εκχύλισμα ορίζονται οι οργανικές ουσίες που περιέχονται σε σημαντικό ποσοστό στα λιγνικυτταρινούχα και είναι δυνατόν να εκχυλιστούν σε διάφορα συστήματα διαλυτών χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η δομή του υλικού. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσματα διαιρούνται γενικά σε 3 ομάδες: τα τερπένια, τις ρητίνες και τις φαινόλες. Στα εκχυλίσματα συγκαταλέγονται επίσης μικρές ποσότητες ουσιών που δεν ανήκουν στο κυτταρικό τοίχωμα, όπως πρωτεΐνες, αιθέρια έλαια και χρωστικές ουσίες. Τα εκχυλίσματα εναποτίθενται στους κενούς χώρους και τις κυτταρικές κοιλότητες του ξύλου και εκεί οφείλεται κατά κύριο λόγο η ευκολία στο διαχωρισμού τους. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε είδη ξύλου της εύκρατης ζώνης είναι μικρό, 0,5-2%, και είναι αυξημένο στις ρίζες και στους τραυματικούς ιστούς. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε ξύλο τροπικών ειδών μπορεί να φθάσει μέχρι και 10-15%. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

2.3 Άχυρο

Ανάμεσα στα διάφορα υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών είναι και το άχυρο σιτηρών, το οποίο και έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία. Είναι ένα λιγνοκυτταρινούχο υλικό, πλούσιο σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Η σύσταση του άχυρου σιταριού παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.2: Σύσταση άχυρου σιταριού. (Sidiras et al., 2011)

Σύσταση:	% ξηρού βάρους
Κυτταρίνη	32,7
Ημικυτταρίνη	24,5
Ξυλόζη	19,3
Αραβινόζη	2,7
Ομάδες ακετυλίου	2,5
Λιγνίνη	16,8
Τέφρα	4,7

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με τα στοιχεία του Υπ. Γεωργίας, η μέση ετήσια παραγωγή άχυρου (Πίνακας 2.3) από σίτο και κριθάρι που αποτελούν και τα δύο σπουδαιότερα δημητριακά στην Ελλάδα υπολογίζεται περίπου στους 1.400.000 τόνους. Το μεγαλύτερο μέρος του άχυρου περίπου 40% παράγεται στην Μακεδονία και Θράκη ενώ το 23% παράγεται στη Θεσσαλία. Ένα μικρό μέρος από το παραγόμενο άχυρο, γύρω στους 40.000 τόνους οδεύει για κτηνοτροφική χρήση ενώ μεγάλες ποσότητες καίγονται δημιουργώντας ποικίλα προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης. Επίσης το άχυρο θεωρείται πολύ καλό υλικό για την παραγωγή κομπόστας σε ανάμιξη με άλλα γεωργικά κυρίως απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση σε άζωτο. Έτσι, μεγάλες ποσότητες απορροφώντας από τις βιομηχανίες παραγωγής καθώς

και άλλες εταιρίες κομποστοποίησης. Αν και η τιμή του είναι πολύ μικρή στον τόπο παραγωγής του, το μεγαλύτερο έξοδο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την εκτίμηση του κόστους του τελικού προϊόντος, είναι η δαπάνη συλλογής και μεταφοράς. (Ballesteros et al., 2000)

Πίνακας 2.3: Ετήσια παραγωγή άχυρου και δημητριακών σε χιλιάδες τόνους.

Έτος	Σιτάρι	Κριθάρι	Άχυρο *
2000	1770	255	1114
1999	2022	320	1288
1998	2167	334	1375
1997	1849	348	1208
1996	1762	346	1159
1995	2138	440	1418
1994	2472	446	1605
1993	2012	391	1322
1992	2302	436	1506
1991	3216	502	2045

* Υπολογίζεται στο 0.55 του βάρους του καρπού.

Στην παρούσα εργασία, όπως έχει αναφερθεί, εξετάζεται η αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τη βοήθεια τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού και συγκεκριμένα άχυρου σιταριού ως προσροφητικό μέσο. Για χρήση του άχυρου ως προσροφητικό υλικό γίνεται τροποποίησή του. Η τροποποίηση αυτή περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο της ελάτωσης του μεγέθους του. Το άχυρο εναποτίθεται σε σχήμα μπάλας (Σχήμα 2.7) στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου, όπου και ακολουθεί η ελάτωση του μεγέθους του μέσω χειροκίνητης κοπής του σε διαστάσεις από 1 έως 2cm.



Σχήμα 2.7: Άχυρο πριν την ελάττωση του μεγέθους του.

Ακολουθεί η επεξεργασία του στο αυτόκλειστο, όπου τοποθετείται στο αυτόκλειστο δοχείο μαζί με τα υπόλοιπα, διαφορετικά κατά περίπτωση, αντιδρώντα. Εκεί, συντελείται η επιθυμητή αντίδραση μετά το πέρας της οποίας το άχυρο εξάγεται από το αυτόκλειστο δοχείο και προωθείται στο στάδιο της διήθησης.

Έπειτα από την απομάκρυνση του άχυρου από το στάδιο της διήθησης, το άχυρο τοποθετείται σε φούρνο όπου και παραμένει για 24 ώρες. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, λαμβάνεται δείγμα ενός γραμμαρίου από το άχυρο το οποίο τοποθετείται σε κάψα στον φούρνο για 2 ώρες. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, η κάψα τοποθετείται στο ξηραντήριο για 2 ώρες και έπειτα ζυγίζεται εκ νέου και μέσω της διαφοράς του βάρους υπολογίζεται η υγρασία του δείγματος. Τέλος στο στάδιο της προσρόφησης εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του δείγματος άχυρου που λήφθηκε από την παραπάνω διαδικασία σε συγκεκριμένες ουσίες και συγκεκριμένα σε πετρελαιοειδή.

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Έμφαση λοιπόν δίνεται στη χρήση των γεωργικών καταλοίπων και παραπροϊόντων για την παραγωγή αιθανόλης και άλλων χημικών έχει επιστήσει την προσοχή πολλών ερευνητών έχει ήδη ερευνηθεί για παράδειγμα η χρήση βιόμαζας από ελιά (Cara et al., 2008), του άχυρου σιταριού (Perez et al., 2008) και πολλών άλλων (Kadar et al., 2007).

Η προεπεξεργασία είναι ένα σημαντικό βήμα για τη χρήση των υλικών αυτών σε αυτές τις διαδικασίες εξαιτίας της μερικώς άμορφης δομής της κυτταρίνης και των φυσικο-χημικών φραγμών που δημιουργούνται από τη λιγνίνη και τις ημικυτταρίνες.

Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιόμαζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες (Sidiras and Koukios, 1989). Στην κατεύθυνση αυτή ακολουθούνται δύο προσεγγίσεις. Η μία είναι η βελτίωση της ευκολίας πρόσβασης των διεισδυτικών μέσων στο κυτταρινικό υπόστρωμα και η άλλη είναι η αύξηση της αποτελεσματικότητας των υδρολυτικών μέσων. Για να βελτιωθεί η προσβασιμότητα των ενζύμων στην κυτταρίνη, έχουν προταθεί διαφορετικές μέθοδοι τροποποίησης. Οι διάφορες προκατεργασίες μπορεί να είναι φυσικές, χημικές ή βιολογικές. Πολλές φορές ο συνδυασμός δύο ή και περισσότερων τεχνικών συνδυάζονται για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα.

Βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και εκτεταμένων βιομηχανικών εφαρμογών σε διεθνές επίπεδο είναι η όξινη υδρόλυση, η απολιγνίνωση, η άλεση και η χρήση διαλυτών. Για σιτάρι, άχυρο, καλαμπόκι και κριθάρι έχουν γίνει προσπάθειες με ατμοποίηση, αλκαλική επεξεργασία, αμμωνία και άλεση.

3.1 Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Οι μέθοδοι προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αναλυτικότερα διακρίνονται σε φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές. (Sun & Cheng, 2002) Οι φυσικές μέθοδοι προκατεργασίας είναι ο μηχανικός τεμαχισμός και η πυρόλυση. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι προκατεργασίας είναι η εκτόνωση με ατμό, με αμμωνία ή με CO₂. Οι χημικές μέθοδοι προκατεργασίας είναι η υδρόλυση με οξύ (συνήθως H₂SO₄ και HCl), υδρόλυση με βάση (συνήθως NaOH) κ.ά.. Και οι βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι για παράδειγμα η χρήση λιγνολυτικών ειδών μυκήτων για τη βιοαποδόμηση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης.

Ωστόσο, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η αυτοϋδρόλυση με εκτόνωση ατμού (steam explosion) και η προϋδρόλυση με χρήση αραιού οξέος (dilute acid prehydrolysis). (Pandey 1998)

3.1.1 Όξινη Υδρόλυση

Πολυάριθμοι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης. (Wenzl 1980)

Κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες αλυσίδες, αλλά με την ίδια βασική δομή. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό,

μονοσακχαρίτες. Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές, γι' αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) της πρώτης ύλης. (Koukios 1985)

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, φρουκτόζη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα. (Koukios 1985)

3.1.2 Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Πυκνό Οξύ

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72% θειϊκό οξύ (H_2SO_4) ή 42% υδροχλωρικό οξύ (HCl), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Gretlein 1978) Ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών (polysaccharides) ευνοεί τον σχηματισμό

ολιγοσακχαριτών (oligosaccharides) με επικρατέστερη την κελλοτετρόζη (cellotetrose), που δεν αποικοδομούνται στο πυκνό οξύ (concentrated acid) σε μονοσακχαρίτες (monosaccharides). Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120°C για 1 έως 3 h. Είναι πολύ σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης. Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Συνήθως χρησιμοποιούνται κυρίως το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, αλλά επίσης και το φωσφορικό, το μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικά. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτάται από το είδος του οξέος. Για το υδροχλωρικό οξύ είναι >40%, για το θειικό >60% και για το τριφθορο-οξικό 100%. Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό υδροχλωρικό ή θειικό οξύ είναι μια αρκετά παλιά τεχνική.

3.1.3 Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Αραιό Οξύ

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ' ό,τι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Κατά την διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και 3 με 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100-240°C. Αρκετά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό και το νιτρικό. Συνηθέστερη όμως είναι η χρήση των δύο πρώτων. Η υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110-140°C το τμήμα τις ημικυτταρίνης υδρολύεται ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170°C και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240°C. Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για

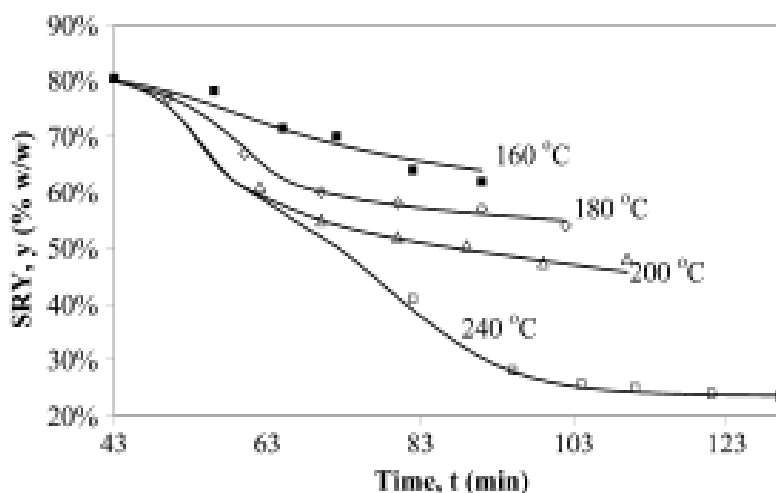
διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το μοντέλο για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα και αφορά την αρχική υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες (120-150) και έπειτα την υδρόλυση της κυτταρίνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 240°C. (Aravamuthan et al., 1986, Stinson 1983)

Το πρώτο στάδιο το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, έχουμε προσβολή του πλέγματος λιγνίνης-ημικυτταρίνης το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων για αυτό πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου. Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170°C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος ούτως ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

3.2 Αυτοϋδρόλυση

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών τα οποία είναι σημαντική πηγή ζυμώσιμων σακχάρων για βιομηχανική χρήση. Ωστόσο, δομικοί και συνθετικοί παράγοντες εμποδίζουν την ενζυματική χώνευση της κυτταρίνης, η οποία βρίσκεται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. (Mosier et al., 2005) Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες (Sidiras and Koukios, 1989) Η αυτοϋδρόλυση, ως μέθοδος προκατεργασίας (Lee et al., 2009), μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Πολλά γεωργικά κατάλοιπα (μείγματα αραβοσίτου, φλοιός αμυγδάλων, πυρήνες ελιάς, φλοιός ρυζιού, άχυρο σιταριού, άχυρο κριθαριού), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ξυλο-ολιγοσακχαριτών μέσω της αυτοϋδρόλυσης. Ανεξάρτητα από τη δομή των ετεροξυλανικών ενώσεών τους, όλα τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να παράγουν ξυλο-ολιγομερή από μερικώς ακετυλιωμένα 4-O-methylglucuronoxylan. Παρόλα αυτά, εμφανίζουν διαφορετικούς βαθμούς υποκατάστασης και για τις ακετυλομάδες και για τις ομάδες 4-O-methylglucuronic acid. Τα χαρακτηριστικά των απροκατέργαστων υλικών προσδιορίζουν την απόδοση και τη σύνθεση των ολιγοσακχαριτών. Η απόδοση δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα του απροκατέργαστου υλικού σε ξυλάνη, αλλά και την περιεκτικότητά του σε ακετυλικές ομάδες. (Beluza et al., 1986) Αυτό οφείλεται κυρίως στη διάσπαση, μέσω της οποίας απελευθερώνεται οξικό οξύ, το οποίο καταλύει τον αποπολυμερισμό της ξυλάνης σε ξυλο-ολιγοσακχαρίτες και σε πολυμερή της ξυλάνης με χαμηλό μοριακό βάρος.



Σχήμα 3.1: Τιμές απόδοσης σε στερεό, κατά την υδρόλυση άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης t . (Sidiras et al., 2011)

Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και

τα δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η αυτοϋδρόλυση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνεται το φαινόμενο διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνονται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται καθώς οι συνθήκες λειτουργίας είναι ήπιες. (Parisi, 1989)

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως:

- i. Η διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- ii. Η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών χρησιμοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion).
- iii. Σαν προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης. (Gretlein et al. 1991)



Σχήμα 3.2: Μεταλλικός αυτόκλειστος αντιδραστήρας PARR 4843 χωρητικότητας 3,75L, Εργαστηρίου «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς.

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Ως φυσική προσρόφηση ορίζεται ένα αντιστρεπτό φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια και τα άτομα μίας υγρής ή αέριας φάσης κατακρατούνται στις επιφάνειες στερεών προσροφητικών μέσων με μεγάλο πορώδες. Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται εκρόφηση. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (adsorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (adsorbate). Η διεργασία της προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται εντατικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όμως η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και μείωσης της τοξικότητας αυτών οδήγησε στην εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης. (Metcalf and Eddy, 2003)

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινιστεί η διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. Απορρόφηση λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η προσρόφηση αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα. (Anunciado et al., 2005)

Αρχικά το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομα τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές. Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται λοιπόν ως προσροφητικά μέσα και για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated

alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού.

Επομένως το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

- ➔ Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:
Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιγόνες μάσκες.
- ➔ Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:
Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.
- ➔ Προσρόφηση ουσιών από υγρά:
Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- ➔ Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.

- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης επομένως είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.
- Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιγόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του.

4.1 Προσροφητικά υλικά

Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα. Προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, ένα

προσοφητικό μέσο πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που συνεπάγεται υψηλώς πορώδη δομή με πολύ μικρούς πόρους. Τέτοια μικροπορώδη στερεά παράγονται με διαφορετικούς τρόπους. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) καθώς και ο ζβάνθρακας (charcoal), η χιτίνη (chitin-chitosan), ο άργιλος (clay) καθώς και σε σύνθλιψη οργανικά υλικά (crushed organic matters: seeds rice, etc).

Πολλά από τα παραπάνω προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση διαφόρων ρυπαντών από τα υγρά απόβλητα και προτιμούνται λόγω της υψηλής προσροφητικής τους ικανότητας και της αποτελεσματικότητας. (El-Naas et al., 2010)

Ένα βασικό μειονέκτημα τους όμως είναι το υψηλό τους κόστος. Για το λόγο αυτό, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για φθηνά υλικά τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του ενεργού άνθρακα. Τέτοια, είναι κυρίως υπολείμματα ξύλου και αγροτικά κατάλοιπα είτε απροκατατέργαστα είτε προκατεργασμένα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν το πριονίδι ξύλου και πολλά αγροτικά κατάλοιπα όπως άχυρο, ροκανίδια και κότσαλα αραβοσίτου. (Fengel & Wegener, 1984)

Η διαδικασία της προσρόφησης, χρησιμοποιώντας τέτοια υλικά ως προσροφητικά μέσα, εξελίσσεται πολύ γρήγορα ως προτιμώμενη μέθοδος, εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της απλής τεχνολογίας και της φιλικότητας ως προς το περιβάλλον. (Ibrahim et al., 2009)

4.2 Υλικά προσρόφησης πετρελαιοειδών

Πολλά διαφορετικά γεωργικά κατάλοιπα έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα προσρόφησης πετρελαιοειδών από ερευνητές.

Οι φυσικές ίνες όπως το μαλλί, το βαμβάκι, το κενάφ έχουν πιο υψηλές προσροφητικές ικανότητες από τις εμπορικά διαθέσιμες συνθετικές ίνες. Σύμφωνα με τη μελέτη των Said et al. (2009), υψηλές ικανότητες προσρόφησης πετρελαίου διαθέτει και το υπόλειμμα εκχύλισης σακχάρου (bagasse). Επίσης έρευνες έχουν δείξει ότι το πριονίδι, μεταξύ άλλων προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως διάφορα γεωργικά

κατάλοιπα, αποτελεί εξαιρετικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση πετρελαιοειδών από τα υγρά απόβλητα. Οι Ibrahim et al. (2009) έδειξαν για το άχυρο κριθαριού ότι είναι πολύ καλό προσροφητικό υλικό για πετρελαιοειδή.

Επομένως, τα προσροφητικά υλικά συμβάλουν στην αντιμετώπιση της ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Συγκεκριμένα το άχυρο, που έχει χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα εργασία, είναι ένα ανανεώσιμο υλικό για την παραγωγή κυτταρίνης, γλυκόζης και άλλων χημικών ενώσεων. Η κηροειδής επιφάνεια του άχυρου το κάνει ικανό να προσροφά υδροφοβικά υγρά. Έρευνες έχουν δείξει ότι μικροοργανισμοί που αποικοδομούν υδρογονάνθρακες είναι παρόντες σε όλα τα υδάτινα οικοσυστήματα και είναι άφθονοι όπου υπάρχουν πετρελαιοειδή. Για το λόγο αυτό, οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του άχυρου μπορούν να παράγουν ένζυμα για τη διάσπαση του πετρελαιοειδούς. (Jezewska et al., 2003) Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα επιλογής του άχυρου ως προσροφητικό υλικό για καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα το άχυρο κριθαριού είναι πολύ καλό προσροφητικό υλικό για πετρελαιοειδή αλλά το απροκατέργαστο άχυρο έχει πολύ χαμηλή λιποφιλική ικανότητα. Η τροποποίησή του με κατιονικό αντιδραστήριο είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της ικανότητάς του να προσροφά πετρελαιοειδή.

4.3 Υδροφιλικότητα και λιποφιλικότητα υλικών προσρόφησης πετρελαιοειδών

Για να ελέγξουμε όμως την ικανότητα των προσροφητικών μέσων να μαζέψουν το πετρελαιοειδές αρκεί να υπολογίσουμε και να συγκρίνουμε την προσροφητική τους ικανότητα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της Υδροφιλικότητας και της Λιποφιλικότητας.

➔ Υδροφιλικότητα

Υδροφιλικό λέμε ένα μόριο ή ένα τμήμα του μορίου που έλκει μόρια ύδατος για το σχηματισμό για παράδειγμα δεσμών υδρογόνου. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε πως με τον όρο Υδροφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά νερό.

➔ Λιποφιλικότητα

Με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε το μέτρο της συγγένειας μιας ουσίας ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας με ένα λιποφιλικό περιβάλλον. Μετρείται συνήθως ως συντελεστής κατανομής σε ένα διφασικό σύστημα (όπως π.χ. στο σύστημα n-οκτανόλης: ύδατος) ή ως δείκτης κατακράτησης σε σύστημα HPLC αντίστροφης φάσης (reverse phase liquid chromatography). Επομένως με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά πετρελαιοειδές.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Εξοπλισμός –Υλικά

- Προσροφητικό μέσο (άχυρο σιταριού απροκατέργαστο ή τροποποιημένο 4g)
- Πετρελαιοειδές (ντήζελ κίνησης ή αργό πετρέλαιο 50ml) / Θαλασσινό Νερό (1L)
- Πετρελαιοειδές (ντήζελ κίνησης 100ml)
- 1 ποτήρι ζέσεως 2L
- 1 ποτήρι ζέσεως 50 ml
- 1 κόσκινο
- 1 κουβάς μικρός
- 1 Ηθμός
- 1 πιάτο
- 1 ζυγαριά ακριβείας
- 1 ογκομετρικός κύλινδρος 1L
- 1 γυάλινος αναδευτήρας
- Αποστακτική Στήλη
- Ελαιόλουτρο σιλικόνης με θερμοστάτη

5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

5.2.1 Προκατεργασία με αυτοϋδρόλυση υλικού

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό μέσο είναι το άχυρο σιταριού. Το άχυρο τροποποιήθηκε με τη διεργασία της αυτοϋδρόλυσης, η οποία διεξήχθη σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα PARR 4843, χωρητικότητας 3,75 λίτρων. Ο χρόνος υδρόλυσης ήταν 0 - 50min, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται ο χρόνος προθέρμανσης, ο οποίος προστίθεται στις ισόθερμες περιόδους αντίδρασης ώστε να υπολογιστεί ο χρόνος αυτοϋδρόλυσης t . Η αντίδραση καταλύθηκε από οργανικά οξέα που παρήχθησαν από το ίδιο το άχυρο κατά τη διάρκεια της αυτοϋδρόλυσης σε αναλογία υγρό - στερεό 20:1. Οι τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης ήταν 160°C, 180°C, 200°C και 240°C μετά από χρόνο προθέρμανσης 44, 47, 66 και 80min αντίστοιχα.

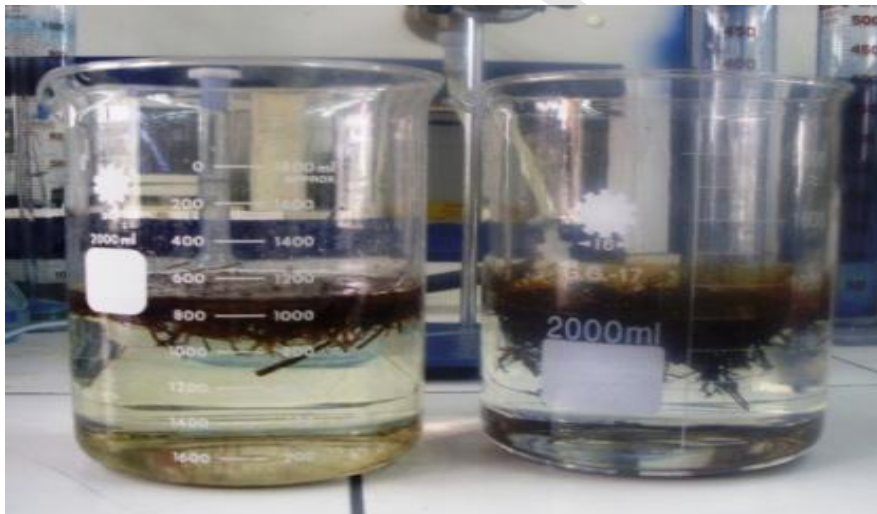


Σχήμα 5.1: Άχυρο τροποποιημένο με τη διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης.

5.2.2. Προσδιορισμός προσροφητικής ικανότητας του προκατεργασμένου υλικού

Η διαδικασία προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 95-05 (Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation).

Αρχικά ζυγίζουμε 4,01g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζουμε 1L θαλασσινό νερό και 50ml αργό πετρέλαιο ή ντήζελ. Ρίχνουμε την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, ανακατεύουμε και αφήνουμε για 17 λεπτά. (Σχήμα 5.2)



Σχήμα 5.2: Ποτήρι ζέσεως 2L με 1L θαλασσινό νερό / 50ml ντήζελ κίνησης (αριστερά) ή αργό πετρέλαιο (δεξιά) και άχυρο σιταριού τροποποιημένο.

Ζυγίζουμε το κόσκινο, το πιάτο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα τους. Μετά το πέρας των 17 λεπτών, αδειάζουμε το διάλυμά από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αφήνουμε για 30 δευτερόλεπτα το κόσκινο πάνω στον κουβά (Σχήμα 5.3)



Σχήμα 5.3 Μέρος διαδικασίας πειράματος.

και έπειτα ζυγίζουμε το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και το πιάτο (μηδενισμένο) και σημειώνουμε την ακριβή μάζα σε κάθε περίπτωση. (Σχήμα 5.4)



Σχήμα 5.4 Μέρος διαδικασίας πειράματος.

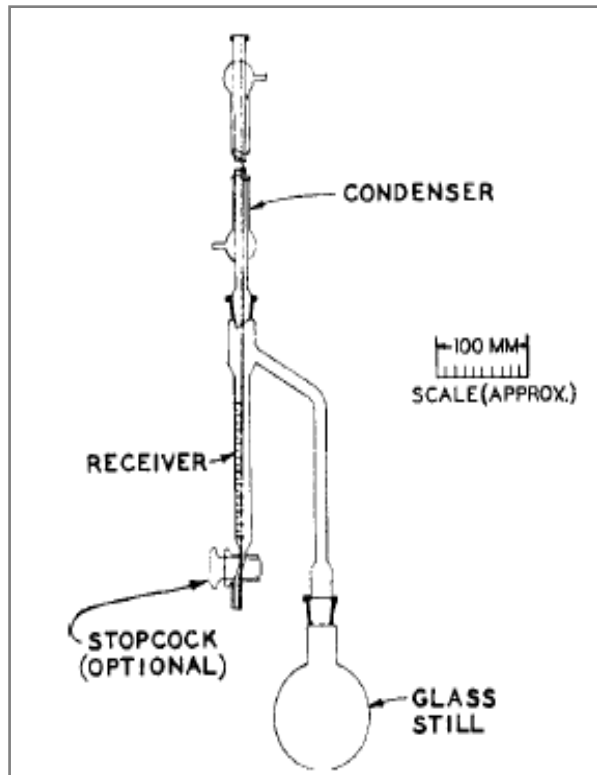
Αδειάζουμε το υλικό από το πιάτο στο γυάλινο δοχείο της αποστακτικής στήλης, το οποίο επιπλέον περιέχει 100ml ντήζελ (Σχήμα 5.5)



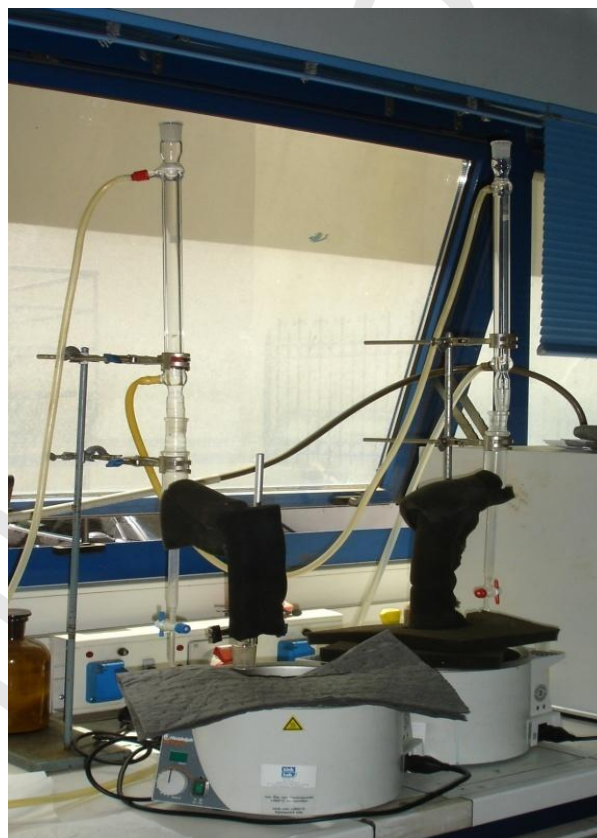
Σχήμα 5.5 Μέρος διαδικασίας πειράματος.

και

τέλος αποστάζεται το υλικό στην αποστακτική στήλη (Σχήμα 5.6) για 4 ώρες.



(α)



(β)

Σχήμα 5.6: Αποστακτική στήλη (α) σύμφωνα με ASTM D 95-05 και (β) ως έχει εγκατεστημένη στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών».

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Αποτελέσματα προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του ακατέργαστου και προκατεργασμένου άχυρου σιταριού.

Πίνακας 6.1: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Diesel m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,88	186,54	169,26	171,26	171,74	13,65	12,79	7,50	2,50	2,67	10,98	0,67	2,74
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,84	188,42	169,70	171,33	171,95	15,57	14,09	10,50	4,00	4,42	11,15	1,10	2,78
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 160°C	0	4,01	169,04	196,94	170,20	171,11	171,78	23,89	22,06	14,50	7,50	8,12	15,77	2,03	3,93
	10	4,01	170,23	203,08	171,87	171,19	171,83	28,84	26,56	18,50	10,50	11,40	17,44	2,84	4,35
	20	4,01	170,28	192,01	171,56	171,23	171,87	17,72	15,80	10,50	5,00	5,61	12,11	1,40	3,02
	30	4,01	168,92	200,09	170,74	171,20	171,72	27,16	24,82	19,00	10,50	11,49	15,67	2,87	3,91
	40	4,01	169,32	197,78	170,55	171,28	171,87	24,45	22,63	14,50	8,00	8,64	15,81	2,16	3,94
	50	4,01	170,06	200,02	170,59	171,34	172,53	25,95	24,23	9,50	4,50	4,82	21,13	1,20	5,27

Πίνακας 6.2: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160° C.

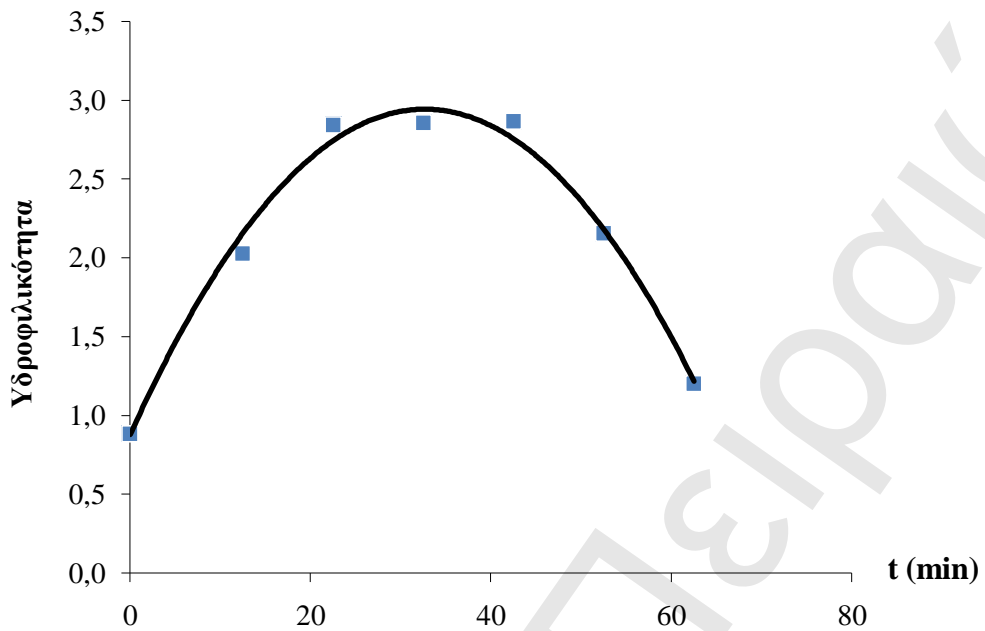
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	ΗΘΜΟΣ : m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Crude oil m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,90	191,86	169,84	171,30	172,60	18,95	16,71	8,00	3,00	3,40	15,55	0,85	3,88
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	169,02	194,29	171,02	171,45	172,67	21,26	18,04	10,00	3,50	4,12	17,14	1,03	4,27
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 160° C	0	4,01	168,72	186,29	170,63	171,53	173,23	13,56	9,95	4,50	4,50	6,13	7,43	1,53	1,85
	10	4,01	168,64	188,58	169,63	171,56	172,77	15,93	13,73	5,50	5,00	5,80	10,13	1,45	2,53
	20	4,01	169,89	191,22	171,80	171,59	172,33	17,32	14,67	6,00	3,50	4,13	13,19	1,03	3,29
	30	4,01	168,50	189,12	170,20	171,57	172,38	16,61	14,10	6,50	5,50	6,48	10,13	1,62	2,53
	40	4,01	168,51	196,38	171,45	171,57	172,46	23,86	20,03	6,50	2,50	2,98	20,88	0,74	5,21
	50	4,01	168,87	196,48	171,58	171,69	172,45	23,60	20,13	13,50	4,00	4,69	18,91	1,17	4,72

Πίνακας 6.3: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

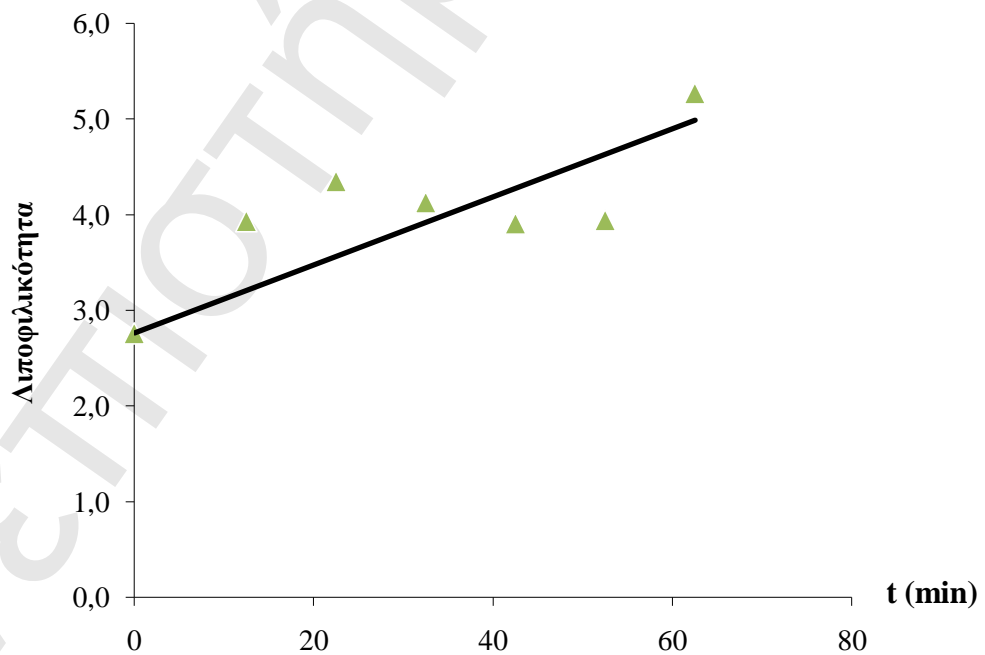
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,88	2,76	3,64
12,5	2,03	3,93	5,96
22,5	2,84	4,35	7,19
32,5	2,85	4,13	6,98
42,5	2,87	3,91	6,77
52,5	2,16	3,94	6,10
62,5	1,20	5,27	6,47

Πίνακας 6.4: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.

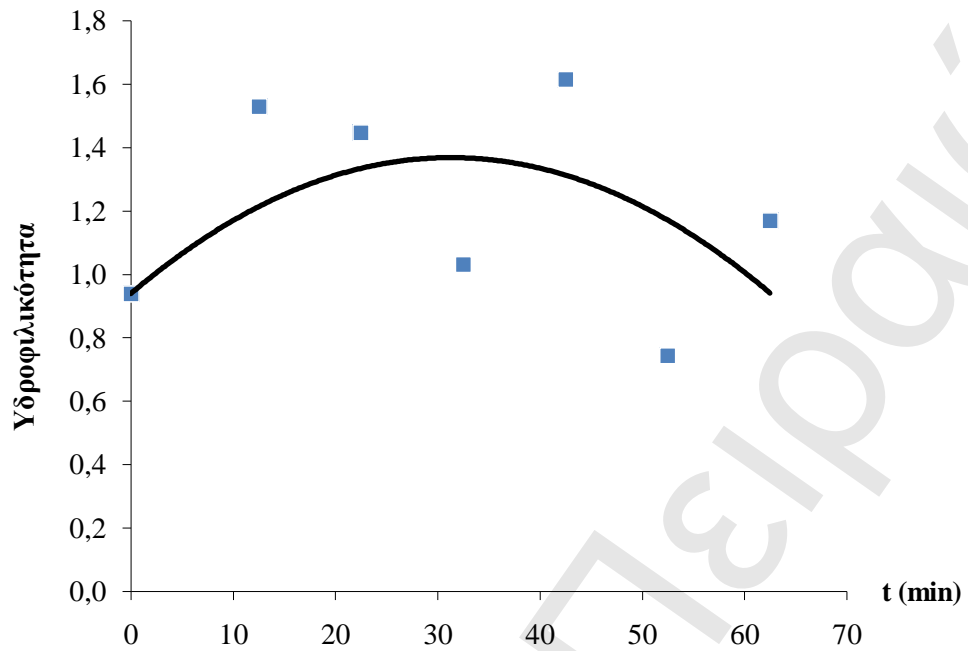
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,94	4,08	5,01
12,5	1,53	1,85	3,38
22,5	1,45	2,53	3,97
32,5	1,03	3,29	4,32
42,5	1,62	2,53	4,14
52,5	0,74	5,21	5,95
62,5	1,17	4,72	5,89



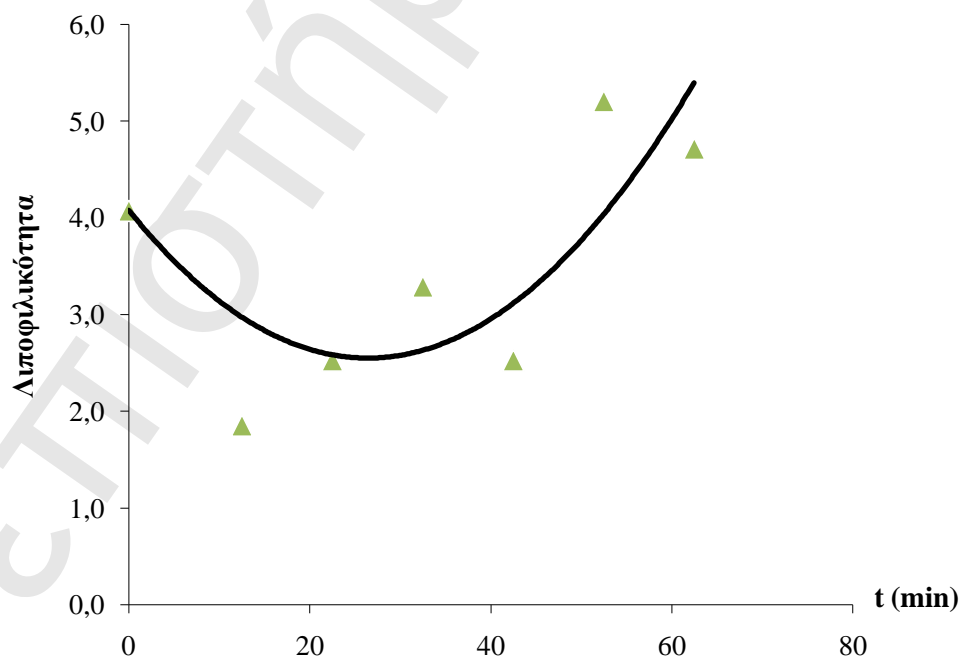
Σχήμα 6.1: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



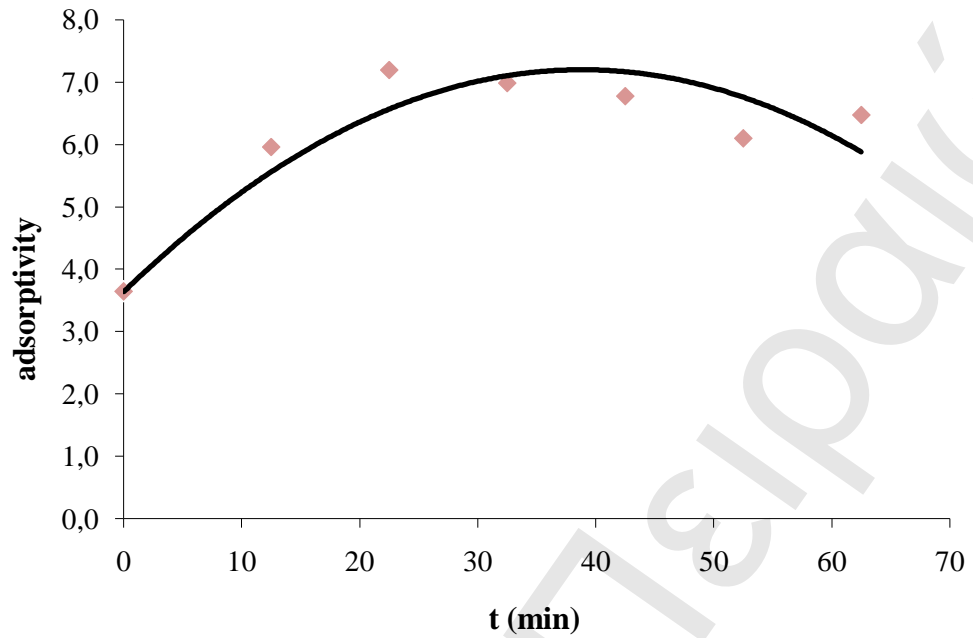
Σχήμα 6.2: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



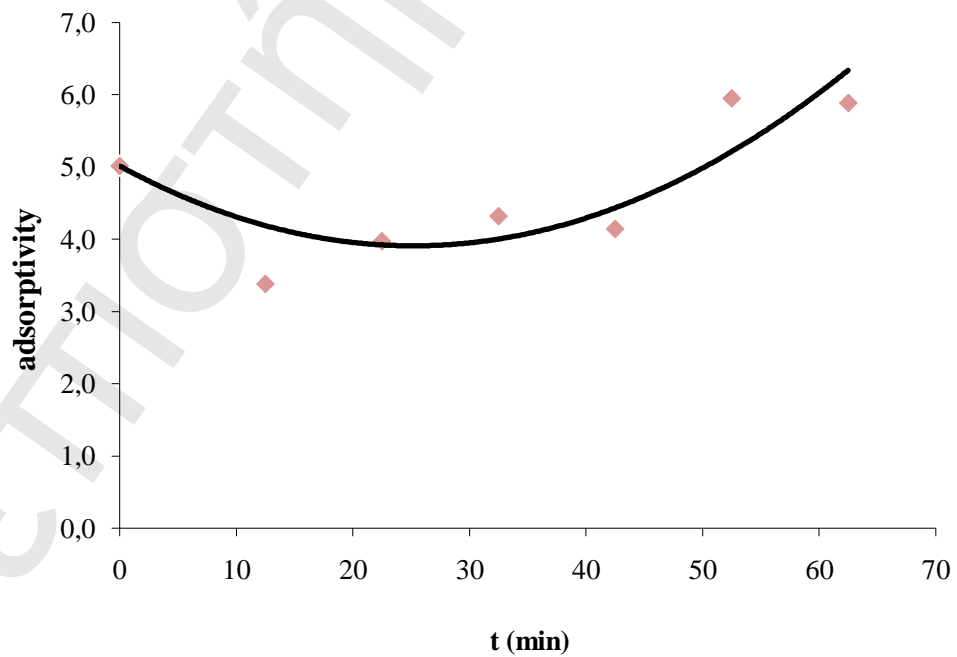
Σχήμα 6.3: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.4: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.5: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.6: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργό πετρέλαιο σε θαλασσινό νερό).

Πίνακας 6.5: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	ΗΘΜΟΣ : m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ Α m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Diesel m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,88	186,54	169,26	171,26	171,74	13,65	12,79	7,50	2,50	2,67	10,98	0,67	2,74
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,84	188,42	169,70	171,33	171,95	15,57	14,09	10,50	4,00	4,42	11,15	1,10	2,78
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 180° C	0	4,01	170,11	205,32	171,20	171,41	172,08	31,20	29,44	25,50	16,00	16,96	14,24	4,23	3,55
	10	4,01	168,68	203,26	169,87	171,32	172,00	30,57	28,70	21,50	13,00	13,85	16,72	3,45	4,17
	20	4,01	169,59	207,02	171,29	171,42	171,93	33,42	32,21	23,00	13,50	14,46	18,96	3,60	4,73
	30	4,01	168,67	202,38	170,05	171,44	171,99	29,70	27,77	15,00	8,00	8,56	21,14	2,13	5,27
	40	4,01	168,42	205,83	170,82	171,55	172,33	33,40	30,22	15,00	7,50	8,29	25,11	2,07	6,26
	50	4,01	170,09	205,50	171,39	171,50	172,12	31,40	29,48	15,50	8,00	8,52	22,88	2,12	5,71

Πίνακας 6.6: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

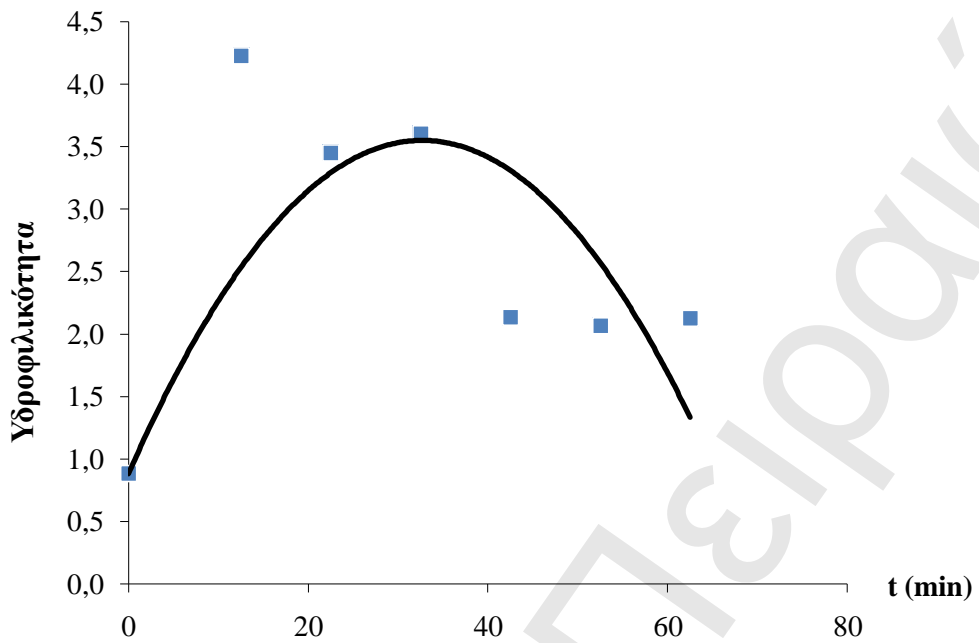
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ Α m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ Η m10	m11= m10* m4/m8	Crude oil m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,90	191,86	169,84	171,30	172,60	18,95	16,71	8,00	3,00	3,40	15,55	0,85	3,88
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	169,02	194,29	171,02	171,45	172,67	21,26	18,04	10,00	3,50	4,12	17,14	1,03	4,27
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 180° C	0	4,01	168,66	192,50	171,39	171,38	172,16	19,83	16,32	6,50	3,50	4,25	15,58	1,06	3,88
	10	4,01	168,68	188,24	170,59	171,46	172,41	15,55	12,69	5,50	2,00	2,45	13,10	0,61	3,27
	20	4,01	168,92	194,16	171,04	171,31	171,82	21,23	18,60	6,50	2,50	2,85	18,38	0,71	4,58
	30	4,01	168,80	198,12	171,45	171,60	172,53	25,31	21,73	10,00	5,50	6,41	18,90	1,60	4,71
	40	4,01	168,23	199,91	170,48	171,78	172,63	27,67	24,57	11,00	6,50	7,32	20,35	1,83	5,07
	50	4,01	168,48	203,65	171,40	171,70	172,40	31,16	27,54	11,00	5,50	6,22	24,94	1,55	6,22

Πίνακας 6.7: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

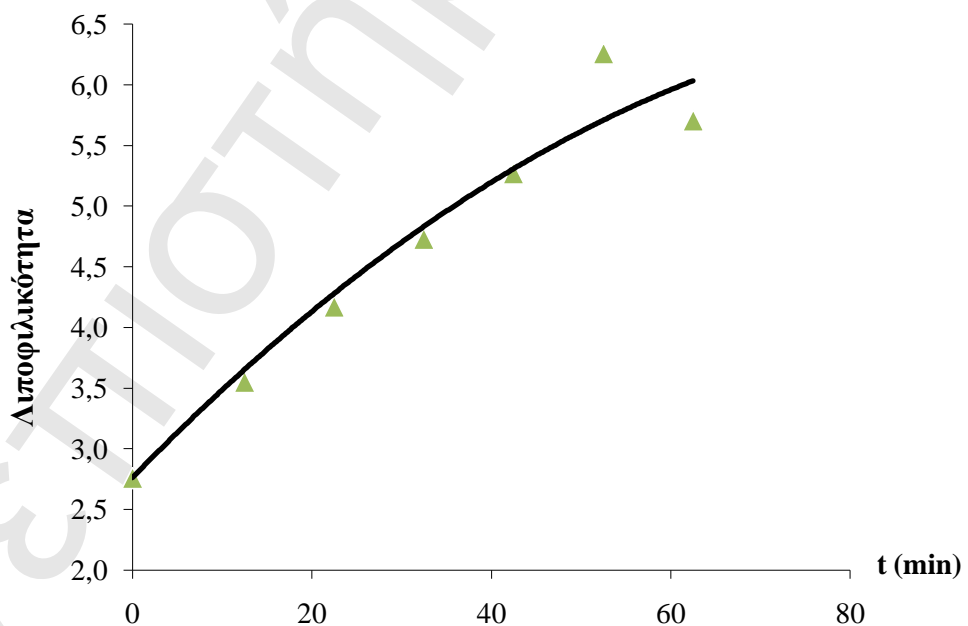
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,88	2,76	3,64
12,5	4,23	3,55	7,78
22,5	3,45	4,17	7,62
32,5	3,60	4,73	8,33
42,5	2,13	5,27	7,41
52,5	2,07	6,26	8,33
62,5	2,12	5,71	7,83

Πίνακας 6.8: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.

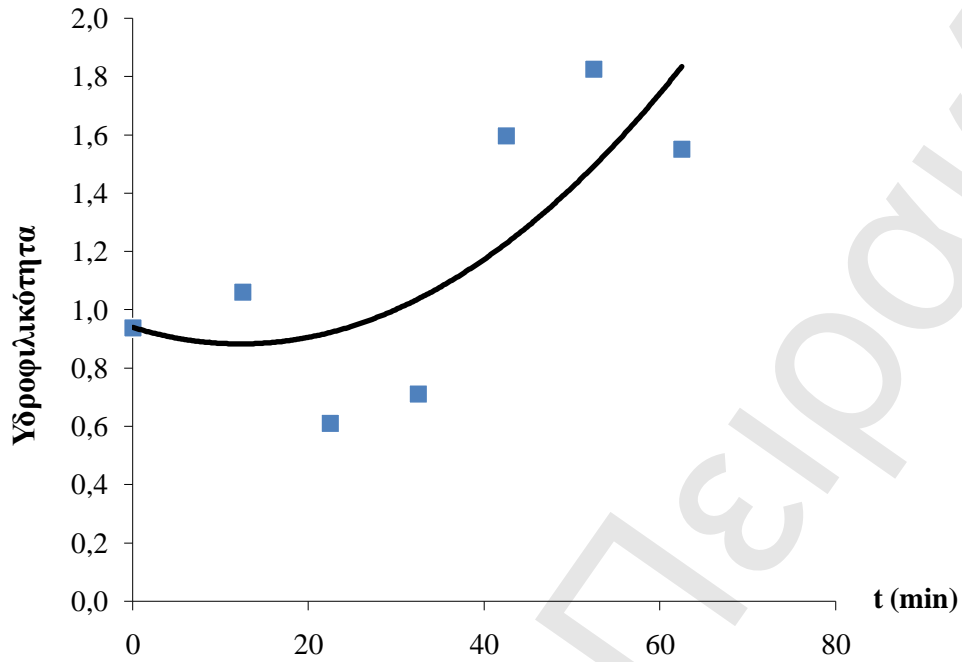
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,94	4,08	5,01
12,5	1,06	3,88	4,95
22,5	0,61	3,27	3,88
32,5	0,71	4,58	5,29
42,5	1,60	4,71	6,31
52,5	1,83	5,07	6,90
62,5	1,55	6,22	7,77



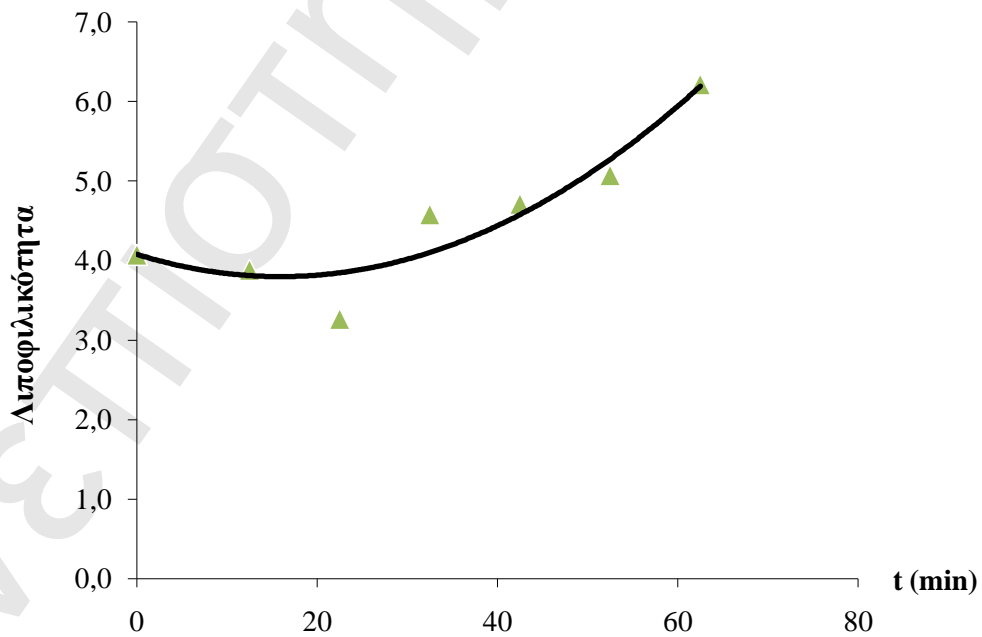
Σχήμα 6.7: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



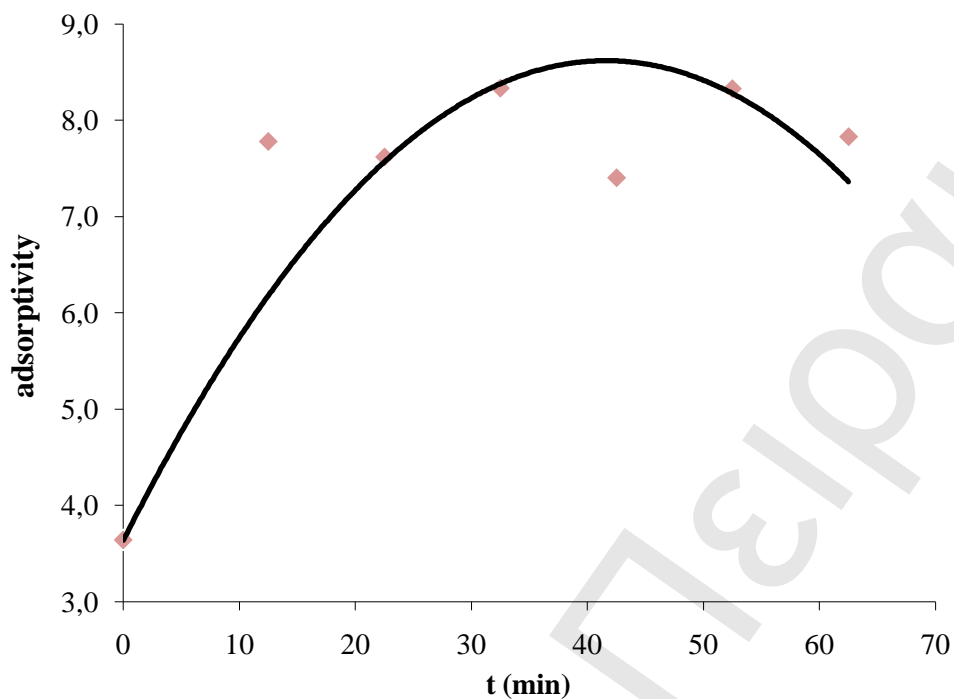
Σχήμα 6.8: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



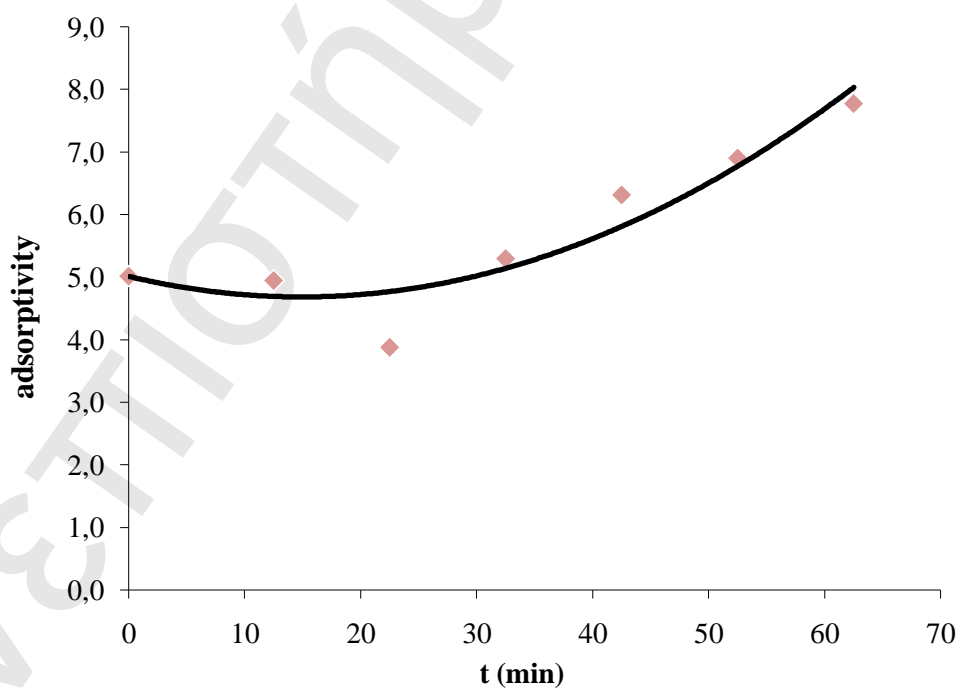
Σχήμα 6.9: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.10: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.11: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.12: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).

Πίνακας 6.9: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα νηίζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Diesel m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,88	186,54	169,26	171,26	171,74	13,65	12,79	7,50	2,50	2,67	10,98	0,67	2,74
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,84	188,42	169,70	171,33	171,95	15,57	14,09	10,50	4,00	4,42	11,15	1,10	2,78
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 200° C	0	4,01	168,65	207,59	169,16	171,44	172,12	34,93	33,74	22,50	13,50	13,98	20,95	3,49	5,23
	10	4,01	168,67	210,25	169,52	171,56	172,16	37,57	36,12	20,00	10,50	10,92	26,65	2,72	6,65
	20	4,01	168,73	195,38	169,79	171,48	172,22	22,64	20,84	12,50	6,50	7,06	15,58	1,76	3,88
	30	4,01	168,62	197,60	169,58	171,42	172,12	24,97	23,31	11,50	5,00	5,36	19,61	1,34	4,89
	40	4,01	168,65	196,62	169,42	171,51	172,23	23,96	22,47	12,50	5,50	5,86	18,10	1,46	4,51
	50	4,01	168,58	196,98	169,35	171,43	172,25	24,39	22,80	12,50	5,50	5,88	18,51	1,47	4,62

Πίνακας 6.10: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

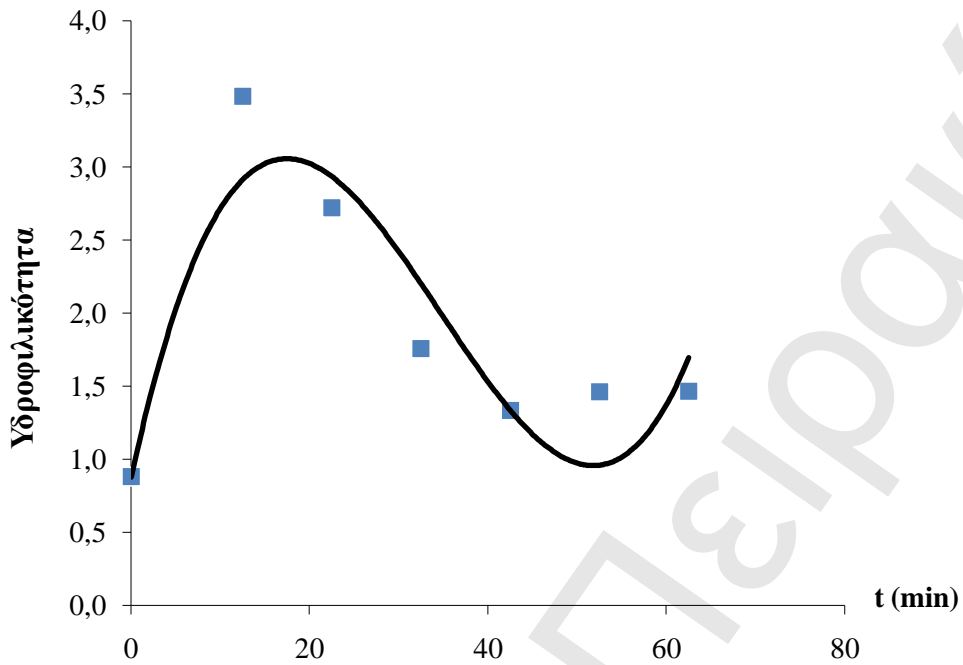
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Crude oil m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,90	191,86	169,84	171,30	172,60	18,95	16,71	8,00	3,00	3,40	15,55	0,85	3,88
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	169,02	194,29	171,02	171,45	172,67	21,26	18,04	10,00	3,50	4,12	17,14	1,03	4,27
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 200° C	0	4,01	168,36	206,50	170,21	171,39	172,22	34,13	31,45	14,00	7,50	8,14	25,99	2,03	6,48
	10	4,01	168,36	207,13	170,31	171,67	172,38	34,76	32,10	13,00	6,50	7,04	27,72	1,76	6,91
	20	4,01	168,59	199,07	171,28	171,72	172,83	26,47	22,67	11,50	6,00	7,01	19,46	1,75	4,85
	30	4,01	168,36	198,24	170,39	171,60	172,65	25,87	22,79	13,50	7,00	7,95	17,92	1,98	4,47
	40	4,01	168,58	199,00	171,49	171,69	172,72	26,41	22,47	9,50	4,00	4,70	21,71	1,17	5,41
	50	4,01	168,76	198,16	172,30	171,78	173,43	25,39	20,20	11,50	5,50	6,91	18,48	1,72	4,61

Πίνακας 6.11: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

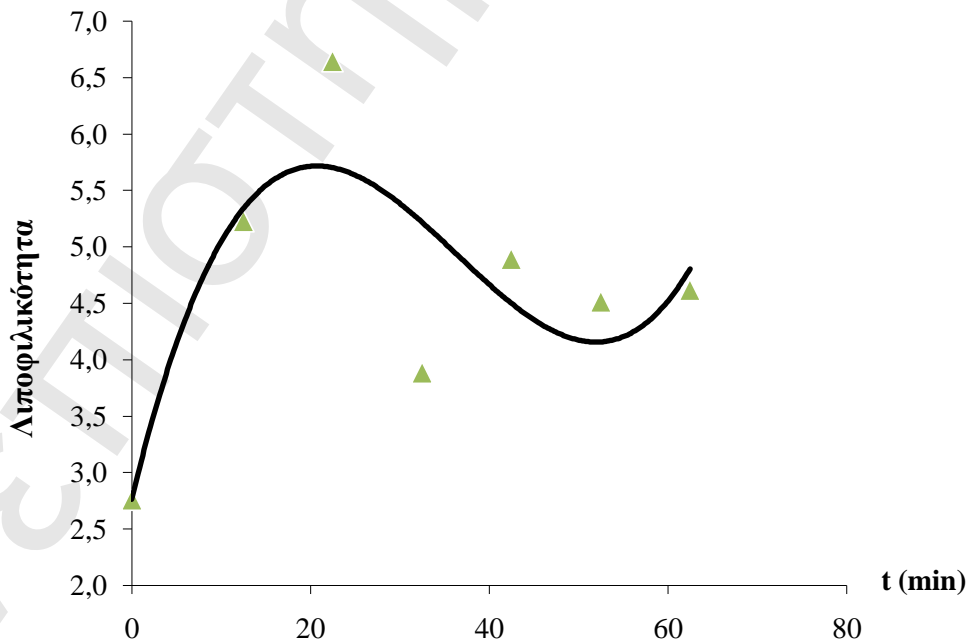
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,88	2,76	3,64
12,5	3,49	5,23	8,71
22,5	2,72	6,65	9,37
32,5	1,76	3,88	5,65
42,5	1,34	4,89	6,23
52,5	1,46	4,51	5,98
62,5	1,47	4,62	6,08

Πίνακας 6.12: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.

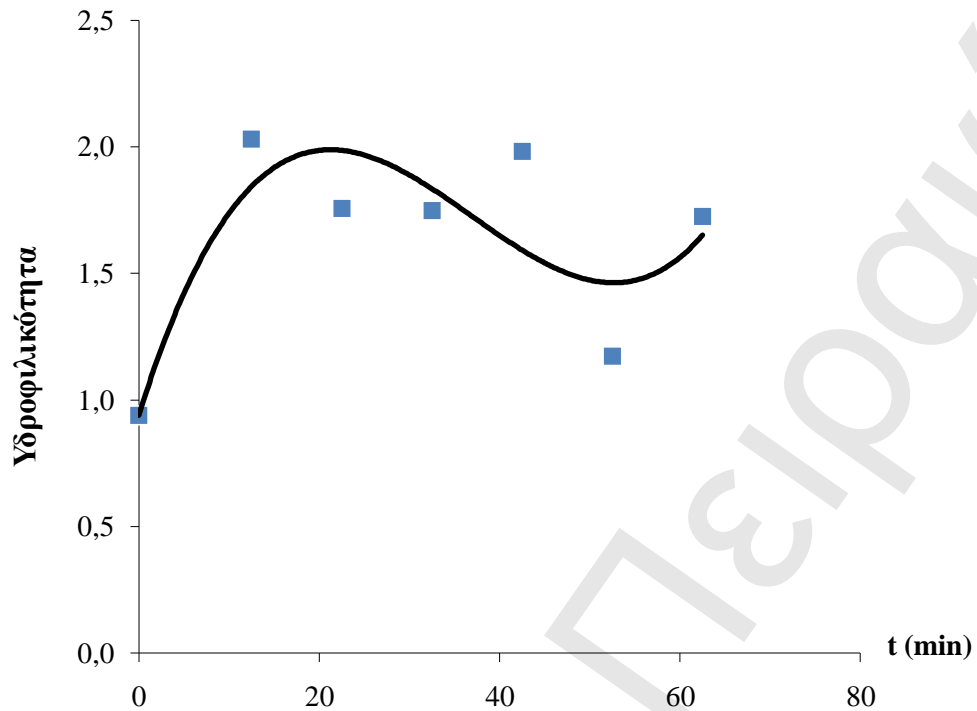
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,94	4,08	5,01
12,5	2,03	6,48	8,51
22,5	1,76	6,91	8,67
32,5	1,75	4,85	6,60
42,5	1,98	4,47	6,45
52,5	1,17	5,41	6,59
62,5	1,72	4,61	6,33



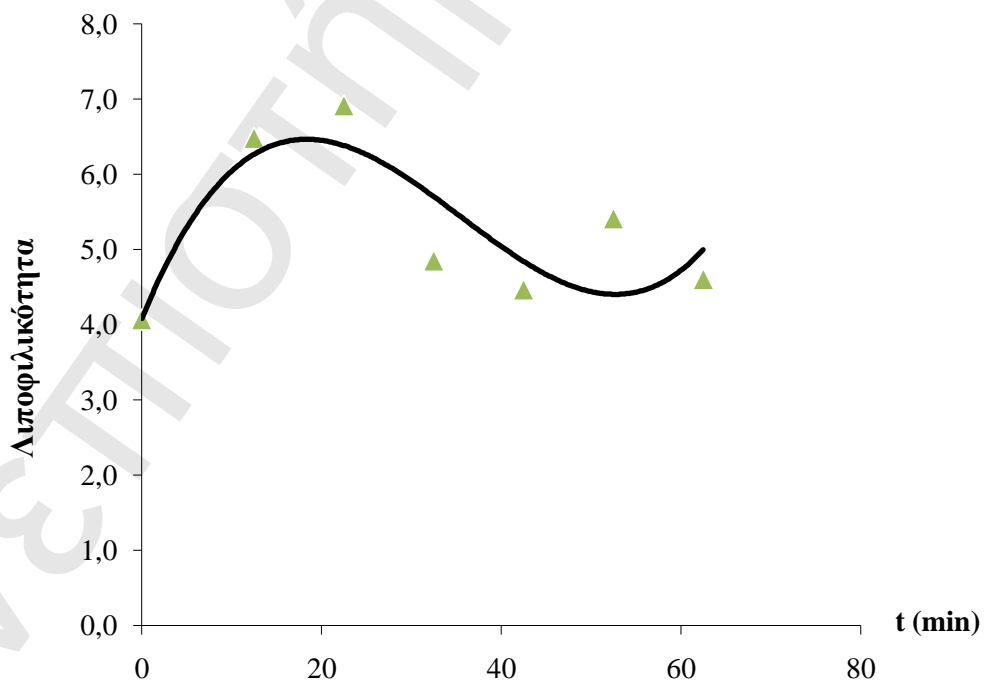
Σχήμα 6.13: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



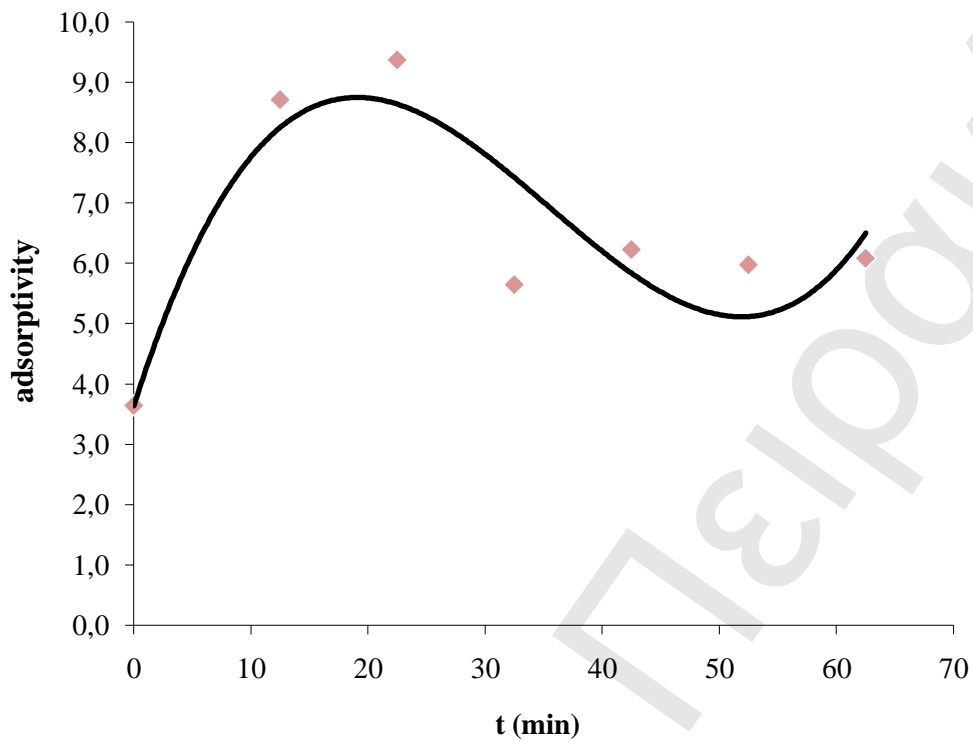
Σχήμα 6.14: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



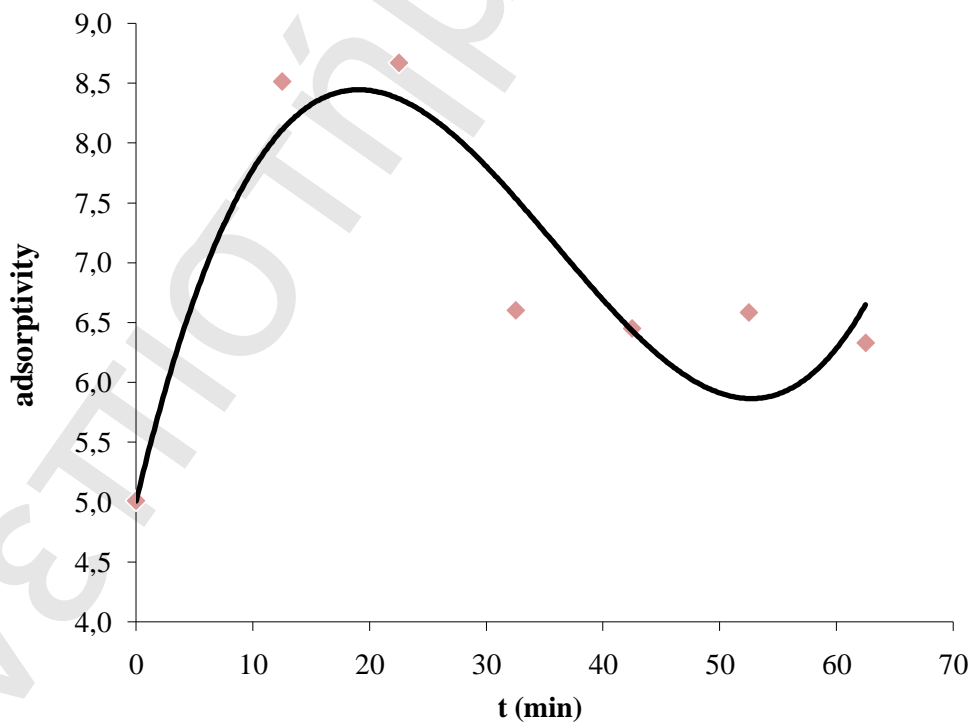
Σχήμα 6.15: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.16: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.17: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.18: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).

Πίνακας 6.13: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240° C.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤ ΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Diesel m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,88	186,54	169,26	171,26	171,74	13,65	12,79	7,50	2,50	2,67	10,98	0,67	2,74
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,84	188,42	169,70	171,33	171,95	15,57	14,09	10,50	4,00	4,42	11,15	1,10	2,78
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 240° C	0	4,01	168,64	192,78	169,31	171,56	172,20	20,13	18,82	9,00	3,00	3,21	16,92	0,80	4,22
	10	4,01	168,52	185,40	169,69	171,38	172,02	12,87	11,06	5,50	2,00	2,33	10,54	0,58	2,63
	20	4,01	168,74	186,77	169,51	171,47	172,15	14,02	12,57	6,00	2,00	2,23	11,79	0,56	2,94
	30	4,01	168,40	181,26	168,92	171,23	171,84	8,85	7,72	3,50	3,00	3,44	5,41	0,86	1,35
	40	4,01	168,44	180,87	169,82	171,27	171,91	8,42	6,40	2,50	2,00	2,63	5,79	0,66	1,44
	50	4,01	168,50	182,44	170,47	171,33	171,83	9,93	7,46	3,00	2,50	3,33	6,60	0,83	1,65

Πίνακας 6.14: Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

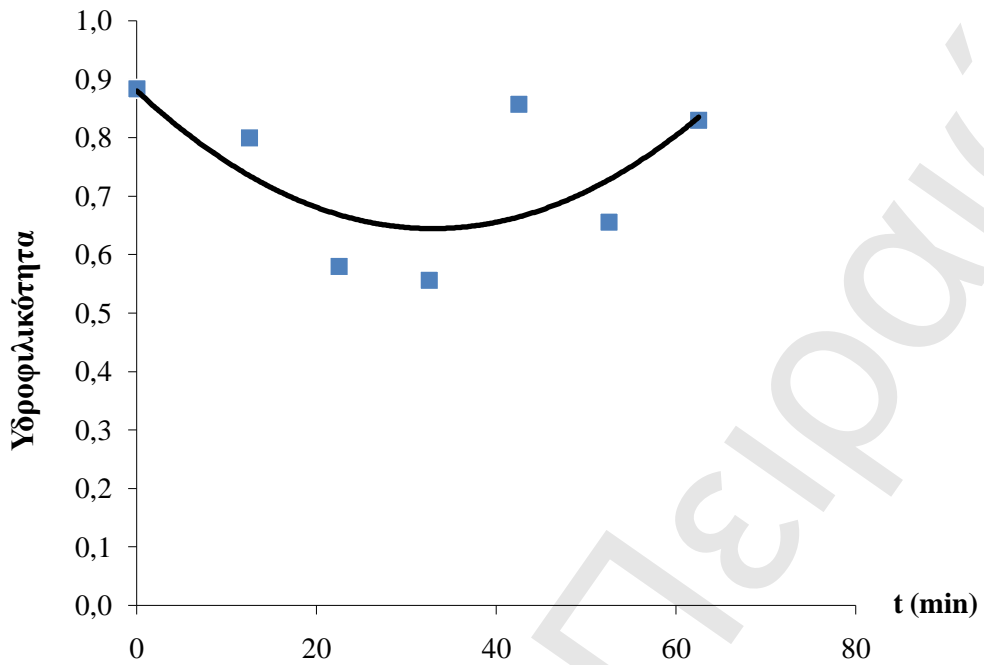
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ : m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	ΗΘΜΟΣ ΜΕΤΑ: m5 g	ΠΙΑΤΟ: m6 g	ΠΙΑΤΟ ΜΕΤΑ: m7 g	m4= m3 - m2 - m1	m8=m4-(m5-m2)-(m7-m6)	ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ m9	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m10	m11= m10* m4/m8	Crude oil m12= m4-m11	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	168,90	191,86	169,84	171,30	172,60	18,95	16,71	8,00	3,00	3,40	15,55	0,85	3,88
Άχυρο απροκατέργαστο		4,01	169,02	194,29	171,02	171,45	172,67	21,26	18,04	10,00	3,50	4,12	17,14	1,03	4,27
Άχυρο Σιταριού Αυτοϋδρόλυση 240° C	0	4,01	168,55	188,93	170,41	171,69	172,18	16,37	14,02	5,50	2,50	2,92	13,45	0,73	3,35
	10	4,01	169,18	190,46	170,80	171,69	173,04	17,27	14,30	6,00	3,00	3,62	13,65	0,90	3,40
	20	4,01	169,21	193,00	171,38	171,62	172,67	19,78	16,56	8,50	3,50	4,18	15,60	1,04	3,89
	30	4,01	169,07	184,50	171,95	171,70	172,77	11,42	7,47	4,50	0,50	0,76	10,66	0,19	2,66
	40	4,01	168,63	184,01	170,95	171,60	172,53	11,37	8,12	4,00	1,50	2,10	9,27	0,52	2,31
	50	4,01	168,72	184,48	171,01	171,73	172,62	11,75	8,57	3,00	0,50	0,69	11,06	0,17	2,76

Πίνακας 6.15: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

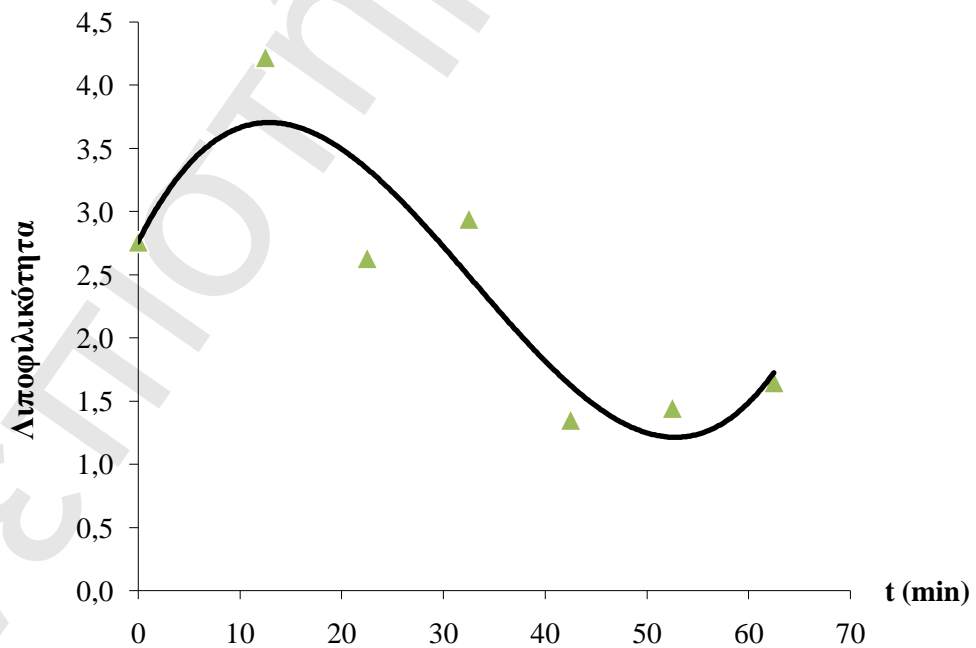
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Diesel m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,88	2,76	3,64
12,5	0,80	4,22	5,02
22,5	0,58	2,63	3,21
32,5	0,56	2,94	3,50
42,5	0,86	1,35	2,21
52,5	0,66	1,44	2,10
62,5	0,83	1,65	2,48

Πίνακας 6.16: Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.

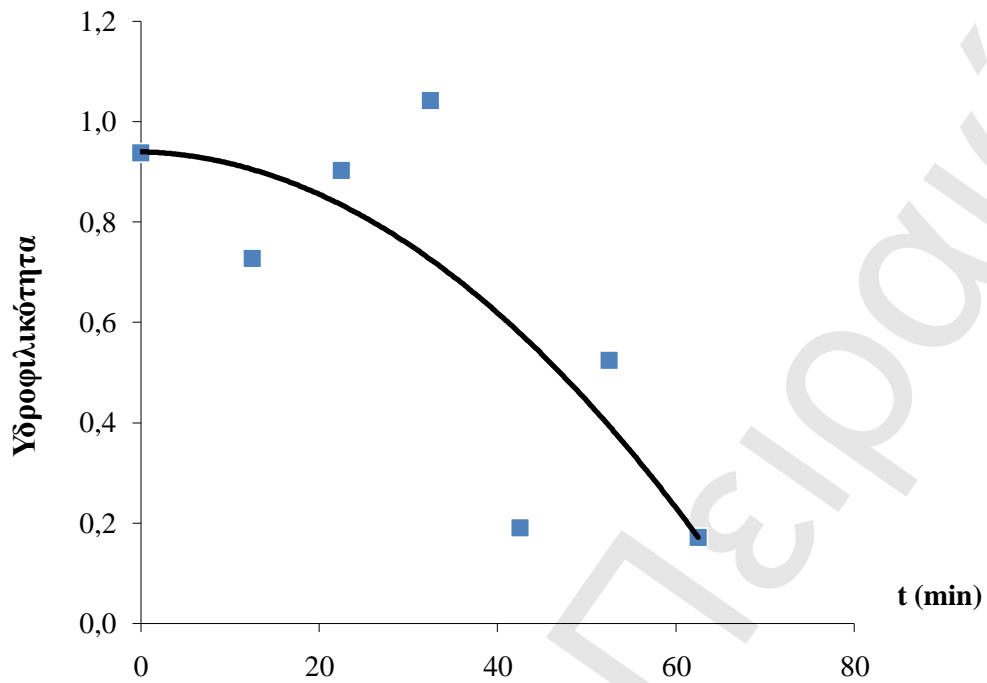
t	Υδροφιλικότητα m11 / m1	Λιποφιλικότητα Crude oil m12 / m1	Προσροφητικότητα
0	0,94	4,08	5,01
12,5	0,73	3,35	4,08
22,5	0,90	3,40	4,31
32,5	1,04	3,89	4,93
42,5	0,19	2,66	2,85
52,5	0,52	2,31	2,84
62,5	0,17	2,76	2,93



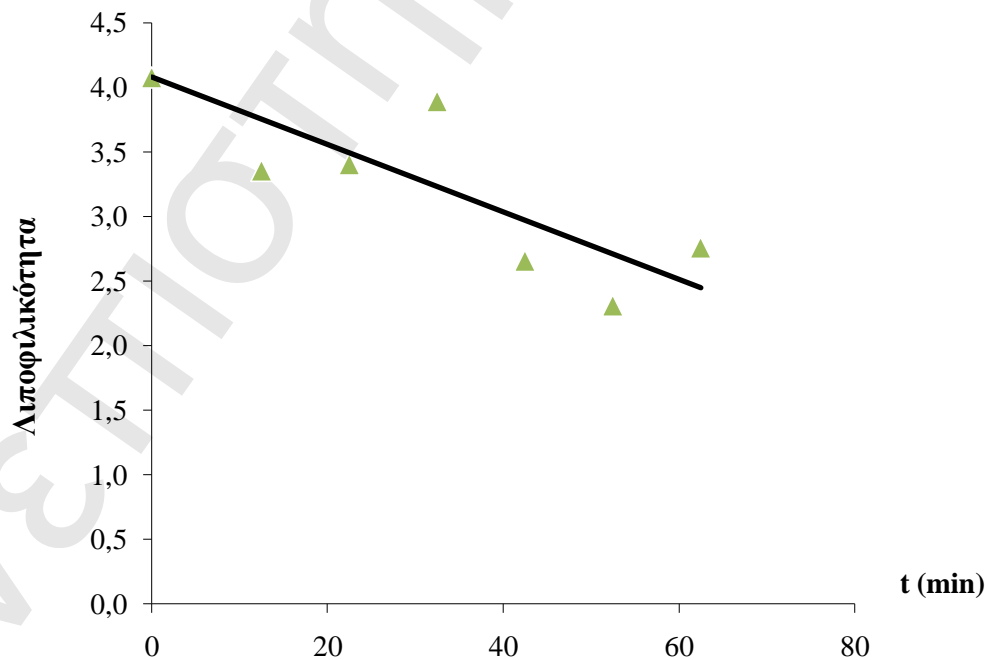
Σχήμα 6.19: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



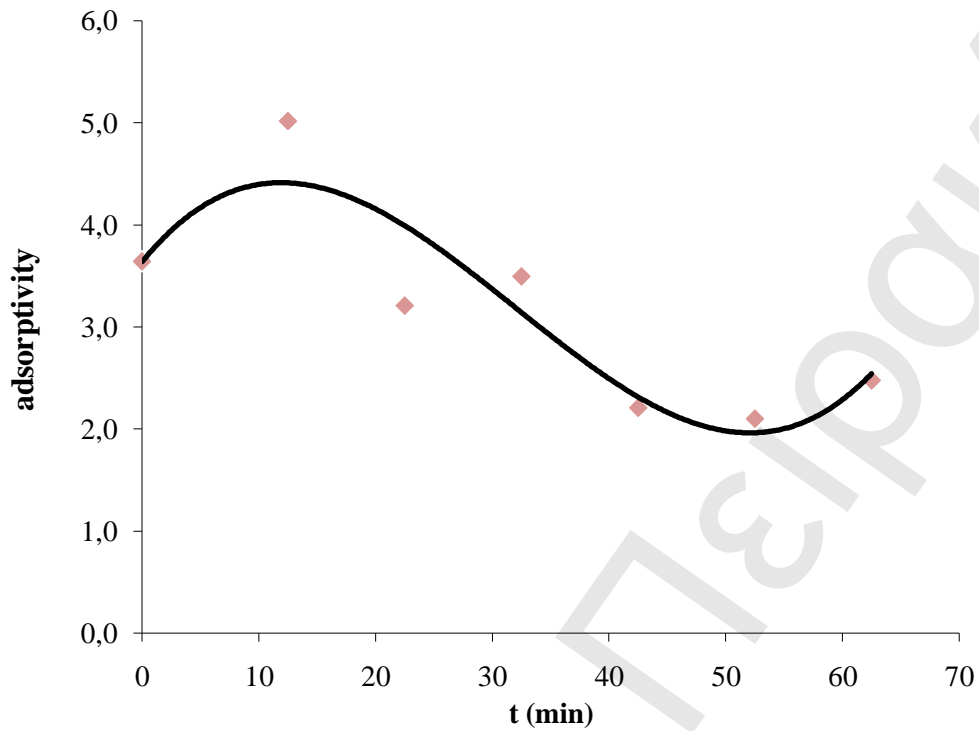
Σχήμα 6.20: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



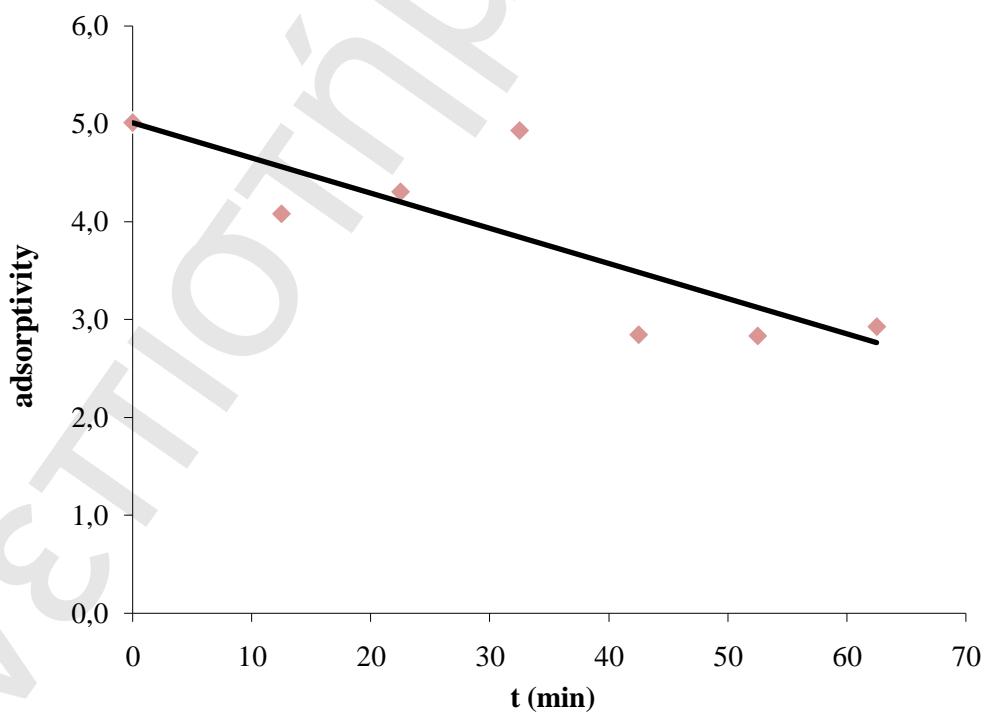
Σχήμα 6.21: Υδροφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.22: Λιποφιλικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.23: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό).



Σχήμα 6.24: Προσροφητικότητα συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό).

6.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της προσροφητικής ικανότητας του άχυρου σιταριού

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα της προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ και αργού πετρελαίου) του άχυρου σιταριού, συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυσης και της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου (Solid Residue Yield), για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C.

Ο παράγοντας αντίδρασης R_0 ενσωματώνει την επίδραση του χρόνου της αντίδρασης καθώς και της θερμοκρασίας κατά την υδρόλυση του άχυρου, ενώ μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

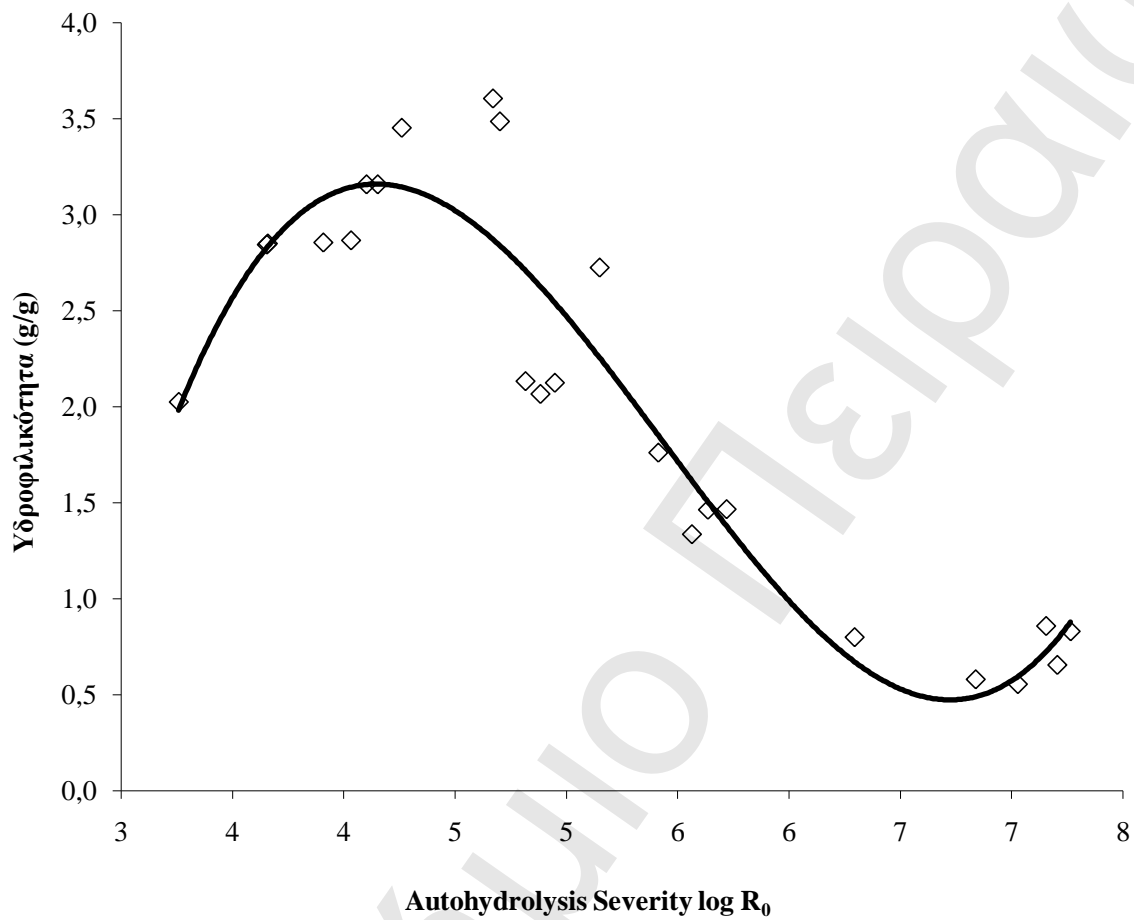
$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T_\theta - T_{r\theta}}{\omega}} dt$$

Όπου T = θερμοκρασία (°C), t = χρόνος αντίδρασης (min), T_r = θερμοκρασία αναφοράς (°C) και $\omega = R * T_r^2 / E_{H_2}$ = εμπειρική σχέση.

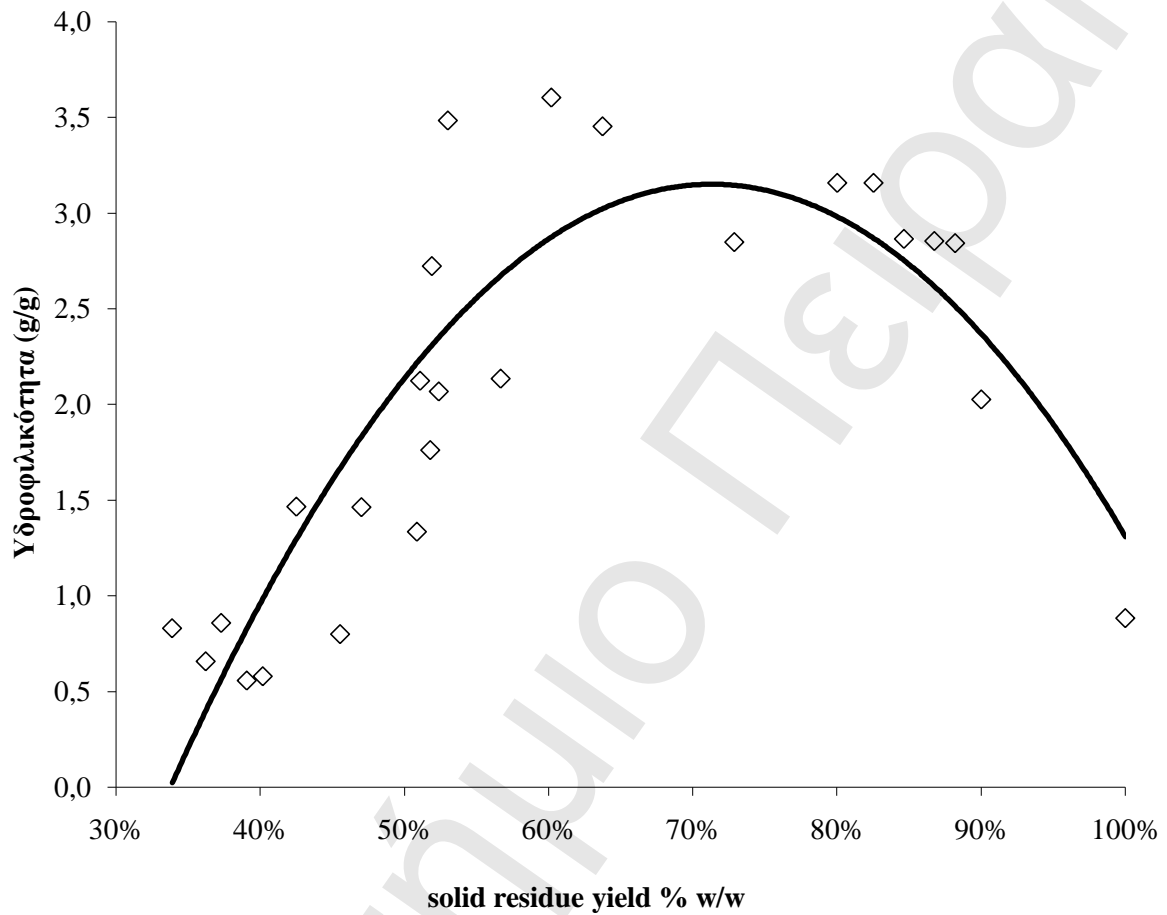
Η απόδοση της διαδικασίας της υδρόλυσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου είναι το βάρος του υλικού, χωρίς υγρασία, % w/w ως προς το αρχικό βάρος του υλικού χωρίς υγρασία.

Πίνακας 6.17: Προσοφητική ικανότητα (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160, 180, 200 και 240°C.

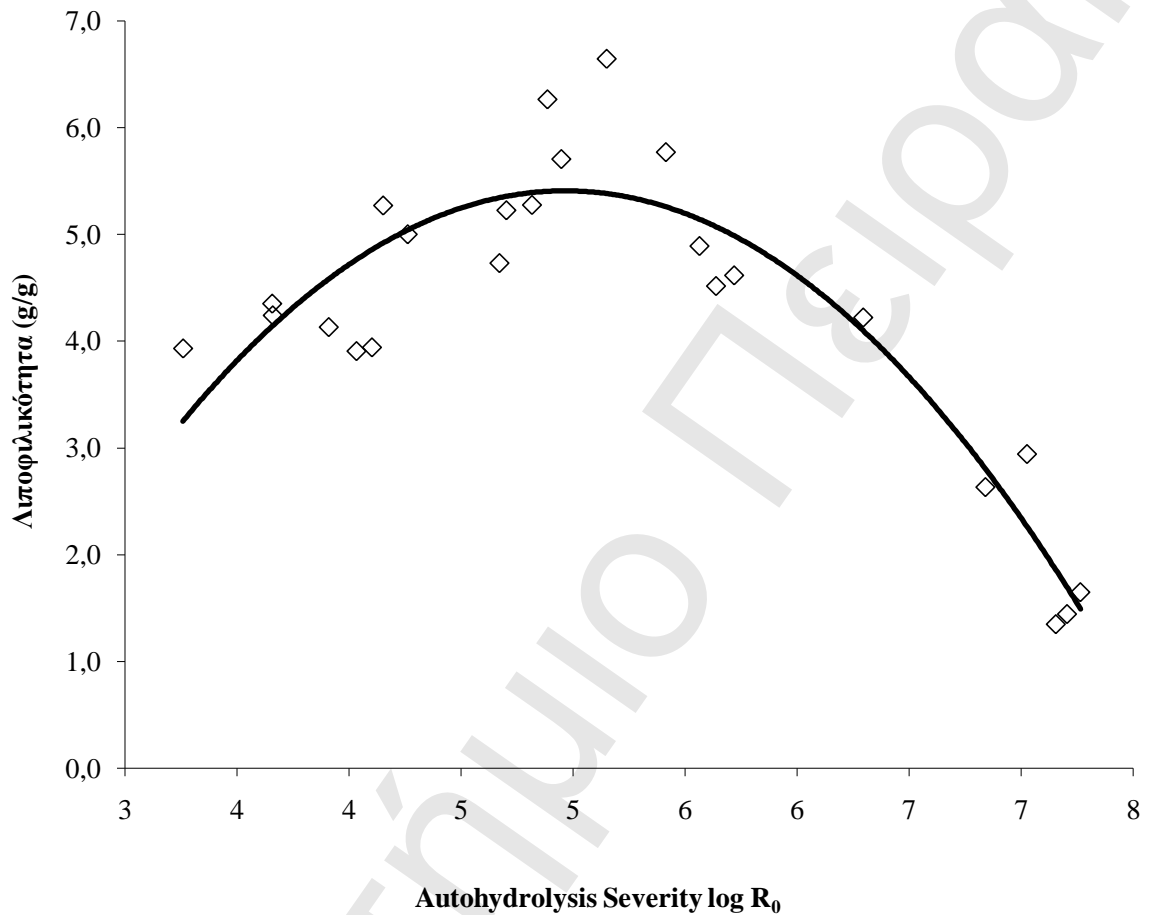
T (°C)	t (min)	R0	log Ro	yield w/w	1-yield w/w	oil spill sea water adsorbency	oil spill diesel adsorbency
		0		100,00%	0,00%	0,88	2,76
160°C	0	1811,838	3,26	90,00%	10,00%	2,03	3,93
160°C	10	4522,72	3,66	88,19%	11,81%	2,84	4,35
160°C	20	8091,673	3,91	86,74%	13,26%	2,85	4,13
160°C	30	10798,27	4,03	84,63%	15,37%	2,87	3,91
160°C	40	12647,15	4,10	82,53%	17,47%	2,16	3,94
160°C	50	1,42E+04	4,15	80,00%	20,00%	1,20	5,27
180°C	0	4,57E+03	3,66	72,85%	27,15%	4,23	3,55
180°C	10	1,83E+04	4,26	63,75%	36,26%	3,45	4,17
180°C	20	4,68E+04	4,67	60,18%	39,82%	3,60	4,73
180°C	30	6,55E+04	4,82	56,66%	43,34%	2,13	5,27
180°C	40	7,67E+04	4,88	52,37%	47,63%	2,07	6,26
180°C	50	8,87E+04	4,95	51,08%	48,92%	2,12	5,71
200°C	0	5,03E+04	4,70	53,00%	47,00%	3,49	5,23
200°C	10	1,41E+05	5,15	51,89%	48,11%	2,72	6,65
200°C	20	2,59E+05	5,41	51,77%	48,23%	1,76	3,88
200°C	30	3,66E+05	5,56	50,87%	49,13%	1,34	4,89
200°C	40	4,33E+05	5,64	47,00%	53,00%	1,46	4,51
200°C	50	5,23E+05	5,72	42,50%	57,50%	1,47	4,62
240°C	0	1,98E+06	6,30	45,52%	54,48%	0,80	4,22
240°C	10	6,90E+06	6,84	40,16%	59,84%	0,58	2,63
240°C	20	1,06E+07	7,03	39,06%	60,94%	0,56	2,94
240°C	30	1,43E+07	7,15	37,29%	62,71%	0,86	1,35
240°C	40	1,61E+07	7,21	36,22%	63,78%	0,66	1,44
240°C	50	18408370	7,27	33,89%	66,11%	0,83	1,65



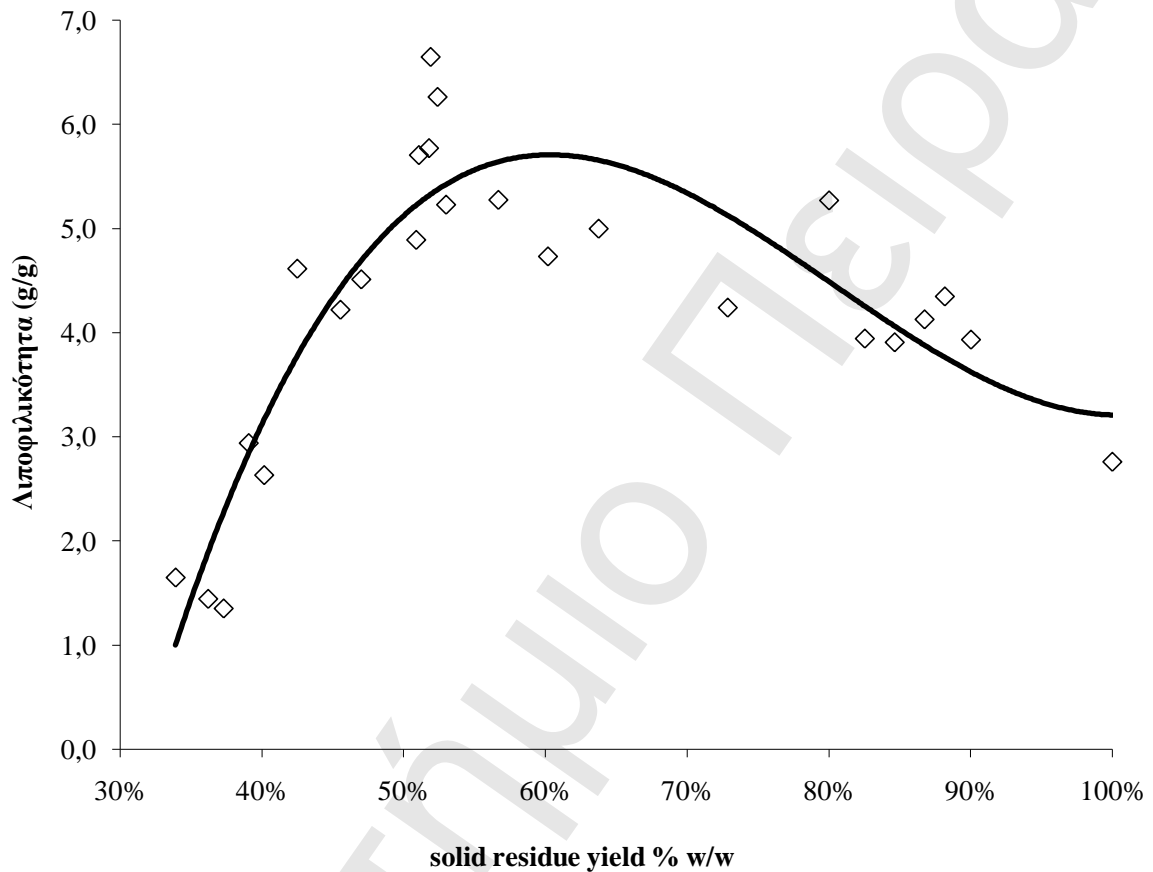
Σχήμα 6.25: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεως του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = 0,31x^3 - 5,12x^2 + 26,24x - 40,06$, $R^2 = 0,90$).



Σχήμα 6.26: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεσι του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = -22,34x^2 + 31,86x - 8,21$, $R^2 = 0,76$).



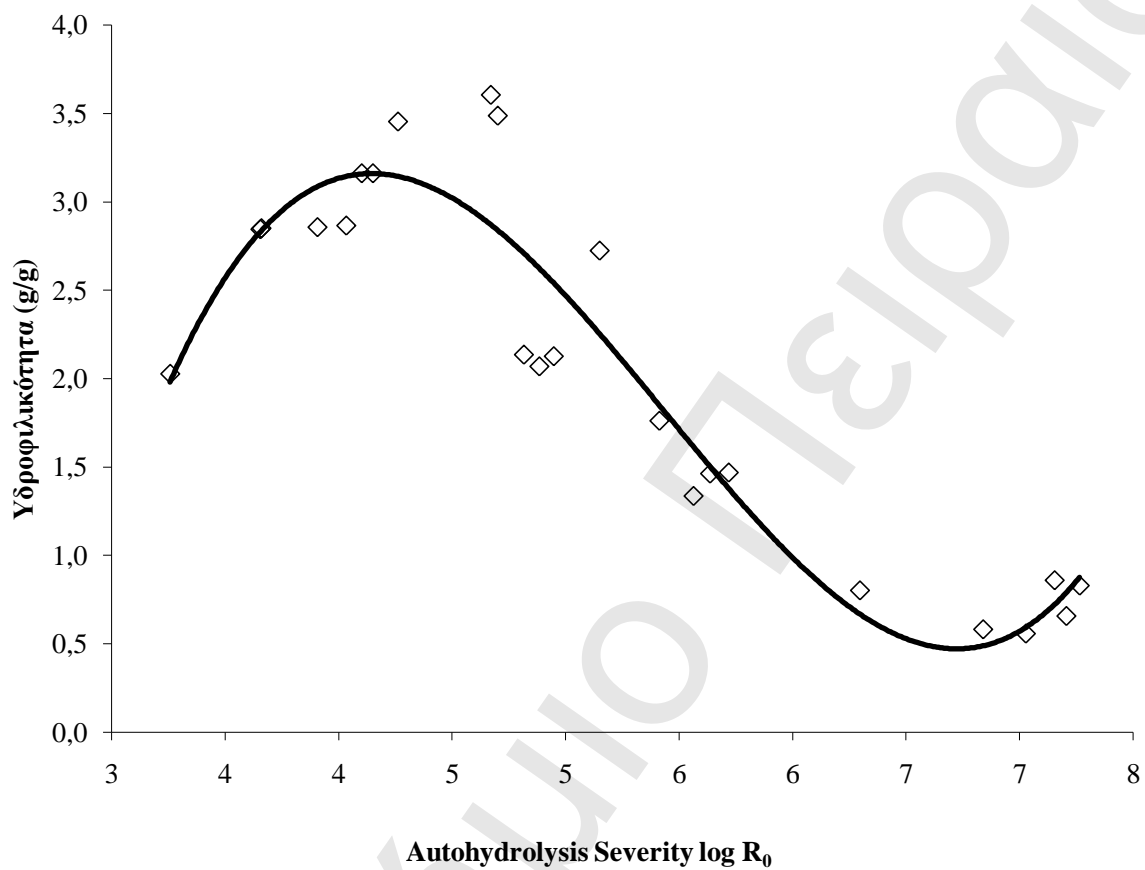
Σχήμα 6.27: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεως του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = -0,74x^2 + 7,35x - 12,85$, $R^2 = 0,85$).



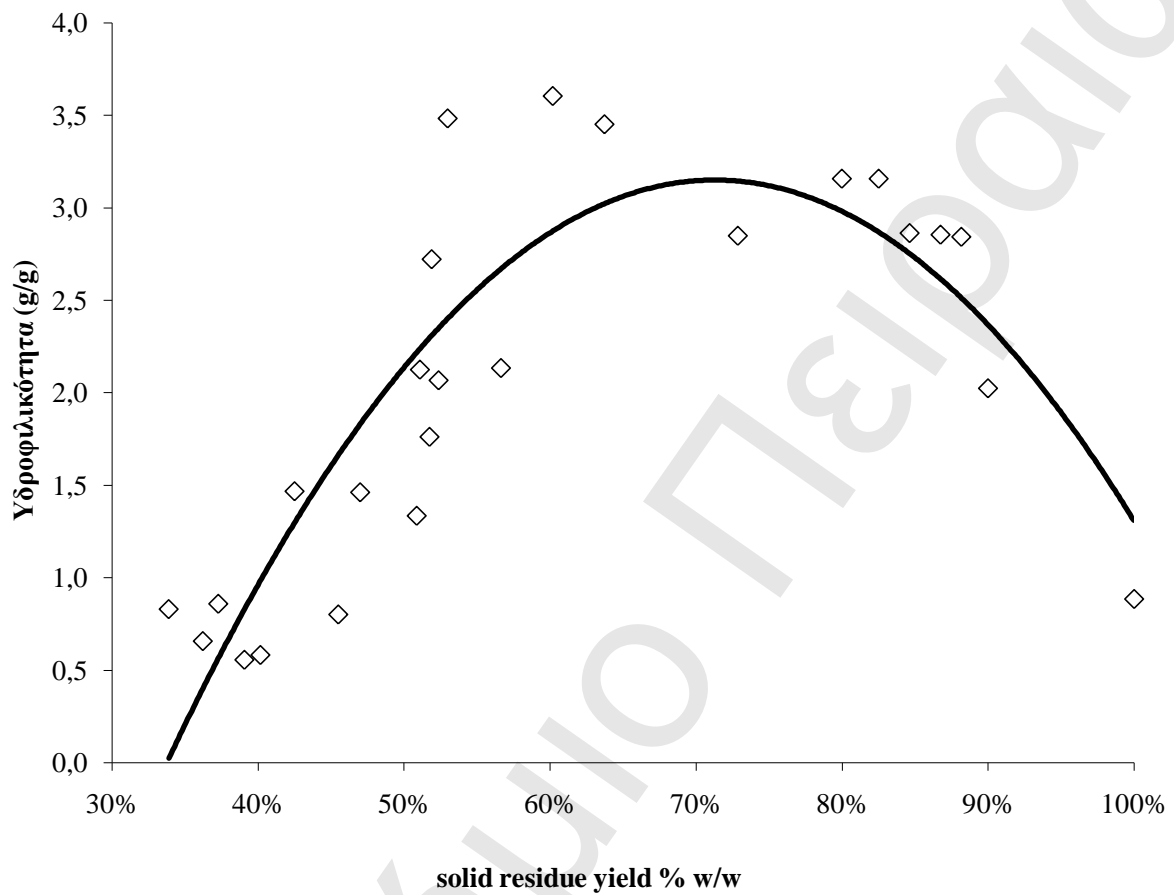
Σχήμα 6.28: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = 77,93x^3 - 187,80x^2 + 141,50x - 28,42$, $R^2 = 0,81$).

Πίνακας 6.18: Προσοφητική ικανότητα (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160, 180, 200 και 240°C.

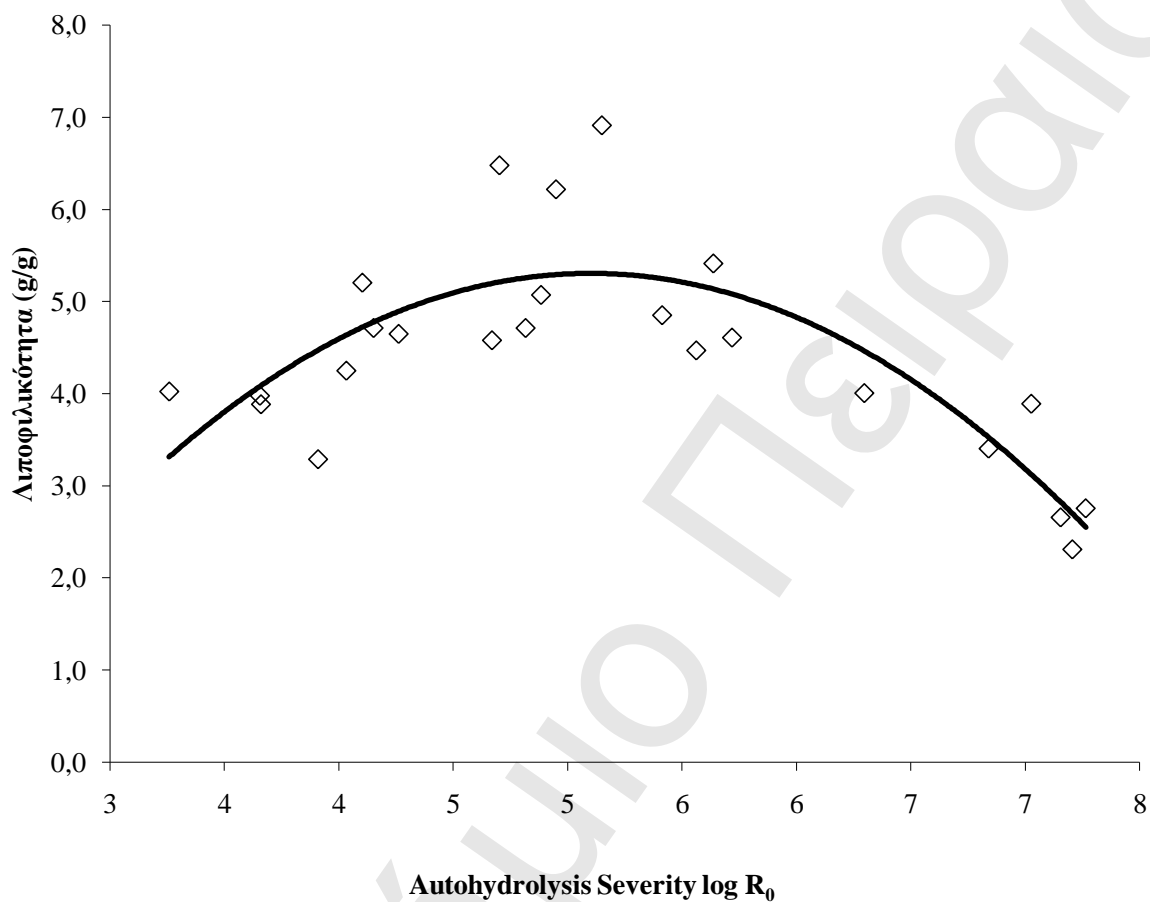
T (°C)	t (min)	R0	log Ro	yield w/w	1-yield w/w	oil spill sea water adsorbency	oil spill crude oil adsorbency
		0		100,00%	0,00%	0,88	4,08
160oC	0	1811,838	3,26	90,00%	10,00%	2,03	1,85
160oC	10	4522,72	3,66	88,19%	11,81%	2,84	2,53
160oC	20	8091,673	3,91	86,74%	13,26%	2,85	3,29
160oC	30	10798,27	4,03	84,63%	15,37%	2,87	2,53
160oC	40	12647,15	4,10	82,53%	17,47%	3,16	5,21
160oC	50	1,42E+04	4,15	80,00%	20,00%	3,16	4,72
180oC	0	4,57E+03	3,66	72,85%	27,15%	2,85	3,88
180oC	10	1,83E+04	4,26	63,75%	36,26%	3,45	3,27
180oC	20	4,68E+04	4,67	60,18%	39,82%	3,60	4,58
180oC	30	6,55E+04	4,82	56,66%	43,34%	2,13	4,71
180oC	40	7,67E+04	4,88	52,37%	47,63%	2,07	5,07
180oC	50	8,87E+04	4,95	51,08%	48,92%	2,12	6,22
200oC	0	5,03E+04	4,70	53,00%	47,00%	3,49	6,48
200oC	10	1,41E+05	5,15	51,89%	48,11%	2,72	6,91
200oC	20	2,59E+05	5,41	51,77%	48,23%	1,76	4,85
200oC	30	3,66E+05	5,56	50,87%	49,13%	1,34	4,47
200oC	40	4,33E+05	5,64	47,00%	53,00%	1,46	5,41
200oC	50	5,23E+05	5,72	42,50%	57,50%	1,47	4,61
240oC	0	1,98E+06	6,30	45,52%	54,48%	0,80	3,35
240oC	10	6,90E+06	6,84	40,16%	59,84%	0,58	3,40
240oC	20	1,06E+07	7,03	39,06%	60,94%	0,56	3,89
240oC	30	1,43E+07	7,15	37,29%	62,71%	0,86	2,66
240oC	40	1,61E+07	7,21	36,22%	63,78%	0,66	2,31
240oC	50	18408370	7,27	33,89%	66,11%	0,83	2,76



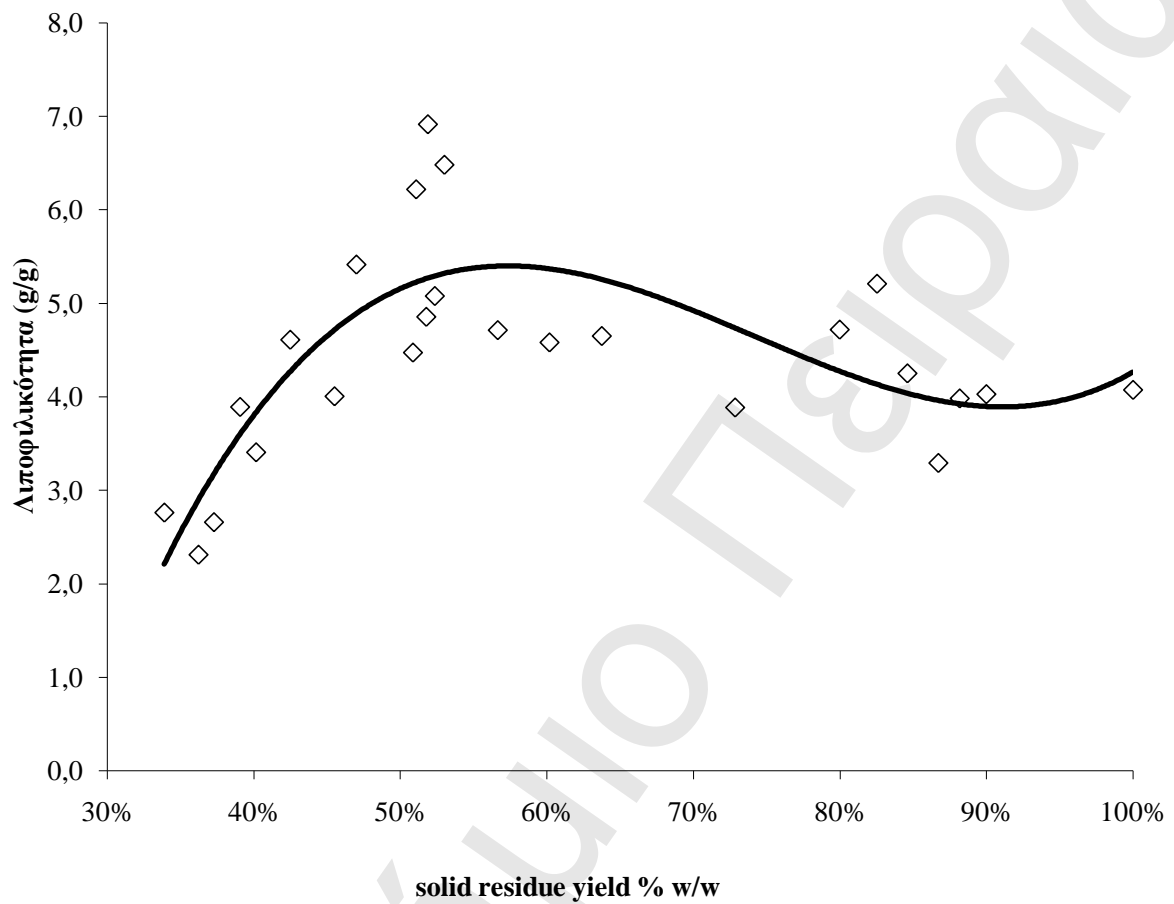
Σχήμα 6.29: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεως του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = 0,31x^3 - 5,12x^2 + 26,24x - 40,06$, $R^2 = 0,90$).



Σχήμα 6.30: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεϊ του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = -22,34x^2 + 31,86x - 8,21$, $R^2 = 0,76$).



Σχήμα 6.31: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεϊ του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίεσ αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδασ αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = -0,59x^2 + 5,98x - 9,95$, $R^2 = 0,66$).



Σχήμα 6.32: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσεως του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό,

$$y = 78,47x^3 - 174,70x^2 + 122,90x - 22,44, R^2 = 0,60).$$

6.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε λοιπόν ως προσροφητικό μέσο άχυρο σιταριού, το οποίο τροποποιήθηκε με αυτοϋδρόλυση σε αντιδραστήρα PARR 4843 για τελική θερμοκρασία αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C και για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0-50min. Προσδιορίστηκε (α) η υδροφιλικότητα (β) η λιποφιλικότητα και (γ) η προσροφητικότητα του άχυρου σιταριού, ακολουθώντας την ASTM D 95 - 05 μέθοδο, κατά την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας είτε από ντήζελ, είτε από αργό πετρέλαιο σε θαλασσινό νερό.

Για θερμοκρασία αντίδρασης 160°C παρατηρήθηκε αύξηση της λιποφιλικότητας και της προσροφητικότητας του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Πιο συγκεκριμένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μετρήσεις ντήζελ για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C, η υδροφιλικότητα παρουσίασε αύξηση αρχικά, αλλά μείωση στη συνέχεια όπου οι συνθήκες κατεργασίας γίνονται πιο έντονες. Ως προς την λιποφιλικότητα, παρουσιάστηκε ξεκάθαρη αύξηση της προσροφητικής ικανότητας σε ντήζελ, συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή της λιποφιλικότητας ήταν 5,27, μεγαλύτερη από 2,76 του απροκατέργαστου υλικού. Ως προς την προσροφητικότητα παρουσιάστηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας σε ντήζελ, συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή της προσροφητικότητας ήταν 6,47, μεγαλύτερη από 3,64 του απροκατέργαστου υλικού. Η μείωση που παρουσιάζεται στις προτελευταίες τελευταίες τιμές, όπου οι συνθήκες κατεργασίας γίνονται πιο έντονες δεν είναι τεκμηριωμένη και μπορεί να είναι απλά η αύξηση σταθερή. Αντίστοιχα σε μετρήσεις αργού πετρελαίου για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C η υδροφιλικότητα παρουσίασε μια μικρή αύξηση. Επίσης μικρή αύξηση παρατηρήθηκε και ως προς την λιποφιλικότητα και την προσροφητικότητα. Συγκεκριμένα η τιμή της: (α) υδροφιλικότητας ήταν 1,17, μεγαλύτερη από 0,94 του απροκατέργαστου υλικού, της (β) λιποφιλικότητας ήταν 4,72, μεγαλύτερη από 4,08 του απροκατέργαστου υλικού, της (γ) προσροφητικότητας ήταν

5,89, μεγαλύτερη από 5,01 του απροκατέργαστου υλικού.

Για θερμοκρασία αντίδρασης 180°C παρατηρήθηκε αύξηση της υδροφιλικότητας, της λιποφιλικότητας και της προσροφητικότητας του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Πιο συγκεκριμένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μετρήσεις ντήζελ για άχυρο σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C, η υδροφιλικότητα παρουσίασε αύξηση αρχικά, αλλά μείωση στη συνέχεια όπου οι συνθήκες κατεργασίας γίνονται πιο έντονες. Η μείωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί λόγω της αύξησης της λιποφιλικότητας. Ως προς την λιποφιλικότητα λοιπόν, παρουσιάστηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας σε ντήζελ, συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή της λιποφιλικότητας ήταν 5,71, μεγαλύτερη από 2,76 του απροκατέργαστου υλικού. Τέλος μη σαφής αυξητική τάση της προσροφητικής ικανότητας σε ντήζελ, συναρτήσει του χρόνου παρουσιάστηκε ως προς την προσροφητικότητα.

Αντίστοιχα σε μετρήσεις αργού πετρελαίου για άχυρο σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C παρουσιάστηκε και στις τρεις περιπτώσεις αύξηση. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή της: (α) υδροφιλικότητας ήταν 1,55, μεγαλύτερη από 0,94 του απροκατέργαστου υλικού, της (β) λιποφιλικότητας ήταν 6,22, πολύ μεγαλύτερη από 4,08 του απροκατέργαστου υλικού, της (γ) προσροφητικότητας ήταν 7,77, πολύ μεγαλύτερη από 5,01 του απροκατέργαστου υλικού.

Για θερμοκρασία αντίδρασης 200°C παρατηρήθηκε αρχικά αύξηση της υδροφιλικότητας, της λιποφιλικότητας και της προσροφητικότητας του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Πιο συγκεκριμένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μετρήσεις ντήζελ για άχυρο σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C, η υδροφιλικότητα παρουσίασε αύξηση αρχικά, αλλά μείωση στη συνέχεια όπου οι συνθήκες κατεργασίας γίνονται πιο έντονες. Ομοίως και ως προς την λιποφιλικότητα και την προσροφητικότητα, παρουσιάστηκε αύξηση αρχικά της προσροφητικής ικανότητας σε ντήζελ, συναρτήσει του χρόνου, αλλά μείωση στη συνέχεια που αυξάνει η θερμοκρασία.

Αντίστοιχα σε μετρήσεις αργού πετρελαίου για άχυρο σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C η υδροφιλικότητα και η λιποφιλικότητα παρουσίασαν αρχικά αύξηση και μετά διατήρησαν σταθερές

τιμές. Ως προς την προσροφητικότητα παρουσιάστηκε αύξηση αρχικά, αλλά εν συνεχεία μείωση τιμών.

Τέλος για θερμοκρασία αντίδρασης 240°C παρατηρήθηκε μια αυξομειωτική τάση της υδροφιλικότητας, της λιποφιλικότητας και της προσροφητικότητας του άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης.

Πιο συγκεκριμένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μετρήσεις ντήζελ για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C παρουσιάστηκε και στις τρεις περιπτώσεις αύξηση αρχικά, αλλά μείωση στη συνέχεια όπου οι συνθήκες κατεργασίας γίνονται πιο έντονες. Αντίστοιχα σε μετρήσεις αργού πετρελαίου για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C παρουσιάστηκε μείωση τιμών.

Επιπλέον, παρουσιάστηκε η υδροφιλικότητα (ντήζελ) και η λιποφιλικότητα (ντήζελ) του άχυρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή και της απόδοσης στερεού υπολείμματος (Solid Residue Yield) για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C. Παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε 4,23g/g αντιστοιχεί στην τιμή 3,66 του λογάριθμου του Autohydrolysis Severity Factor και στο 72,85% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού. Ακολούθως παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη ποσότητα ντήζελ που προσροφήθηκε, 6,65g/g, αντιστοιχεί στην τιμή 5,15 του λογάριθμου του Autohydrolysis Severity Factor και στο 51,89% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού.

Επίσης, παρουσιάστηκε η υδροφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) και η λιποφιλικότητα (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή και της απόδοσης στερεού υπολείμματος (Solid Residue Yield) για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C. Παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη ποσότητα νερού που προσροφήθηκε 3,60g/g αντιστοιχεί στην τιμή 4,67 του λογάριθμου του Autohydrolysis Severity Factor και στο 60,18% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού. Ακολούθως παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη ποσότητα αργού πετρελαίου που

προσροφήθηκε, 6,91g/g, αντιστοιχεί στην τιμή 5,15 του λογάριθμου του Autohydrolysis Severity Factor και στο 51,89% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού.

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στην παρούσα πειραματική εργασία εξετάζεται η συμβολή στην αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τη χρήση τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού ως προσροφητικού μέσου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό μέσο άχυρο σιταριού, το οποίο τροποποιήθηκε με αυτοϋδρόλυση σε αντιδραστήρα PARR 4843 για τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C και για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0-50min. Προσδιορίστηκε (α) η υδροφιλικότητα, (β) η λιποφιλικότητα και (γ) η προσροφητικότητα του άχυρου σιταριού κατά την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας είτε από ντήζελ, είτε από αργό πετρέλαιο σε θαλασσινό νερό, έγινε επεξεργασία των μετρήσεων και σχεδιάστηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα.










Συμπερασματικά λοιπόν η υδροφιλικότητα, η λιποφιλικότητα και η προσροφητικότητα του άχυρου σιταριού παρατηρήθηκε να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160 και κυρίως 180°C και μειώνεται για τη θερμοκρασία των 240°C. Η προσρόφηση νερού και πετρελαιοειδούς του άχυρου σιταριού αυξάνεται για χρόνο αυτοϋδρόλυσης μικρότερο των 35min, στη θερμοκρασία των 200°C, και στη συνέχεια μειώνεται. Οι μέγιστες ποσότητες νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου που προσροφήθηκαν από το άχυρο σιταριού παρατηρήθηκαν στους 180°C για χρόνο υδρόλυσης 30min για το νερό, και στους 180°C και 50min για ντήζελ και στους 200°C και 20min για αργό πετρέλαιο.

Τέλος, για όλες τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης, οι μέγιστες τιμές προσρόφησης νερού, ντήζελ και αργού πετρελαίου εμφανίζονται στο διάστημα 3,66 έως 5,15 του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης (Severity Factor) της αυτοϋδρόλυσης και στο 51-72% της απόδοσης σε στερεό υπόλειμμα του άχυρου σιταριού (Solid Residue Yield).








Επομένως στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές με τη χρήση άχυρου σιταριού, ως προσροφητικό μέσο, για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας. Για την περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου θέματος προτείνεται η επέκταση των πειραματικών δοκιμών











και η περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης του συγκεκριμένου προσροφητικού μέσου, αφού έχει υποστεί άλλη μέθοδο προκατεργασίας, όπως η όξινη υδρόλυση. Επίσης προτείνονται πειραματικές δοκιμές και με άλλα υλικά, όπως υλικά εμπορίου.











8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-  Abatzoglou N., Chorner E., Belkacemi K., Overend R.P., 1992, "Phenomenological kinetics of complex systems-the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation.", 1109 - 1122
-  Alka Shukla, Yu Hui Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave and Shyam S. Shukla, 2002, "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water.", Journal of Hazardous Materials, 137 - 152
-  Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A., 2003, "Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu.", Bioresour.Technol., 88, 143 - 152
-  Almin, K. E., Eriksson K. E., and Petterson B. A., 1972, "Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns.", 2583 - 2594
-  Annunciado, T.R., T.H.D. Sydenstricker, C.S. Amico, 2005, "Experimental investigation of various vegetables fibers as sorbent materials for oil spills.", Marine Pollution Bulletin 50, 1340 - 1346
-  Aravamuthan R., Chen W.Y., Zargarian K. and April G., 1986, "Ethanol from southern hardwoods: the role of presulfonation in the acid hydrolysis process.", Biotechnol. Bioengng Symp. Ser. 17, 107 – 121
-  ASTM D 95-05 (Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation)
-  Ballesteros I., Oliva J.M., Navarro A.A., Gonzalez A., Carrasco J., Ballesteros M., 2000, "Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood.", 84, 97
-  Batzias F.A., Konstantinou I.G., Vallaj N.L., Sidoras D.K, 2010, "Diminishing an oilproducts spill in seawater by using modified


lignocellulosic residues as low cost adsorbents.”, Proc. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010. Prague, Czech Republic, 28 August - 1 September 2010, No 1388.


-  Beluza Y. M., Bykov V. A., Epshtein Y. V., Zhorin V. A., Ivanov V. and Enikolopian V. A., 1986, “Change in Hydrolyzability of Cellulose - Containing Materials as a Result of the Combined Effect of High Pressure.”, 17 - 22
-  Cara C., Ruiz E., Ballesteros M., Manzanares P., Negro M.J., Castro E., 2008, “Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning.”, Fuel 87, 692 - 700
-  Carre, J. Hebert, J. and Lacrosse L., 1984, “Critical Analysis of the Dry Process Improvement of Ligneous Materials for Energy – Producing Purposes.” Final Report. Commission of the European Communities Directorate - General for Development.
-  Etkin D.S., Intertanko, “For Safe Transport, Cleaner Seas and Free Competition.”
-  Gaballah L., Goy D., Allain E., Kilbertus G., Thauront J., 1997, “Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks.”, Metallurgical and Materials Transactions B28, 13 - 23
-  Gaillard B.D.E, 1965, “Comparison of Hemicelluloses from Plants belonging to two different Plant families.”, Phytochemistry 4, 631 – 634
-  Garrote G., Cruz J.M., Dominguez H., Parajo J.C., 2008, “Non-isothermal autohydrolysis of barley husks: product distribution and antioxidant activity \ of ethyl acetate soluble fractions.”, J. Food Eng. 84 (4), 544–552


-  Grethlein H. E., 1978, "Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint.", *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20, 503 - 525
-  H. El-Naas, Muftah, Sulaiman Al-Zuhair, Manal Abu Alhaija, 2010, "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon.", *Chemical Engineering Journal* 162, 997 - 1005
-  Han R., Zou W., W. Yu, Cheng S., Wang Y., Shi J., 2007, "Biosorption of methyleneblue from aqueous solution by fallen phoenix leaves.", *Journal of Hazardous Materials* 141, 156 - 162
-  Haun J.L, 1970, Hemicellulose In: "Handbook of Paper Technology (ed. K.W. Britt).", 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 26 - 28
-  Ibrahim, Shariff, Ha-Ming Ang, Shaobin Wang, 2009, "Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw.", *Bioresource Technology* 100, 5744 - 5749
-  ITOFF, 2002, Technical Information Paper: "Fate of marine oil spills."
-  ITOFF, 2005, Technical Information Paper: "The use of chemical dispersants to treat oil spills."
-  Kadar Z., Maltha S.F., Szengyel Z., Reczey K., W. De Laat, 2007, "Ethanol fermentation of various pretreated and hydrolyzed substrates at low pH.", *Applied Biochemistry and Biotechnology* 137, 847 - 858
-  Koukios E. G., 1985, "Biomass Refining: A Non - waste Approach. In *Economics of Ecosystem Management*", ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht.
-  Lee J.M., Shi J., Venditti R.A., Jameel H., 2009, "Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis.", 6434 - 6441


-  Magee R.J and Kosric N., 1985, "Bioconversion of hemicellulosics.", Adv. Biochem. Eng. 32
-  McMillan J.D., 1994, "Pretreatment of lignocellulosic biomass. In Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production.", American Chemical Society: Washington, DC, 1994, 292–324
-  Metcalf & Eddy, 2003, Wastewater Engineering, Treatment and Residue, McGraw-Hill, fourth edition
-  Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.", Biores. Technol. 96(6) 673-686
-  Neilson M.J & Richards G.N., 1982, "Chemical Structure in a Lignin - Carbohydrate Complex Isolated from the Bouine Rumen.", Carbohydr. Res., 104, 121 - 138
-  Pandey A., Soccol C.R., 1998, "Bioconversion of biomass: A case study of lingo-cellulosics bioconversions in solid state fermentation.", Braz. Arch. Biol. Technol., 41 (4), 379 - 389
-  Parisi F., 1989, "Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates.", Adv. Biochem. Eng. 38, 53 - 87
-  Perez J.A., Ballesteros I., Ballesteros M., Saez F., Negro M.J., Manzanares P., 2008, "Optimizing Liquid Hot Water pre-treatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production.", Fuel 87, 3640 – 3647
-  Peters D., 2007, "Raw Materials. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology.", 105, 1 - 30
-  Said, Abd El-Aziz, Adriane G. Ludwick, and Heshmat A. Aglan, 2009, "Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and


acylated bagasse and their components.”, *Bioresource Technology* 100, 2219 – 2222

 Sidiras D., Batzias F., Ranjan R., Tsapatsis M., 2011, “Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides.”, *Bioresource Technology* 102, 10486 - 10492

 Sidiras D.K., Koukios E.G., 1989, “Acid saccharification of ball milled straw.”, *Biomass* 19, 289 - 306


 Stinson J. M., 1983, *Energy from Biomass. Technical Insights, Inc., New York*


 Sun Y., Cheng J., 2002, “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.” *Bioresource Technology* 83, 1 - 11


 Wan Ngah, W.S., M.A.M.K. Hanafiah, 2008, “Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.”, *Biochemical Engineering Journal* 39, 521 - 530













 White I.C., “Factors Affecting the Cost of Oil Spills.”

 White I.C., Molloy F.C., “Factors that Determine the Cost of Oil Spills.”

 Wytka - Jezewska, Edyta, Jan Hupka, Piotr Pieniasek, 2003, “Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water.”, *Spill Science & Technology Bulletin* 8, 561 - 564

 Zhang Y.H.P., Lynd L.R., 2004, “Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems.” *Biotechnol Bioeng* 88, 797 - 824

 Δρ. Αριστοτέλης Β. Αλεξόπουλος, 2004, “Διαχείριση & προστασία θαλάσσιου περιβάλλοντος”, Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

-  Καρβούνης Σωτήριος, 1991, “Διαχείριση του Περιβάλλοντος”, Σταμούλης, Πειραιάς, σελ. 167 παρ. 1, 180
-  Καυκούλας Αλέξανδρος, 2001, “Αντιμετώπιση ρύπανσης της θάλασσας”, Πειραιάς, σελ. 16, 17
-  Κούκιος Ε.Γ., 1977, “Ο Ενεργειακός Ρόλος των Γεωργικών Παραπροϊόντων.”, Ελληνική Βιομηχανία Ζαχάρεως, 391 - 424
-  Κούκιος Ε.Γ., 2009, “Άχυρα σιτηρών – Βιοδιύλιση – Υγρό Καύσιμο Μ.Ε.Κ.”, Ε.Μ.Π.
-  Μπατζιάς Φ., Σιδηράς Δ., 2011, Βιομηχανικές Χημικές Διεργασίες, Σημειώσεις Εργαστηρίου, Πανεπιστήμιο Πειραιώς
-  Τριανταφύλλου Γ., Βεργέτης Μ., 2004, “Περιβάλλον & Ανάπτυξη - Ενότητα: Πετρελαιοκηλίδες.”, Αθήνα
-  Τσούτσος Θ., 1990, “Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη.”, Διδακτορική διατριβή
-  Φίλης Γιάννης, 1988, “Η τελευταία πνοή του πλανήτη γη”, Μπουκουμάνης, σελ. 132, παρ 1
-  http://ikaros.teipir.gr/mecheng/OPS/files/Env_Biom/Tomos%20B_Kef_11.pdf
-  www.itopf.com
-  www.napier.ac.uk
-  www.oils.gpa.unep.org

9. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Σχήμα 1.1:</u>	Διαρροή πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον.	8
<u>Σχήμα 1.2:</u>	Τύποι διαρρέοντος πετρελαίου (1993-1995).	9
<u>Σχήμα 1.3:</u>	Φυσικοχημικές μεταβολές πετρελαιοειδών.	13
<u>Σχήμα 2.1:</u>	Δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών.	21
<u>Σχήμα 2.2:</u>	Μοριακή δομή κυτταρίνης.	23
<u>Σχήμα 2.3:</u>	Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο).	23
<u>Σχήμα 2.4:</u>	Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης.	24
<u>Σχήμα 2.5:</u>	Ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών.	25
<u>Σχήμα 2.6:</u>	Μοριακή δομή λιγνίνης.	26
<u>Σχήμα 2.7:</u>	Άχυρο πριν την ελάττωση του μεγέθους του.	29
<u>Σχήμα 3.1:</u>	Τιμές απόδοσης σε στερεό, κατά την υδρόλυση άχυρου σιταριού συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης t .	36
<u>Σχήμα 3.2:</u>	Μεταλλικός αυτόκλειστος αντιδραστήρας PARR 4843 χωρητικότητας 3,75L.	38
<u>Σχήμα 5.1:</u>	Άχυρο τροποποιημένο με τη διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης.	46
<u>Σχήμα 5.2:</u>	Ποτήρι ζέσεως 2L με 1L θαλασσινό νερό / 50ml ντήζελ κίνησης (αριστερά) ή αργό πετρέλαιο (δεξιά) και άχυρο σιταριού τροποποιημένο.	47
<u>Σχήμα 5.3</u>	Μέρος διαδικασίας πειράματος.	47
<u>Σχήμα 5.4</u>	Μέρος διαδικασίας πειράματος.	48
<u>Σχήμα 5.5</u>	Μέρος διαδικασίας πειράματος.	48
<u>Σχήμα 5.6</u>	Αποστακτική στήλη.	49

- Σχήμα 6.1: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 54
- Σχήμα 6.2: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 54
- Σχήμα 6.3: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 55
- Σχήμα 6.4: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 55
- Σχήμα 6.5: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 56
- Σχήμα 6.6: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 160°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 56
- Σχήμα 6.7: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 60
- Σχήμα 6.8: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με

- αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 60
- Σχήμα 6.9: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 61
- Σχήμα 6.10: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 61
- Σχήμα 6.11: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 62
- Σχήμα 6.12: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 180°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 62
- Σχήμα 6.13: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 66
- Σχήμα 6.14: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 66
- Σχήμα 6.15: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό

- νερό). 67
- Σχήμα 6.16: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 67
- Σχήμα 6.17: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 68
- Σχήμα 6.18: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 200°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 68
- Σχήμα 6.19: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 72
- Σχήμα 6.20: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 72
- Σχήμα 6.21: Υδροφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 73
- Σχήμα 6.22: Λιποφιλικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 73

- Σχήμα 6.23: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό). 74
- Σχήμα 6.24: Προσοφητικότητα συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του αχύρου σιταριού με αυτοϋδρόλυση στους 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό). 74
- Σχήμα 6.25: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = 0,31x^3 - 5,12x^2 + 26,24x - 40,06$, $R^2 = 0,90$). 77
- Σχήμα 6.26: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = -22,34x^2 + 31,86x - 8,21$, $R^2 = 0,76$). 78
- Σχήμα 6.27: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y = -0,74x^2 + 7,35x - 12,85$, $R^2 = 0,85$). 79
- Σχήμα 6.28: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας ντήζελ σε θαλασσινό νερό, $y =$

$$77,93x^3 - 187,80x^2 + 141,50x - 28,42, R^2 = 0,81). \quad 80$$

Σχήμα 6.29: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = 0,31x^3 - 5,12x^2 + 26,24x - 40,06, R^2 = 0,90$). 82

Σχήμα 6.30: Υδροφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = -22,34x^2 + 31,86x - 8,21, R^2 = 0,76$). 83

Σχήμα 6.31: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Autohydrolysis Severity Factor σε λογαριθμική μορφή για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = -0,59x^2 + 5,98x - 9,95, R^2 = 0,66$). 84

Σχήμα 6.32: Λιποφιλικότητα του αχύρου σιταριού προκατεργασμένο με αυτοϋδρόλυση συναρτήσει του Solid Residue Yield % w/w για τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης 160, 180, 200 και 240°C (προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό, $y = 78,47x^3 - 174,70x^2 + 122,90x - 22,44, R^2 = 0,60$). 85

<u>Πίνακας 2.1:</u>	Σύσταση διαφόρων λιγνοκυτταρινούχων υλικών.	20
<u>Πίνακας 2.2:</u>	Σύσταση αχύρου σιταριού.	28
<u>Πίνακας 2.3:</u>	Ετήσια παραγωγή άχυρου και δημητριακών σε χιλιάδες τόνους.	29
<u>Πίνακας 6.1:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	51
<u>Πίνακας 6.2:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	52
<u>Πίνακας 6.3:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	53
<u>Πίνακας 6.4:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160°C.	53
<u>Πίνακας 6.5:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	57
<u>Πίνακας 6.6:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	58
<u>Πίνακας 6.7:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	59
<u>Πίνακας 6.8:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 180°C.	59
<u>Πίνακας 6.9:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	63
<u>Πίνακας 6.10:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με	

	αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	64
<u>Πίνακας 6.11:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	65
<u>Πίνακας 6.12:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 200°C.	65
<u>Πίνακας 6.13:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	69
<u>Πίνακας 6.14:</u>	Μέτρηση προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	70
<u>Πίνακας 6.15:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (ντήζελ) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	71
<u>Πίνακας 6.16:</u>	Υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας (αργό πετρέλαιο) του άχυρου σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 240°C.	71
<u>Πίνακας 6.17:</u>	Προσροφητική ικανότητα (πετρελαιοκηλίδα ντήζελ σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160, 180, 200 και 240°C.	76
<u>Πίνακας 6.18:</u>	Προσροφητική ικανότητα (πετρελαιοκηλίδα αργού πετρελαίου σε θαλασσινό νερό) για άχυρο σιταριού προκατεγασμένο με αυτοϋδρόλυση στους 160, 180, 200 και 240°C.	81