



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Εκχύλιση και διαχωρισμός φαινολικών ενώσεων από απόβλητα
ελαιοτριβείων με φυσικοχημικές διεργασίες

Σαραντόπουλος Κωνσταντίνος - Αλέξανδρος

Επιβλέπων: Απόστολος Βλυσίδης Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας (ΟΧΤ) των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, του οποίου θέλω να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό για τη στήριξη και τη βοήθειά του.

Για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Απόστολο Βλυσίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και συνάμα φλέγον επιστημονικό ζήτημα καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση ενός τέτοιου θέματος. Η συμβουλές του και οι παρατηρήσεις του σε οποιοδήποτε ζήτημα ανέκυπτε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας ήταν καίριας σημασίας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον διδακτορικό και φίλο μου Κωνσταντίνο Τζάθα για την αμέριστη υποστήριξη και την παραπάνω από πολύτιμη καθοδήγηση που μου παρείχε στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Χωρίς την παρουσία και την βοήθεια του η υλοποίηση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Ακόμα οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και ιδιαίτερα τη μητέρα μου για την απίστευτη στήριξη που έδειξαν στο πρόσωπό μου, παρά τις δεδομένες παραξενιές μου, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, προκειμένου αυτές να ολοκληρωθούν.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει στους φίλους και συντρόφους μου τον Παναγιώτη, τον Μήτσο το Λαρισαίο, τον άλλο Μήτσο και τον Μάκη. Είναι οι άνθρωποι τους οποίους κοιτάζα πάντα για να παραδειγματιστώ. Μου έδωσαν ξανά όρεξη για ζωή όταν πραγματικά μου είχε μείνει πολύ λίγη. Οι στιγμές που περάσαμε εντός και εκτός των ορίων της σχολής ήταν μοναδικές, με διαμορφώσανε και θα μείνουν για πάντα χαραγμένες μέσα μου. Λίγες προτάσεις σε μια εργασία δεν αρκούν για να αποτυπώσουν το μέγεθος της ευγνωμοσύνης που νιώθω. Είθε να καταφέρω κάποια στιγμή να το ανταποδώσω. Όπως χαριτολογώντας λέμε: Με πήρανε φαντάρο και με κάνανε μηχανικό.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η εκχύλιση και ο διαχωρισμός των φαινολικών ενώσεων από απόβλητα 2-φασικών ελαιοτριβείων με χρήση συνδυασμού φυσικοχημικών μεθόδων. Συγκεκριμένα, το απόβλητο υποβλήθηκε σε μία όξινη υδρόλυση με σκοπό τον διαχωρισμό της ελαιώδους φάσης από την υδατική. Τα φαινολικά συστατικά παραμένουν στην υδατική φάση και επιχειρείται ο διαχωρισμός τους από αυτήν.

Το υδατικό διάλυμα πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις διηθείται με τη χρήση μεμβρανών οξικής κυτταρίνης διαφορετικού μοριακού βάρους αποκοπής με αποτέλεσμα την δημιουργία 3 νέων υδατικών διαλυμάτων. Η εν λόγω διήθηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συσκευής υπερδιήθησης. Κατόπιν μελετήθηκε η κινητική της στατικής προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στις επί μέρους μεμβράνες με τη χρήση των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης Lagergen. Ακόμα διερευνήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich για το σύστημα μεμβράνης – φαινολικών ενώσεων.

Στη συνέχεια διενεργήθηκαν πειράματα προσρόφησης των φαινολικών στη ρητίνη MN202 για κάθε κλάσμα υδατικού διαλύματος που προέκυψε από την υπερδιήθηση. Μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη με τη χρήση των μοντέλων Lagergen και μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη.

Ακόμα, διενεργήθηκαν πειράματα εκρόφησης των φαινολικών ενώσεων από τη ρητίνη με τη χρήση μεθανόλης και μεθανόλη οξινισμένη με την προσθήκη θειικού οξέος. Στα εν λόγω πειράματα χρησιμοποιήθηκε ρητίνη με προέλευση από διεργασίες προσρόφησης για κάθε ένα από τα κλάσματα του υδατικού διαλύματος.

Τέλος επιχειρήθηκε η εξαγωγή του τελικού προϊόντος με απόσταξη υπό κενό της μεθανόλης προς παραγωγή ενός συμπυκνώματος φαινολικών ενώσεων.

Επιπλέον μετρήθηκαν τα αναγωγικά σάκχαρα σε κάθε στάδιο της διεργασίας.

Η κινητική της προσρόφησης ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης και η απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης ξεπερνάει το 95%. Η απόδοση της διεργασίας της εκρόφησης με την προσθήκη θειικού οξέος φτάνει το 45%. Η συνολική ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων ανέρχεται στο 43%.

Abstract

In this thesis, the extraction and separation of phenolic compounds from waste 2-phase olive oil mills are studied using a combination of physicochemical methods. In particular, the waste was subjected to an acid hydrolysis to separate the oily phase from the aqueous. The phenolic components remain in the aqueous phase and an attempt to be separated is being made.

The aqueous solution of phenolic compounds is filtered using cellulose acetate membranes of different molecular weight cut-off, resulting in the creation of 3 new aqueous solutions. This filtration was performed using an ultrafiltration device. The kinetics of the static adsorption of phenolic compounds on the individual membranes was then studied using the Lagergen pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for the membrane-phenolic compounds system were also investigated.

Subsequently, phenol adsorption experiments were performed on MN202 resin for each fraction of aqueous solution resulting from ultrafiltration. The kinetics of the adsorption of phenolic compounds on the resin were studied using the Lagergen models and the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of the phenolic compounds on the resin were studied.

Furthermore, adsorption experiments of phenolic compounds from the resin were carried out using methanol and methanol acidified by the addition of sulfuric acid. In these experiments, a resin originating from each of the aqueous fractions was used for each of the adsorption processes.

Finally, the final product was extracted by vacuum distillation of methanol to produce a concentrate of phenolic compounds.

In addition, reducing sugars were measured at each stage of the process.

The adsorption kinetics follows pseudo-second order kinetics and the efficiency of the adsorption process exceeds 95%. The efficiency of the desorption process with the addition of sulfuric acid reaches 45%. The total recovery of phenolic compounds is 43%.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Ελαιόλαδο	1
1.2	Τύποι Ελαιοτριβείων.....	1
1.3	Απόβλητα Παραγωγικής Διαδικασίας Ελαιόλαδου	3
1.4	Φαινολικές Ενώσεις	6
1.4.1	Ελευρωπαΐνη.....	7
1.4.2	Υδροξυτυροσόλη.....	8
1.4.3	Τυροσόλη	8
2	Θεωρητικό Μέρος	9
2.1	Υπερδιήθηση (Ultrafiltration).....	10
2.2	Προσρόφηση	11
2.2.1	Ισορροπία προσρόφησης.....	11
2.2.2	Ισόθερμες προσρόφησης.....	12
2.2.3	Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	12
3	Πειραματικό Μέρος.....	15
3.1	Πειραματική Μεθοδολογία	15
3.2	Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια	17
3.2.1	Απόβλητο	17
3.2.2	Υδατικό Διάλυμα Πλούσιο σε Φαινολικά Συστατικά	17
3.2.3	Μεμβράνες Υπερδιήθησης	18
3.2.4	Ρητίνη Προσρόφησης	18
3.2.5	Χημικά Αντιδραστήρια.....	18
3.3	Συσκευές – Όργανα.....	19
3.3.1	Συσκευές	19
3.3.2	Όργανα.....	19
3.4	Μέθοδοι	20
3.4.1	Μέθοδος Folin-Ciocalteu	20
3.4.2	Μέθοδος Ποσοτικοποίησης HPLC-DAD.....	20
3.4.3	Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS).....	21
3.4.4	Μέθοδος Υπολογισμού Κινητικής Προσρόφησης	22
3.4.5	Ισόθερμες Προσρόφησης	23

3.4.6	Αξιολόγηση Συμπεριφοράς Διαλυμάτων για Κάθε Μembrάνη.....	26
3.5	Πειραματικά Διαδικασία.....	27
3.5.1	Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος.....	27
3.5.2	Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών	31
3.5.3	Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών	39
3.5.4	Απομόνωση Τελικού Προϊόντος	42
3.5.5	Μέτρηση Αναγωγικών Σακχάρων	43
4	Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	45
4.1	Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος	45
4.1.1	Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Υπερδιήθησης	45
4.1.2	Μελέτη κινητικής στατικής προσρόφησης.....	45
4.1.3	Ισόθερμες Προσρόφησης Μembrανών Υπερδιήθησης.....	52
4.2	Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών	54
4.2.1	Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης	54
4.2.2	Ισόθερμες Προσρόφησης Ρητινών	62
4.3	Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών	70
4.4	Μέτρηση Αναγωγικών Σακχάρων	71
4.4.1	Ποσοστά απομάκρυνσης αναγωγικών σακχάρων μέσω της υπερδιήθησης.....	71
4.4.2	Ποσοστά προσρόφησης αναγωγικών σακχάρων από τη ρητίνη	72
4.5	Ισοζύγια Διεργασιών	72
4.5.1	Ισοζύγιο Φαινολικών Ενώσεων Υπερδιήθησης.....	72
4.5.2	Ισοζύγιο Αναγωγικών Σακχάρων Υπερδιήθησης.....	73
4.5.3	Ισοζύγια διεργασιών Initial	73
4.5.4	Ισοζύγια διεργασιών 30KH Perm	74
4.5.5	Ισοζύγια διεργασιών 10KH Perm.....	74
4.5.6	Ισοζύγια διεργασιών 5KH Perm.....	75
5	Συμπεράσματα	76
6	Βιβλιογραφία	78

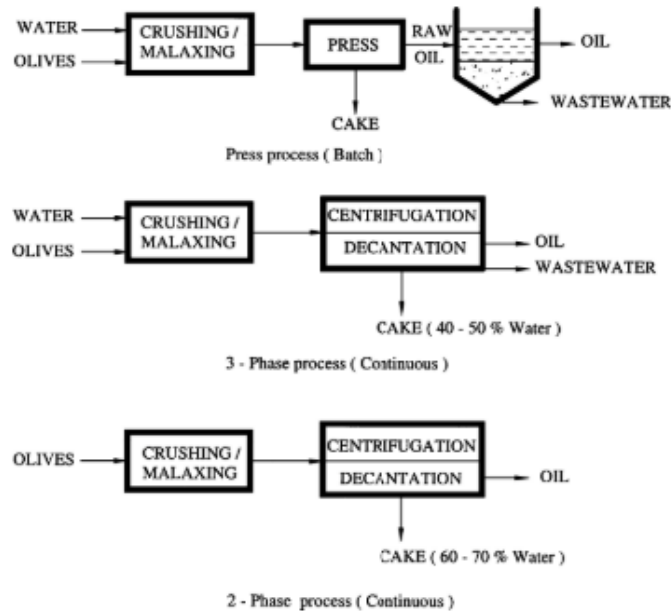
1 Εισαγωγή

1.1 Ελαιόλαδο

Η παραγωγή του ελαιόλαδου, ενός σημαντικού γεωργικού προϊόντος, έχει ενταθεί στην περιοχή της Μεσογείου και είναι ευρέως διαδεδομένη σε ολόκληρο τον κόσμο. Η βιομηχανία ελαιόλαδου είναι πολύ σημαντική όχι μόνο στις χώρες της Μεσογείου, στις οποίες παράγεται το μεγαλύτερο μέρος του, αλλά και σε άλλες περιοχές του κόσμου που μοιράζονται παρόμοιες κλιματολογικές συνθήκες. Οι μεσογειακές χώρες παράγουν το 97% του παγκόσμιου ελαιόλαδου, ενώ οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) παράγουν το 80-84%. Ο μεγαλύτερος παραγωγός ελαιόλαδου παγκοσμίως είναι η Ισπανία, ακολουθούμενη από την Ιταλία, την Ελλάδα και την Τουρκία, καθώς επίσης σημαντικές παραγωγί χώρες είναι και η Τυνησία, η Πορτογαλία, το Μαρόκο και η Αλγερία. Εκτός της Μεσογείου, καλλιεργούνται ελιές στη Μέση Ανατολή, τις ΗΠΑ, την Αργεντινή και την Αυστραλία[1].

1.2 Τύποι Ελαιοτριβείων

Η παραγωγή ελαιόλαδου διεξάγεται στα ελαιοτριβεία και επιτυγχάνεται τόσο μέσω διεργασιών διαλείποντος έργου (batch) αλλά και μέσω διεργασιών συνεχούς έργου. Ανάλογα με τη μέθοδο διαχωρισμού που χρησιμοποιείται στις διεργασίες συνεχούς έργου, αναγνωρίζονται δύο τεχνολογίες: διεργασίες δύο και τριών φάσεων. Αυτές οι διεργασίες διαφέρουν κυρίως στις απαιτήσεις νερού επεξεργασίας. Στα τριφασικά συστήματα, προστίθεται νερό επεξεργασίας και παράγονται τρεις φάσεις (λάδι, υγρά απόβλητα, στερεά απόβλητα υπό μορφή κέικ ελιάς). Μια μονάδα δύο φάσεων περιλαμβάνει δύο φάσεις (μίγμα ελαίου και νερού-στερεού) και πολύ λιγότερο πρόσθετο νερό σε σχέση με την τριφασική διαδικασία. Οι διεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου συνοψίζονται στην Εικόνα 1[2].



Εικόνα 1.ι: Συνοπτική απεικόνιση των μεθόδων παραγωγής ελαιόλαδου [2]

Στα παραδοσιακά συστήματα πίεσης (διαλείποντος έργου), οι ελιές πλένονται, συνθλίβονται και ζυμώνονται με την προσθήκη ζεστού νερού. Ο πολτός που προκύπτει συνθλίβεται εκ νέου για να στραγγίξει το εναπομείναν λάδι. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τις πρέσες αποτελούνται από ένα μείγμα χυμού ελιάς και προστιθέμενου νερού και περιέχουν υπολειμματικό έλαιο. Τέλος, το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από το νερό με κάθετη φυγοκέντρηση ή απόχυση. Τα συμπιεσμένα στερεά είναι ένας πολτός που οδηγείται για περαιτέρω διαχείριση προς εξαγωγή ελαίου. Αυτό απαιτεί ειδικές εγκαταστάσεις. Τα εναπομείναντα στερεά συνήθως καίγονται για ενέργεια και το λάδι πωλείται για την παραγωγή σαπουνιού ή για βρώσιμα έλαια εάν η ποιότητα εξασφαλίζεται μετά από εξευγενισμό (ραφινάρισμα). Η τεχνολογία διαλείποντος έργου είναι η παραδοσιακή διαδικασία εξόρυξης ελαιόλαδου, η οποία χρειάζεται λίγη ποσότητα νερού αλλά παράγει πολύ μολυσμένα υγρά απόβλητα. Ακόμη και σήμερα, σημαντικό μέρος της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου εξακολουθεί να προέρχεται από τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης.

Στις διεργασίες συνεχούς έργου, ένας οριζόντιος φυγοκεντρικός μηχανισμός επιτρέπει τη συνεχή διεργασία. Τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας συνεχούς φυγοκέντρησης σε σχέση με τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης είναι η αυξημένη παραγωγικότητα, η ελαχιστοποίηση του κόστους εργασίας, οι μικρότερες απαιτήσεις χώρου, η καλύτερη ποιότητα, ο βελτιωμένος έλεγχος της διεργασίας και η ευκολία με την οποία μπορεί να αυτοματοποιηθεί. Μεγάλος αρνητικός παράγοντας της συγκεκριμένης παραγωγικής διαδικασίας είναι το αυξημένο κόστος σε σχέση με τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης.

Η στερεή φάση που λαμβάνεται στις διεργασίες συνεχούς έργου είναι αρκετά πλούσια σε νερό. Συγκεκριμένα, 30-50% υγρασίας στο τριφασικό σύστημα και 60-70% στο διφασικό σύστημα, αντίστοιχα. Τα απόβλητα περιέχουν επίσης 2-4% του υπολειμματικού ελαιόλαδου. Η απομάκρυνση του λαδιού και η χρήση των στερεών αποβλήτων ως καύσιμο είναι δυνατή μόνο για τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων και τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης, καθώς η περιεκτικότητα σε υγρασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων δύο φάσεων το καθιστά απαγορευτικό. Ωστόσο, οι υψηλές απαιτήσεις νερού και ο πολύ μεγάλος όγκος λυμάτων που προκύπτει, είναι σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να συνυπολογίζονται όσον αφορά τη χρήση του τριφασικού συστήματος για την παραγωγή ελαιόλαδου[2].

1.3 Απόβλητα Παραγωγικής Διαδικασίας Ελαιόλαδου

Όπως συμβαίνει σε κάθε βιομηχανική διαδικασία, έτσι και κατά τη διάρκεια επεξεργασίας της ελιάς παράγονται κάποιες υπολειμματικές ροές. Ετησίως στον κόσμο παράγονται περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι ελαιόλαδου γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων[3]. Σε γενικό πλαίσιο τα απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούνται από στερεά και από υγρά απόβλητα. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από πολτό ελιάς και κομμάτια του πυρήνα που έχουν απομείνει μετά την συμπίεση των καρπών, ενώ τα υγρά απόβλητα, αποτελούνται από φυτικά και πρόσθετα ύδατα που δημιουργούνται κατά τη παραγωγική διαδικασία. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κλάσματος στερεών αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Οι ποσότητες και η σύνθεση των αποβλήτων είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια σε ένα ελαιοτριβείο, διότι ποικίλλουν αρκετά από περιοχή σε περιοχή και επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες[4]:

- Την ποικιλία προέλευσης του ελαιόκαρπου και τον χρόνο αποθήκευσης πριν την ελαιοποίηση.
- Το χρόνο διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη
- Το διαθέσιμο νερό στο ελαιοτριβείο, καθώς και το κόστος προμήθειάς του
- Το είδος της επεξεργασίας που χρησιμοποιείται στα εκάστοτε ελαιοτριβεία
- Τον χρόνο συγκομιδής και το στάδιο ωριμότητας
- Το κλίμα και τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή
- Τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων

Πίνακας 2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείου

Παράμετρος	[5]	[6]	[7]	[8]
pH	4.9 – 6.5	4.5 - 5	4.5 – 6.7	4.5 – 6
COD (g/L)	30 – 150	50-125	30 – 195	80 – 210
BOD ₅ (g/L)	15–120	40-90	9.6 – 110	50 – 150
Σάκχαρα (%)	2–8	1.5 - 4.5	1 – 8	10 – 80 (g/L)
Οργανικά οξέα (%)	0.5 – 1.5	-	-	-
Λίπη και έλαια (g/L)	1.3	-	-	0.3 – 23
Πολυφαινόλες (g/L)	1.5 – 2.4	0.63 – 1.7	0.15 – 1.75	3 - 11
Πολυαλκοόλες (%)	1- 1.5	-	-	-
Ταννίνες (%)	1 – 1.5	0.37 – 1.5	0.05 – 0.15	-
Οργανικά Συστατικά (%)	–	-	3.9 – 16.5	30 – 160 (g/L)
Ανόργανα Συστατικά (%)	1.5 – 2	-	-	-
SS (%)	–	0.1 – 0.9	0.04 – 1.04	-
TS (%)	–	-	-	5.5 – 17.6
Αζωτούχα Συστατικά (%)	0.5 – 2	0.3 – 1.8	-	5 – 20 (g/L)

Ακόμα το ρυπαντικό φορτίο των αποβλήτων εξαρτάται και από τον τρόπο εξαγωγής του ελαιόλαδου[9]. Συγκεκριμένα, η εξαγωγή ελαίου μέσω των παραδοσιακών συστημάτων πίεσης, αν και σε γενικές γραμμές πέφτει σε αχρησία, εξακολουθεί να διενεργείται σε πολλές χώρες. Η εν λόγω διεργασία χρησιμοποιεί μικρές ποσότητες νερού (0.1 - 0.12 m³/tn ελιάς), που οδηγεί σε ρεύμα υγρών αποβλήτων περίπου 500 - 600 kg /tn ελιάς. Το συγκεκριμένο ρεύμα έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης των ρυπογόνων ουσιών.

Η παραγωγική διαδικασία τριών φάσεων, δημιουργεί όγκο λυμάτων ελιάς περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από το παραδοσιακό σύστημα πίεσης. Στα τριφασικά συστήματα παράγονται 1-1.2 m³ λυμάτων ανά τόνο προϊόντος, ενώ στα παραδοσιακά συστήματα παράγονται 0.5-0.6 m³. Ωστόσο, το

παραδοσιακό σύστημα πίεσης δημιουργεί απόβλητα με πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ρύπους σε σχέση με τα τριφασικά συστήματα.

Στη διεργασία δύο φάσεων, τα λύματα είναι λιγότερα σε ποσότητα και προέρχονται κυρίως από νερό πλύσης. Λόγω αυτού, το σύστημα δύο φάσεων ονομάζεται από κάποιους "οικολογικό" λόγω των μικρότερων απαιτήσεων ύδατος και ενέργειας καθώς και λόγω του συγκριτικά μειωμένου ρυπαντικού φορτίου. Ωστόσο, τα προβλήματα που σχετίζονται με την απόρριψη μικτού (στερεού-υγρού) κλάσματος αποβλήτων από αυτά τα συστήματα δεν έχουν λυθεί πλήρως. Το μικτό αυτό κλάσμα είναι μικρότερο σε συνολική ποσότητα, αλλά η επεξεργασία του δεν είναι ευκολότερη. Εκτός αυτού, δεν έχει καταστεί εφικτό ακόμα να διαχωριστεί η στερεή φάση και να τη στείλουμε σε εγκαταστάσεις απομάκρυνσης λαδιού[2].

Πίνακας 3: Κύριες παράμετροι παραγωγικών διαδικασιών ελαιόλαδου[2]

Παραγωγική διαδικασία	Εισροές	Ποσότητα Εισροών	Εκροές	Ποσότητα εκροών (Kg)
Παραδοσιακά συστήματα πίεσης	Ελιές	1 tn	Λάδι	~200
	Νερό καθαρισμού	0.1-0.12 m ³	Στερεά απόβλητα (25% νερό + 6% λάδι)	~400
	Ενέργεια	40-63 kWh	Υγρά απόβλητα (88% νερό + στερεά + λάδι)	~600
Διεργασία συνεχούς έργου τριών φάσεων	Ελιές	1 tn	Λάδι	200
	Νερό καθαρισμού	0.1-0.12 m ³	Στερεά απόβλητα (50% νερό + 4% λάδι)	500-600
	Καθαρό νερό (φυγόκεντρος)	0,5-1 m ³	Υγρά απόβλητα (94% νερό + 1% λάδι)	1000-1200
	Νερό για το διαχωρισμό του ακάθαρτου ελαίου	~ 10 L		
	Ενέργεια	90-117 kWh		
Διεργασία συνεχούς έργου δύο φάσεων	Ελιές	1 tn	Λάδι	200
	Νερό καθαρισμού	0.1-0.12 m ³	Στερεά απόβλητα (60% νερό + 3% λάδι)	800-950
	Ενέργεια	<90-117 kWh		

Εφόσον η παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου ξεπερνάει τους 3 εκατομμύρια τόνους, ο όγκος των αποβλήτων των διφασικών συστημάτων, που δεν μπορεί να διαχειριστεί δεδομένου και του ρυπαντικού φορτίου του, είναι ένα πολύ μεγάλο πρόβλημα για τη βιομηχανία του ελαιόλαδου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται στα πλαίσια ενός ερευνητικού προγράμματος στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας των Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, το οποίο έχει ως στόχο την συνολική διαχείριση και αξιοποίηση του μεικτού κλάσματος αποβλήτων, που προέρχεται από διφασικά ελαιοτριβεία.

Αρχικά, βαρύνουσα σημασία για τη διαχείρισή του, έχει η αποτοξικοποίηση του αποβλήτου. Τα κύρια συστατικά που το καθιστούν τόσο ρυπογόνο είναι το υπολειμματικό ελαιόλαδο και οι φαινολικές ενώσεις. Στα πλαίσια της αξιοποίησης του αποβλήτου κατά τη διαχείρισή του, επιχειρήθηκε η απομόνωση τόσο του υπολειμματικού ελαιόλαδου όσο και των φαινολικών ενώσεων ως προϊόντα προστιθέμενης αξίας όπως επίσης και η απομόνωση μίας χρωστικής με βάση τις κυανίνες που εμπεριέχονται στην ελιά και ως εκ τούτου και στα απόβλητα των διεργασιών αυτής. Η παρούσα εργασία ασχολείται με την προσπάθεια απομόνωσης των φαινολικών ενώσεων ως προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

1.4 Φαινολικές Ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις εντοπίζονται στα φυτά και αποτελούν μέρος του αμυντικού τους μηχανισμού καθώς τα προστατεύουν από παθογόνους μικροοργανισμούς και έντομα. Περιέχουν μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες και συνδέονται με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Στο ελαιόδεντρο και στον ελαιοκαρπό έχουν βρεθεί περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις. Φαινολικά συστατικά όπως: διάφορες φλαβόνες, φλαβονόλες, το βανιλλικό οξύ και κινναμικά οξέα έχουν αναφερθεί ότι βρίσκονται στον ελαιοκαρπο. Τα φαινολικά οξέα δεν βρίσκονται ελεύθερα στον καρπό της ελιάς, αλλά απαντώνται σε σύμπλοκα με άλλες ουσίες. Εμφανίζονται στα απόβλητα λόγω της υδρόλυσης αυτών των δεσμών κατά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου. Ακόμα και η λιγνίνη που περιέχεται στον ελαιοπυρήνα μπορεί να υδρολυθεί από τα λιγνιλυτικά βακτήρια και να ελευθερώσει φαινολικά οξέα όπως: το βερατρικό, το βανιλλικό και το συρινγκικό.

Στα φαινολικά συστατικά οφείλεται η πικρή γεύση του ελαιόλαδου, η αντοχή του στην οξείδωση και η στυπτικότητα του. Η ελιά περιέχει συστατικά όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και η ελευρωπαΐνη η οποία αποτελεί πλέον την πιο σημαντική φαινολική ένωση. Η περιεκτικότητα των αντιοξειδωτικών πολυφαινολών είναι περίπου 50 mg ανά 100g ελαιόλαδου. Ωστόσο το περιεχόμενο του ελαιοκαρπου σε πολυφαινόλες, εξαρτάται από παράγοντες όπως, την ποικιλία της ελιάς, τον χρόνο συγκομιδής, την διαδικασία παραγωγής και το χρονικό διάστημα που αποθηκεύεται. Οι ελιές

που συλλέγονται στις αρχές του έτους, έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φαινόλες. Η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται, κατά την διάρκεια ανάπτυξης του καρπού, μέχρι να μετατραπεί το χρώμα του από πράσινο σε πορφυρό.

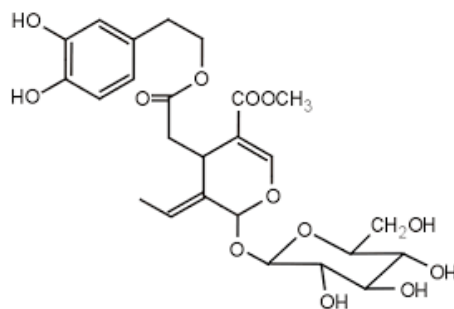
Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν ισχυρά αντιοξειδωτικά και παίζουν σημαντικό ρόλο στις χημικές, οργανοληπτικές και διατροφικές ιδιότητες του παρθένου ελαιόλαδου και των επιτραπέζιων ελιών. Η θετικές επιπτώσεις της ελιάς και των παραγώγων της στην ανθρώπινη υγεία έχει τεκμηριωθεί από πληθώρα μελετών[10], γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από τον αντιοξειδωτικό χαρακτήρα των φαινολικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, είναι επιθυμητό να υπάρξει μία διαδικασία για την εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων από ελαιόλαδο και τα παραπροϊόντα του.

Κατά τη διάρκεια της μηχανικής επεξεργασίας της ελιάς, το μεγαλύτερο ποσοστό των φαινολικών ενώσεων βρίσκεται στην υδατική φάση. Με τη χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστήρων τριών-φάσεων μόνο το 1% αυτών περνά στο ελαιόλαδο. Αντίθετα η χρήση φυγοκεντρικών διαχωριστήρων δύο-φάσεων επιτρέπει περίπου στο 2% των φαινολικών ενώσεων να παραμένει στο ελαιόλαδο, ενώ το υπόλοιπο 98% καταλήγει στην υγρή ελαιοπυρήνα (alperujo)[11].

1.4.1 Ελευρωπαΐνη

Η Ελευρωπαΐνη είναι μια φαινολική σεκοϊριδοειδής γλυκοσίδη που αποτελείται από μία πολυφαινόλη την β-3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθανόλη, ένα σεκοϊριδοειδές που ονομάζεται ελενολικό οξύ και ένα μόριο γλυκόζης. Αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα βιοδραστικά συστατικά που βρίσκονται στις πράσινες ελιές και στα φύλλα του ελαιόδεντρου, και είναι ιδιαίτερως γνωστή για τα ιατρικά οφέλη της. Αφορμή για μελέτες στάθηκε το μικρότερο ποσοστό εμφάνισης καρδιακών παθήσεων και καρκίνων στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Οι επιστήμονες απέδωσαν αυτό το εύρημα στα στοιχεία της μεσογειακής διατροφής και συγκεκριμένα στο ελαιόλαδο που περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της περιεκτικότητας σε λιπαρά μέσα.

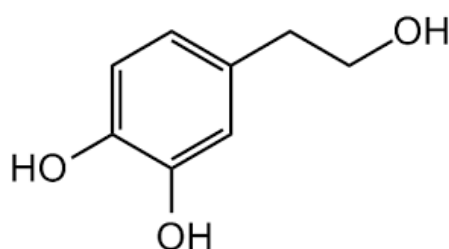
Πολλές μελέτες έχουν αναφέρει τις καταπληκτικές φυσιολογικές και φαρμακολογικές ιδιότητες της Ελευρωπαΐνης[12]–[14].



Εικόνα 1.ii Συντακτικός τύπος Ελευρωπαΐνης

1.4.2 Υδροξυτυροσώλη

Η υδροξυτυροσώλη αποτελεί ένα φαινυλαιθανοϊκό, ένα τύπος φαινολικής φυτοχημικής ένωσης. Ονομάζεται επίσης 3,4 διυδροξυφαινυλαιθανόλη (DOPET) ή 4-(2-υδροξυαιθαλο)-1,2-βενζολιδιόλη κατά IUPAC. Στη φύση βρίσκεται στα φύλλα της ελιάς και στο ελαιόλαδο, ενώ σε καθαρή μορφή αποτελεί μία άχρωμη και άοσμη σκόνη. Η υδροξυτυροσώλη αναφέρεται από την Επιστημονική Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των τροφίμων ως μία από τις πολυφαινόλες του ελαιόλαδου που έχει περιγραφεί ως αντιοξειδωτικό με πολλές βιολογικές δραστηριότητες.

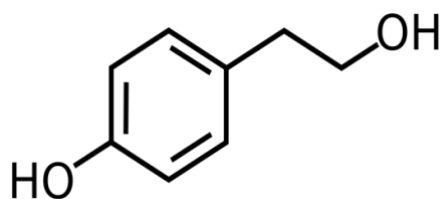


Εικόνα 1.iii Συντακτικός τύπος Υδροξυτυροσώλης

1.4.3 Τυροσώλη

Η τυροσώλη αποτελεί ένα φυσικό αντιοξειδωτικό που υπάρχει σε τροφές όπως το κρασί και το πράσινο τσάι, ωστόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα παρουσιάζεται στον ελαιόκαρπο. Η τυροσώλη θεωρείται σχεδόν ταυτόσημη και εναλλάξιμη με τη υδροξυτυροσώλη ωστόσο υπάρχουν κάποιες ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους.

Ως αντιοξειδωτικό, η τυροσώλη μπορεί να αποτρέψει τον τραυματισμό των κυττάρων λόγω οξείδωσης. Αν και δεν αποτελεί το ισχυρότερο αντιοξειδωτικό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά που περιέχονται στο ελαιόλαδο, η υψηλότερη συγκέντρωσή του και η καλή βιοδιαθεσιμότητα συμβάλλουν θετικά στο να έχει σημαντικό ρόλο στα οφέλη του ελαιόλαδου στην υγεία και γενικότερα στην ωφελιμότητα της μεσογειακής διατροφής[15].



Εικόνα 1.iv Συντακτικός τύπος Τυροσώλης

2 Θεωρητικό Μέρος

Σε μια πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας έχει καταγραφεί η τρέχουσα κατάσταση και οι πρόσφατες εξελίξεις στην ανάκτηση και την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείου[16]. Η φυσική μέθοδος προσρόφησης θεωρείται γενικά ότι είναι αποτελεσματική, χαμηλού κόστους και η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων[17]. Σε κάθε περίπτωση όμως, είναι περιορισμένες οι μελέτες που επικεντρώνονται στη φυσική μέθοδο απομάκρυνσης φαινολικών από απόβλητα ελαιοτριβείου. Ο ζεόλιθος, σε σύγκριση με διάφορα ορυκτά υποστρώματα, όπως αργιλώδες χώμα και ο μπεντονίτης, αποδείχθηκε αποτελεσματικός στη μείωση του οργανικού φορτίου (COD και πολυφαινολών) από απόβλητα ελαιοτριβείου. Η χαμηλής θερμοκρασίας αποτέφρωση φαίνεται να είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική αναγέννησης, που μπορεί να μειώσει τη σύσταση σε φαινολικές ουσίες και COD στο προσροφητικό μέσο συνεισφέροντας στην περαιτέρω αξιοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείου[18]. Σε προηγούμενες μελέτες ερευνήθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα χαμηλού κόστους βιο-προσροφητικών υλικών, όπως φλούδες μπανάνας, για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείου[17]. Η προεπεξεργασία των αποβλήτων ελαιοτριβείων με διαδικασίες καθίζησης και διήθησης έδειξαν αποτελεσματική μείωση του COD, των πολυφαινολών και της συνολικής περιεκτικότητας σε στερεά[19]. Οι Ena et al. [20] ερεύνησαν την αποτελεσματικότητα δυο υποστρωμάτων (Azolla και ενεργό άνθρακα) στην απομάκρυνση πολυφαινολών από τα απόβλητα ελαιοτριβείου. Οι Zagklis et al. [21] χρησιμοποίησαν συνδυασμό μεμβρανών διήθησης των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και προσρόφηση στη συνέχεια των φαινολικών και υδατανθράκων με χρήση ρητινών XAD4, XAD16, και XAD7HP.

Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε αρχικά να πραγματοποιηθεί μια κατεργασία στο απόβλητο, η οποία θα οδηγήσει στο διαχωρισμό της ελαιώδους και της υδατικής φάσης με την πλειονότητα των φαινολικών ενώσεων να παραμένουν στην υδατική φάση. Κατόπιν, η εν λόγω υδατική φάση υπερδιηθείται με μια σειρά μεμβρανών υπερδιήθησης και το κάθε κλάσμα που προκύπτει υπόκειται σε μια διεργασία προσρόφησης με χρήση της ρητίνης Macronet MN202.

2.1 Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)

Η υπερδιήθηση είναι μία διεργασία κατά την οποία σε ένα διάλυμα, ασκείται ένα πολύ μεγάλο δυναμικό πίεσης τέτοιο ώστε το διάλυμα να εξαναγκαστεί να διέλθει μέσω μιας μεμβράνης της οποίας οι πόροι είναι πολύ μικρότεροι από τα συνήθη φίλτρα ή τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο. Συνήθως στα εργαστήρια, οι απαιτητικοί διαχωρισμοί μέσω διήθησης πραγματοποιούνται με τη χρήση κάποιας αντλίας που δημιουργεί κενό στο εσωτερικό ενός περιέκτη και με τη βοήθεια της ατμοσφαιρικής πίεσης το εκάστοτε διάλυμα περνάει μέσω του φίλτρου που χρησιμοποιείται τη δεδομένη στιγμή με τις ενώσεις (διαλυμένες ή μη) που έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος να παραμένουν στο μέσο με το οποίο επιτυγχάνεται το φιλτράρισμα. Δεδομένου ότι, το απόλυτο κενό δεν είναι εφικτό αλλά και πως το βάρος του υγρού (καθώς οι διατάξεις συνήθως είναι κάθετες) συνηγορεί και ενισχύει την ατμοσφαιρική πίεση, το δυναμικό της πίεσης το οποίο αναπτύσσεται δεν είναι δυνατό να ξεπεράσει τη 1 ατμόσφαιρα ($\Delta P \leq 1 \text{ atm}$).

Στις συσκευές υπερδιήθησης υπάρχει η δυνατότητα, η διαφορά πίεσης, να φτάσει μέχρι και τα 5 bar πράγμα το οποίο σημαίνει πως το δυναμικό το οποίο θα εξαναγκάσει τη ροή μέσω του μέσου που θα χρησιμοποιηθεί για το φιλτράρισμα (μεμβράνες), είναι πολύ μεγαλύτερο. Με τη χρήση της υπερδιήθησης, το μέγεθος των μορίων το οποίο μπορούμε να αποβάλουμε από το διάλυμα είναι αισθητά μικρότερο, σε σχέση με τις κλασικές διατάξεις διήθησης. Η απόδοση των μεμβρανών υπερδιήθησης, γενικά καθορίζεται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης και το θεωρητικό μέγεθος πόρων. Αυτές οι τιμές είναι προσεγγιστικές διότι τα ίδια μόρια μπορεί να έχουν διαφορετικές ακτίνες εξαρτώμενες από τις ιδιότητες του διαλύματος όπως pH, ιοντική ισχύ κλπ. Στις μεμβράνες υπερδιήθησης, χαρακτηριστικό μέγεθος αποτελεί το μοριακό βάρος αποκοπής MWCO (Molecular Weight Cut-Off) που αναφέρεται στο μοριακό βάρος σφαιρικών πρωτεϊνών, οι οποίες κατακρατούνται κατά 90% από τη μεμβράνη)[22].

Οι περισσότερες μεμβράνες υπερδιήθησης που διατίθενται στο εμπόριο, κατασκευάζονται από πολυμερή, με μία διεργασία αλλαγής φάσης. Μερικά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

- Πολυακρυλονιτρίλιο
- Οξική κυτταρίνη
- Πολυαμίδια
- Αλειφατικά πολυαμίδια

2.2 Προσρόφηση

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

Μεταφορά στη μάζα του υγρού: Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση από την κύρια μάζα του υγρού, στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ, που περιβάλλει τον προσροφητή.

Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα: Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού, διαμέσου του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος, στην είσοδο των πόρων του προσροφητή.

Μεταφορά μέσω των πόρων: Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων, με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης, μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.

Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια: Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς .

Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα στους ρυθμούς ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.

2.2.1 Ισορροπία προσρόφησης

Σε ένα σύστημα στερεάς επιφάνειας-ρευστού, τα μόρια του τελευταίου προσκρούουν συνεχώς στην επιφάνεια, αλλά μόνο ένα μέρος αυτών προσροφάται σε αυτή. Τα μόρια με μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο, εγκαταλείπουν διαρκώς την επιφάνεια εξαιτίας της κινητικής, της περιστροφικής και της δονητικής ενέργειας που περιέχουν. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας αυξάνει μέχρι μια ορισμένη τιμή. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση κάποιων από τα ήδη προσροφημένα. Όταν μετά

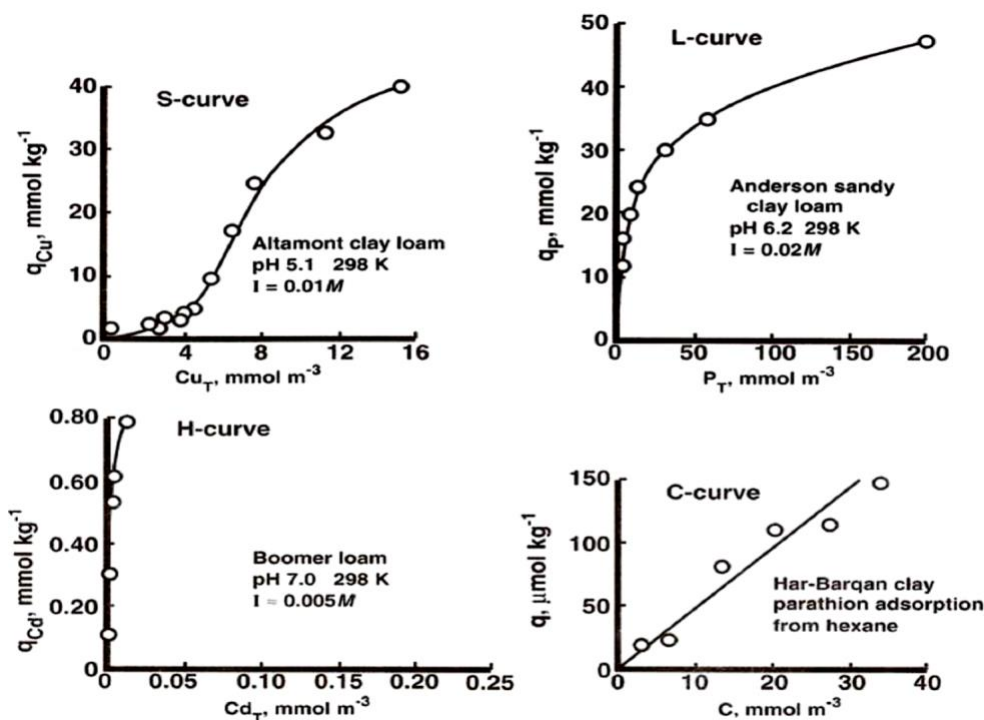
την πάροδο ορισμένου χρόνου, ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια προσκρούουν στην επιφάνεια και συγκρατούνται πάνω σε αυτή, εξισωθεί με το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια, το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Η ισορροπία αυτή είναι μια δυναμική κατάσταση μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, δεν παρατηρείται αλλαγή στη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα και τη στερεή επιφάνεια. Η κατανομή της ουσίας ανάμεσα στο διάλυμα και το στερεό αποτελεί ένα μέτρο της ισορροπίας και είναι συνάρτηση της φύσης και των ιδιοτήτων του διαλύματος, της συγκέντρωσης και της φύσης των υπόλοιπων συστατικών στο διάλυμα, της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας και της θερμοκρασίας του συστήματος [23]–[25].

2.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Στη μελέτη μιας διεργασίας προσρόφησης, η εύρεση μιας σχέσης που εκφράζει την ποσοτική κατανομή μιας ουσίας μεταξύ υδατικής και στερεάς φάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για να περιγραφούν οι καταστάσεις ισορροπίας σε ένα σύστημα προσρόφησης, ο συνηθέστερος τρόπος είναι, η κατασκευή της ισόθερμης προσρόφησης, που ορίζεται ως η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ποσότητας της ουσίας η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού, συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση, με την οποία η πρώτη, βρίσκεται σε ισορροπία για σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης για κάθε εξεταζόμενο σύστημα παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό ρόφησης, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται, καθώς και το ποσοστό της επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού από την προσροφούμενη ουσία[25]–[27]. Οι ισόθερμες προσρόφησης, περιγράφονται συνήθως με μαθηματικές σχέσεις που προκύπτουν από τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας, σε εμπειρικές ή θεωρητικές σχέσεις. Η σύνδεση με τον προσροφητή είναι δυνατό να αφορά σε μία ή και περισσότερες ουσίες. Μπορούμε, δηλαδή, να αναφερθούμε σε μονοσυστατική (monocomponent) και πολυσυστατική (multicomponent) προσρόφηση.

2.2.3 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθεσίμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις. Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων (S, L, H και C) όπως παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί[28].



Εικόνα 2.ι Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης.

Πίνακας 2.ι Μοντέλα Ισόθερμης προσρόφησης

Όνομα	Εξίσωση Ισόθερμης	Δυνατότητα Εφαρμογής
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1 + bp}$	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση
Freundlich	$v = k^n, \quad (n > 1)$	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση
Henry	$v = k \cdot p$	Χημειορόφηση και φυσική προσρόφηση
Temkin (Slygin Frumkin)	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{\alpha} \ln c_0 p$	Χημειορόφηση
Brunauer Emmet Teller (B.E.T.)	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} = \frac{(c_0 - 1)p}{V_m \cdot c \cdot p_0}$	Φυσική προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων

Όπου:

V: ο όγκος του προσροφημένου αερίου.

V_m: ο όγκος του προσροφημένου αερίου σε μονόστρωμα ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου.

θ: κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από την προσροφημένη ουσία στη πίεση ισορροπίας P.

P₀: η πίεση κορεσμένου ατμού.

Τα υπόλοιπα σύμβολα στις εξισώσεις είναι σταθερές.

Η ισόθερμη τύπου S, χαρακτηρίζεται από αρχική αύξηση της κλίσης με αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, η οποία μειώνεται σταδιακά και μηδενίζεται καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης πληρώνονται. Αυτός ο τύπος της ισόθερμης, υποδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία, η οποία αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Η ισόθερμη τύπου L (Langmuir), χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης, καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο ο προσροφητής πληρώνεται. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού, σε μικρές συγκεντρώσεις, υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.

Η ισόθερμη τύπου H (ισχυρής σχέσης), υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας, όπως την δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.

Η ισόθερμη τύπου C, υποδεικνύει ένα μηχανισμό καταμερισμού με τον οποίο τα προσροφούμενα ιόντα ή μόρια κατανέμονται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού και της υγρής φάσης χωρίς ιδιαίτερους δεσμούς μεταξύ τους.

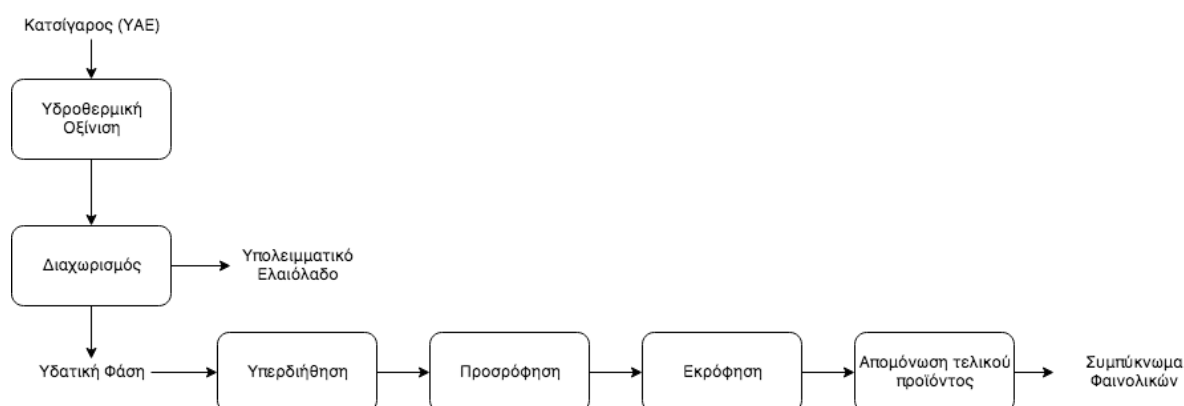
Με όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα μπορούμε να πούμε ότι, οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας. Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης τα οποία κατατάσσονται σε μια από τις πιο πάνω γενικές κατηγορίες[29].

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Πειραματική Μεθοδολογία

Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν, η διερεύνηση της δυνατότητας απομόνωσης και εξαγωγής φαινολικών συστατικών ως υλικά προστιθέμενης αξίας από τη διαδικασία αποτοξικοποίησης του υγρού κλάσματος αποβλήτου (ΥΑΕ) διφασικού ελαιοτριβείου. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναπτυχθούν αναλυτικά τα πειράματα τα οποία διεξήχθησαν στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής των βασικών σταδίων της πειραματικής διαδικασίας για να είναι κατανοητή η πορεία αυτής.

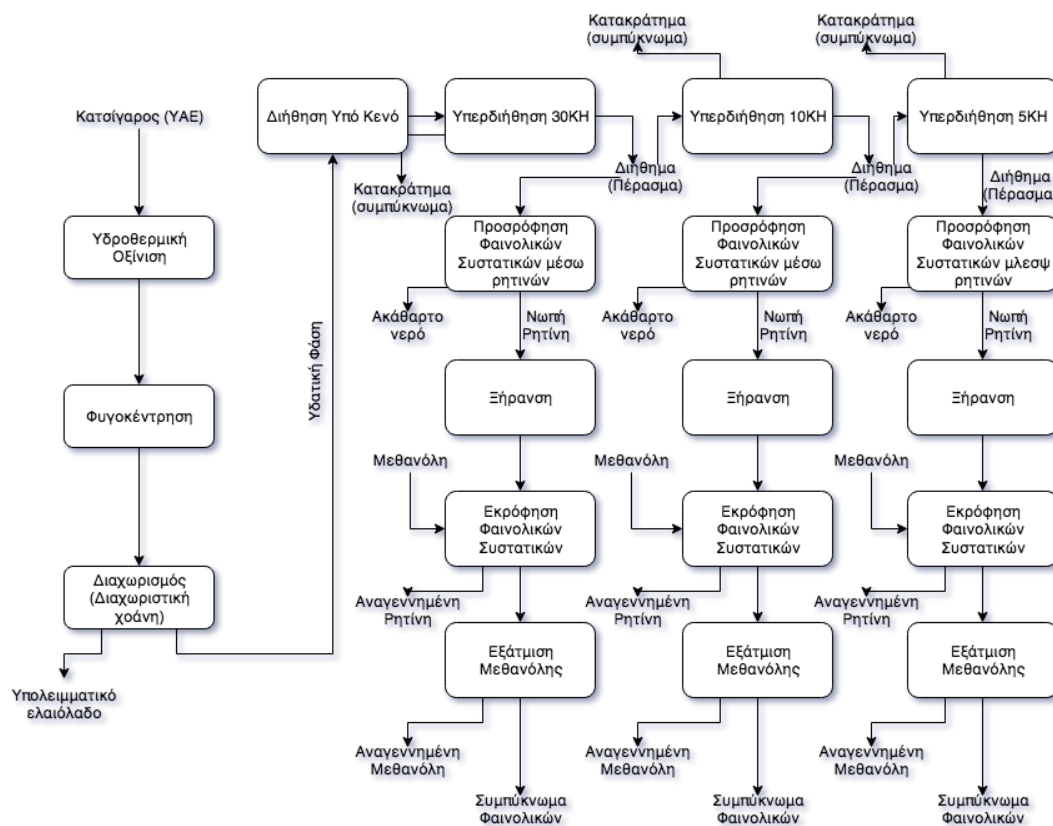


Εικόνα 3.1 Συνοπτικό Διάγραμμα ροής πειραματικής Διαδικασίας

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, το απόβλητο υποβλήθηκε σε μια σειρά επεξεργασιών με σκοπό να φτάσουμε σε ένα υδατικό διάλυμα πλούσιο σε φαινολικά συστατικά. Εν αρχής, πραγματοποιήθηκε μια υδροθερμική επεξεργασία, η οποία έχει προηγουμένως βελτιστοποιηθεί στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα 100 g αποβλήτου αραιώθηκαν με 304 mL απιονισμένο νερό και στο διάλυμα προστέθηκαν 3.5 mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4 95-97%). Στο σύστημα εφαρμόστηκε συνεχής ανάδευση για 60 min υπό σταθερή θερμοκρασία που δεν υπερβαίνει τους 70 °C λόγω του γεγονότος πως τα φαινολικά συστατικά είναι θερμοευαίσθητα. Στη συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 4000 rpm για 15 min και αφέθηκε σε διαχωριστική χοάνη για 24 ώρες με σκοπό τον πλήρη διαχωρισμό της υδατικής φάσης από την ελαιώδη φάση, η οποία αποτελείται ως επί το πλείστον από το υπολειπόμενο ελαιόλαδο. Μετά το διαχωρισμό, η υδατική φάση διηθήθηκε υπό

κενό για την απομάκρυνση τυχόν εναπομεινάντων στερεών, τόσο με τη χρήση διηθητικού χαρτιού όσο και με τη χρήση κεραμικού υλικού, μικρού πορώδους. Τέλος, το υδατικό διάλυμα φυλάσσεται στο ψυγείο με σκοπό, την όσο το δυνατόν μικρότερη αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.

Το εν λόγω υδατικό διάλυμα, αποτελεί την πρώτη ύλη των πειραμάτων αυτής της εργασίας. Αρχικά δημιουργήθηκαν διάφορα κλάσματα του υδατικού διαλύματος, μέσω διαδοχικών υπερδιηθήσεων. Στη συνέχεια και μετά των χαρακτηρισμό των επί μέρους κλασμάτων, διεξήχθησαν πειράματα ρόφησης των φαινολικών συστατικών σε ρητίνες προσρόφησης, καθώς και πειράματα εκρόφησης. Ακόμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την αποτύπωση της κινητικής, τόσο της ρόφησης, όσο και της εκρόφησης, με τη χρήση μεθανόλης. Ακόμα, μελετήθηκε η στατική προσρόφηση των μεμβρανών υπερδιήθησης, ώστε να προσδιοριστούν οι απώλειες σε φαινολικά συστατικά, που κατακρατήθηκαν από αυτές. Τέλος, επιχειρήθηκε και ο τελικός διαχωρισμός των φαινολικών συστατικών, από τον οργανικό διαλύτη. Επιπροσθέτως, μετρήθηκαν τα σάκχαρα σε κάθε στάδιο της διεργασίας, καθώς τις περισσότερες φορές, τα φαινολικά συστατικά απαντώνται στη φύση σε σύμπλοκα. Στην εικόνα παρατίθεται το αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 3.ii Αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

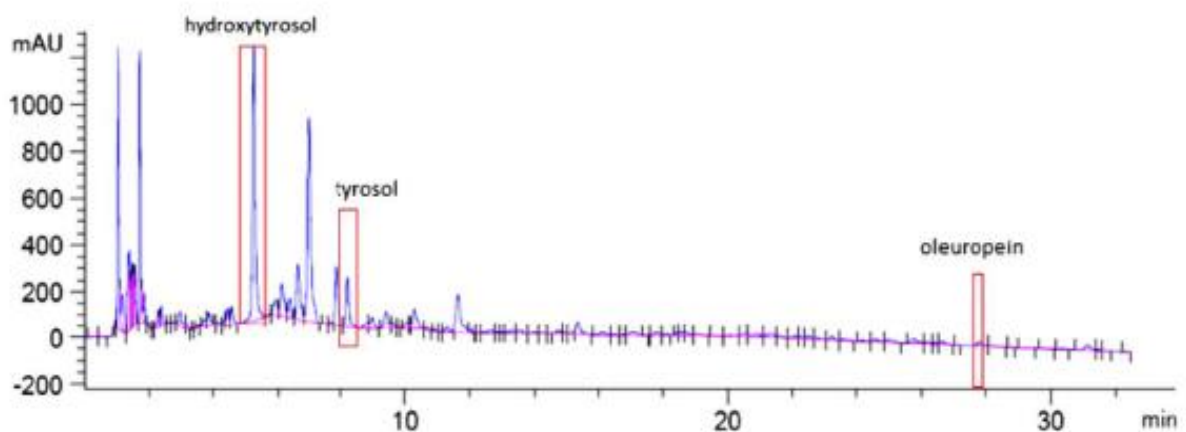
3.2 Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια

3.2.1 Απόβλητο

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αποβλήτου από διφασικό ελαιοτριβείο που βρίσκεται στη Θάσο. Περίπου 300 kg αποβλήτου μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας και αποθηκεύτηκαν σε δοχεία σε θερμοκρασία -30°C για να αποφευχθεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.

3.2.2 Υδατικό Διάλυμα Πλούσιο σε Φαινολικά Συστατικά

Η υδατική φάση που προέκυψε μετά τη διαδικασία της εκχύλισης είναι ένα κόκκινο διάλυμα το οποίο δεν είναι διαυγές. Ακόμα η υδατική φάση μελετήθηκε με τη χρήση της μεθόδου HPLC για τον διαχωρισμό και τη μέτρηση των σημαντικότερων φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν. Η εικόνα απεικονίζει το χρωματογράφημα που παράγεται από την ανάλυση HPLC επί των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης ελαιόλαδου όπου δείχνονται ξεχωριστές κορυφές υδροξυτυροσόλης (6,9 mg / g YAE ξ.β.) και τυροσόλης (5,1 mg / g YAE ξ.β.). Η ελευρωπαΐνη είναι επίσης παρούσα αλλά σε πολύ μικρότερες ποσότητες (<0,3 mg / g YAE ξ.β.) [30].



Εικόνα 3.iii Διάγραμμα HPLC της υδατικής φάσης που προέκυψε από την υδρόλυση

3.2.3 Μεμβράνες Υπερδιήθησης

Ο διαχωρισμός κατά τη διεργασία της υπερδιήθησης επιτυγχάνεται με τη χρήση μεμβρανών ως μέσο φιλτραρίσματος. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι της εταιρίας Sartorius. Χρησιμοποιήθηκαν 3 μεμβράνες όλες κατασκευασμένες από οξική κυτταρίνη με διαφορετικό μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες οξικής κυτταρίνης με MWCO 30000, 10000 και 5000.

3.2.4 Ρητίνη Προσρόφησης

Οι ρητίνη προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία είναι της Purolite με κωδικό προϊόντος Macronet MN202. Είναι κατασκευασμένες από πολυστυρένιο διασταυρωμένο με διβινυλοβενζόλιο και παρασκευάζονται με πολυμερισμό αιωρήματος, οπότε και παράγονται σφαιρικά σωματίδια με μέση διάμετρο 585 ± 85 μm , εμβαδόν επιφάνειας 900 m^2/g και ελάχιστο όγκο πόρων 0,2 mL/g .

Οι συγκεκριμένες ρητίνες επιλέχθηκαν καθώς εμφανίζουν πολύ αποτελεσματική προσροφητική ικανότητα για μόρια υψηλού μοριακού βάρους, υψηλή μηχανική αντοχή, μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας σε σύγκριση με ένα τυπικό προσροφητικό μέσο και αναγεννούνται εύκολα.

3.2.5 Χημικά Αντιδραστήρια

Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για την οξίνιση του αποβλήτου ήταν θειικό οξύ H_2SO_4 95-97%. Για τον υπολογισμό των φαινολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια Folin-Ciocalteu 0.1M, κορεσμένο υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 και γαλλικό οξύ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$. Για την εκρόφηση των φαινολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις οργανικοί διαλύτες. Συγκεκριμένα μεθανόλη (CH_3OH), αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ακετόνη (CH_3COCH_3) και τολουόλιο (PhCH_3). Για τον καθαρισμό των μεμβρανών υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 1M. Τέλος για την μέτρηση σακχάρων χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο 3,5-δινιτροσαλικυλικό οξύ (DNS).

3.3 Συσκευές – Όργανα

3.3.1 Συσκευές

- Κωνικές φιάλες 1000 mL, 500 mL, 250 mL, 50 mL και 25 mL
- Ποτήρια ζέσεως 50 mL, 100 mL, 500 mL, 5000 mL
- Σιφώνια 2 mL, 10 mL, 50 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 10 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL
- Ξηραντήρας
- Σωληνάριου τύπου Falcon 15 mL και 50 mL
- Φιαλίδια erpendorf
- Φιαλίδια HPLC
- Διαχωριστικές χοάνες 250 mL 500 mL
- Ηθμός Buchner
- Διηθητικό χαρτί
- Πιπέτες 100 μL , 200 μL, 500 μL, 1000 μL και 5000μL
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Θερμόμετρο
- Πουάρ
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Σύριγγα 10 mL
- Φίλτρα σύριγγας 0,22 μm

3.3.2 Όργανα

- Θερμαινόμενοι περιστροφικοί αναδευτήρες (MEDLINE MS300)
- Περιστροφικός αναδευτήρας (BIBBY STERILIN RE-100)
- Αναλυτικός ζυγός (Mettler Toledo AB204)
- Φυγόκεντρος
- Φασματοφωτόμετρο
- Συσσκευή υπερδιήθησης
- Rotary evaporator
- Αναδευτήρας τύπου shaker
- Φούρνος

3.4 Μέθοδοι

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε σε όλη την έκταση της παρούσας διπλωματικής για την εξακρίβωση της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων στα εκάστοτε διαλύματα και ετερογενή μείγματα πραγματοποιήθηκε με την χρήση δύο βασικών ενόργανων χημικών αναλύσεων, τη μέθοδο Folin-Ciocalteu η οποία βασίζεται στη φωτομέτρηση.

3.4.1 Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin –Ciocalteu[31]. Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινολομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέος (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέος (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin - Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος).

Σε δοκιμαστικούς σωλήνες εισάγονται 50 μL δείγματος και 450 μL απιονισμένου νερού. Μετά από ανάδευση στο vortex για 1 min προστίθενται 2.5 mL αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu 0.1M και τα δείγματα αναδεύονται εκ νέου για 1 min στο vortex. Τέλος γίνεται η προσθήκη 2 mL κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) για τη ρύθμιση του pH περίπου στο 9 καθώς η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) ενισχύεται σε αναγωγικό περιβάλλον. Ακολουθεί ανάδευση στο vortex για 1 min και τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν σε σκοτεινό σημείο για 1 hr. Ταυτόχρονα με τα δείγματα κατασκευάζονται, ένα δείγμα αναφοράς (τυφλό) που στη θέση του δείγματος έχει απιονισμένο νερό, καθώς και τα απαραίτητα δείγματα για τη βαθμονόμηση των μετρήσεων. Για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς χρησιμοποιείται το Γαλλικό οξύ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) σε συγκεκριμένες αναλογίες και ως εκ τούτου τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE). Μετά το πέρας της 1 ώρας τα δείγματα φωτομετρούνται στα 765 nm και μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης το απόλυτο της απορρόφησης μετατρέπεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE).

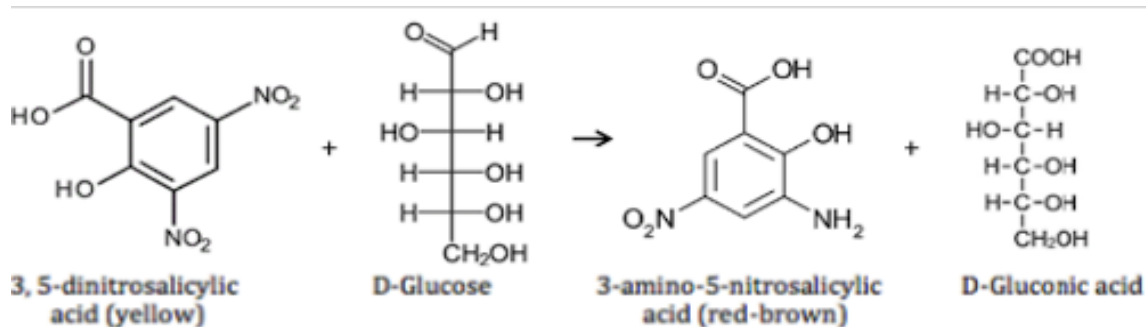
3.4.2 Μέθοδος Ποσοτικοποίησης HPLC-DAD

Για την ακριβή ποσοτική αλλά και ποιοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της HPLC. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η συσκευή HPLC Agilent 1290 Infinity II LC system, συνδεδεμένη με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD), Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA και μία Agilent C18

Proshell 120 (4 μm , 4.6 \times 100 mm) στήλη με ροή 1 mL/min. Η κινητή φάση αποτελείται από 0.2% οξικό οξύ σε νερό (A) και ακετονιτρίλιο (B). Χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη βαθμίδα έκλουσης: 2% B σε 0 λεπτά μέχρι 30% B στα 40 λεπτά έως 45 λεπτά και πίσω στο 2% B στα 45 έως 50 λεπτά. Ο όγκος έγχυσης ήταν 20 μL . Τα σήματα DAD καταγράφηκαν σε μια περιοχή από 210 nm έως 360 nm. Τα διαλύματα αποθέματος μεμονωμένων ενώσεων παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη και χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργήσουν ένα πρότυπο μίγμα σε μεθανόλη Ελευρωπαϊκής, Υδροξυτυροσόλης και Τυροσόλης στα 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$. Με τη χρήση αυτού του μίγματος, έγινε μια καμπύλη γραμμικής βαθμονόμησης σε μεθανόλη: νερό 1: 1 (v / v) με συγκέντρωση που κυμαίνεται από 125 $\mu\text{g} / \text{mL}$ έως 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$. Τα πρότυπα αποθηκεύτηκαν στους -20°C .

3.4.3 Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS)

Η μέθοδος 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αναγωγικών σακχάρων αναπτύχθηκε από τον Sumner [32] και αργότερα τροποποιήθηκε από τον Miller[33]. Η μέθοδος DNS είναι μια χρωματομετρική μέθοδος που βασίζεται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ του 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος και των αναγωγικών σακχάρων που υπάρχουν στο δείγμα. Η αναγωγική ισχύς αυτών των σακχάρων προέρχεται από το καρβονύλιο, το οποίο μπορεί να οξειδωθεί σε καρβοξυλομάδα με ήπιο οξειδωτικό παράγοντα, ενώ το DNS (κίτρινο) ανάγεται σε 3-αμινο-5-νιτροσαλικυλικό οξύ (κόκκινο-καφέ) το οποίο μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με φωτομέτρηση στα 540 nm [33]. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των σακχάρων. Η αντίδραση διεξάγεται σε αλκαλικό μέσο[34]. Η χημική αντίδραση των αναγωγικών σακχάρων με το DNS παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 3.iv Χημική αντίδραση αναγωγικών σακχάρων με το DNS[34]

Σε δοκιμαστικούς σωλήνες εισάγονται 0.5 mL δείγματος και 0,5 mL 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS). Το περιεχόμενο των δοκιμαστικών σωλήνων αναδεύεται στο vortex για 1 min. Στη συνέχεια οι δοκιμαστικοί σωλήνες βυθίζονται σε νερό που βράζει για 5 min. Ταυτόχρονα παρασκευάζεται και δείγμα αναφοράς (τυφλό) με τη χρήση 0.5 mL απιονισμένου νερού αντί του δείγματος. Έπειτα τα

δείγματα αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθίσταται αναγκαία λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απορρόφηση του χρωματισμένου προϊόντος της αντίδρασης[33]. Τέλος, μετά από προσθήκη 4 mL απιονισμένου νερού και ανάδευση των υπό εξέταση δειγμάτων στο vortex, αυτά φωτομετρούνται στα 540 nm. Η καμπύλη βαθμονόμησης της μεθόδου είναι η Πρότυπη Καμπύλη Μαλτόζης όπως αποτυπώνεται στη εξίσωση 1. Τα αποτελέσματα της μέτρησης δίνονται σε γραμμάρια γλυκόζης ανά λίτρο (g glucose / L).

$$C \text{ g glucose} / L = 1.1909 \cdot (ABS) + 0.0092. (1)$$

Όπου (ABS): Η απορρόφηση ακτινοβολίας στο φωτόμετρο

3.4.4 Μέθοδος Υπολογισμού Κινητικής Προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren) και ψευδο-δεύτερης τάξης. Για τη χρήση των εν λόγω μοντέλων είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο (q_t). Αυτός, πραγματοποιείται με τη χρήση του παρακάτω τύπου:

$$q_t = \frac{C_o \cdot V_o - C_t(V_o + \Delta V) \cdot 0,001}{w_d}$$

$$\text{Όπου } \Delta V = \frac{w_w - w_d}{\rho}$$

Καθώς η πυκνότητα του νερού είναι $\rho=1\text{g/ml}$ αριθμητικά ισχύει $\Delta V=W_w-W_d$ και έχουμε :

$$q_t = \frac{C_o \cdot V_o - C_t(V_o + w_w - w_d) \cdot 0,001}{w_d}$$

Όπου :

q_t συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο σε mg/g

C_o αρχική συγκέντρωση σε mg/l

V_o αρχική ποσότητα διαλύματος σε ml

W_w βάρος υγρού προσροφητικού μέσου (ρητίνη/μεμβράνη) σε g

W_d βάρος ξηρού προσροφητικού μέσου (ρητίνη/μεμβράνη) σε g

C_t συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε mg/l

Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)

Θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου παραμένει πρακτικά σταθερή μπορούμε να υποθέσουμε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης και να εκφράσουμε το ρυθμό ρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

όπου k_1 (min^{-1}) η φαινόμενη σταθερά κινητικής πρώτης τάξης. Έπειτα από ολοκλήρωση της σχέσης για συνθήκες $t=0$ έως $t=t$ και $q_i=0$ έως $q_i=q_t$, λαμβάνουμε:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής[35], [36]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Το συγκεκριμένο μοντέλο προβλέπει τη συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια της προσρόφησης και εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

όπου k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) η σταθερά κινητικής της δράσης. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι[37], [38]:

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

3.4.5 Ισόθερμες Προσρόφησης

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης. Το μοντέλο ισόθερμων μονοσυστατικής προσρόφησης και η ισόθερμη Freundlich. Τα εν λόγω μοντέλα ισόθερμων παρουσιάζονται παρακάτω.

3.4.5.1 Μοντέλο ισόθερμων μονοσυστατικής προσρόφησης Langmuir

Μια από τις απλούστερες αλλά και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι αυτή του Langmuir. Διατυπώθηκε αρχικά για την περιγραφή της προσρόφησης των αερίων από στερεά και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες ομογενείς επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Το μέγιστο της προσρόφησης προκύπτει από τη μονοστιβαδική κάλυψη.
- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη.
- Η δέσμευση του μορίου μπορεί να είναι φυσική ή χημική αλλά οπωσδήποτε αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια (“εντοπισμένη” προσρόφηση).
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ενεργειακά και στερεοχημικά ανεξάρτητες από την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας, μην επιτρέποντας την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι τα ήδη προσροφημένα ποσά δεν επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο.

Η εξίσωση Langmuir για ένα σύστημα υγρού-στερεού έχει τη μορφή:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

όπου k_L ($l \cdot mg^{-1}$) σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης και q_m ($mg \cdot g^{-1}$) η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεή φάση ανά μονάδα μάζας του στερεού, κατά τη συμπλήρωση ενός μονομοριακού στρώματος. Οι σταθερές k_L και q_m υπολογίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή αντίστοιχα, της γραφικής παράστασης της γραμμικής μορφής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \eta \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Στο μοντέλο Langmuir η μάζα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητή αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης στην υδατική φάση σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη και φτάνει ασυμπτωτικά σε μια συγκεκριμένη τιμή, που εκφράζει την ικανότητα ρόφησης όταν υπάρχει κορεσμός των θέσεων προσέγγισης. Οι παραδοχές στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση του Langmuir σπάνια ισχύουν στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης υγρού-στερεού. Η απόκλιση από τις παραδοχές περιορίζει την εφαρμογή των σταθερών k_L και q_m για τον υπολογισμό

της τελικής επιφάνειας και της ενέργειας προσρόφησης. Ωστόσο οι αποκλίσεις αυτές δεν αναιρούν την αξία της εξίσωσης αφού τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ποιοτική σύγκριση μεταξύ διαφορετικών συστημάτων προσρόφησης ή μεταξύ διαφορετικών συνθηκών στο ίδιο σύστημα [23]–[26], [39], [40].

Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμου Langmuir είναι δυνατό να αποδοθούν από το R_L [41], το οποίο αποτελεί μια αδιάστατη σταθερά αποκαλούμενη «παράγοντας διαχωρισμού» και ορίζεται ως:

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

Όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί. Η παράμετρος R_L υποδηλώνει τον τύπο της ισόθερμου, ο οποίος μπορεί να είναι μη αναστρέψιμος ($R_L=0$), ευνοϊκός ($0 < R_L < 1$), γραμμικός ($R_L=1$) ή μη ευνοϊκός ($R_L > 1$) [42].

3.4.5.2 Μοντέλο ισόθερμων Freundlich

Η εξίσωση προσρόφησης Freundlich αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μαθηματική περιγραφή της προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα. Η εξίσωση Freundlich προήλθε από την εμπειρική συσχέτιση μεταξύ διαφόρων πειραματικών δεδομένων και περιγράφει την ισορροπία σε ετερογενείς επιφάνειες και (σε αντίθεση με την προσρόφηση Langmuir) δεν προϋποθέτει την δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση. Η μαθηματική έκφραση της ισόθερμης Freundlich δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Όπου K_F ($\text{mg}^{(1-n)/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) σταθερά που σχετίζεται με την ικανότητα της ρόφησης και n (αδιάστατη) σταθερά που σχετίζεται με την ένταση της ρόφησης. Για τον υπολογισμό των σταθερών χρησιμοποιείται η γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Οι σταθερές K_F και n υπολογίζονται από την τεταγμένη επί τη αρχή και την κλίση αντίστοιχα.

3.4.6 Αξιολόγηση Συμπεριφοράς Διαλυμάτων για Κάθε Μεμβράνη

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των διαλυμάτων για κάθε μεμβράνη κατά την υπερδιήθηση, υπολογίζονται οι παρακάτω παράμετροι ροής:

- Η σχετική ροή (Relative Flux, RF) που ορίζεται ως εξής:

$$RF = \left(\frac{J_s}{J_{w0}} \right) \cdot 100 (\%)$$

Όπου:

J_s η τελική ροή του διαλύματος

J_{w0} η αρχική ροή του καθαρού νερού

- Η μείωση ροής (Flux Reduction, 100-RF) εκφράζει την ποσοστιαία μείωση ροής κατά την υπερδιήθηση
- Η ανάκτηση ροής (Flux Recovery, FR) που ορίζεται ως εξής:

$$FR = \left(\frac{J_{wf}}{J_{w0}} \right) \cdot 100 (\%)$$

Όπου:

J_{wf} η τελική ροή του καθαρού νερού

J_{w0} η αρχική ροή του καθαρού νερού

- Η μόνιμη πτώση ροής του καθαρού νερού στη μεμβράνη εκφράζεται από το μέγεθος 100-FR.
- Η αντιστρέψιμη πτώση ροής εκφράζεται από το μέγεθος FR – RF και οφείλεται στο φαινόμενο πύλωσης συγκέντρωσης ή και από το φαινόμενο προσρόφησης.

3.5 Πειραματικά Διαδικασία

3.5.1 Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος

3.5.1.1 Πειραματική Διαδικασία Υπερδιήθησης

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 3 μεμβράνες φτιαγμένες από οξική κυτταρίνη. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες οξικής κυτταρίνης με μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO):

- 30000 (30KH)
- 10000 (10KH)
- 5000 (5KH)

Το υδατικό διάλυμα πλούσιο σε φαινολικά το οποίο δημιουργήθηκε μέσω της υδροθερμικής οξίνισης και αφού διηθήθηκε υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού πέρασε διαδοχικά τα τρία στάδια υπερδιήθησης. Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής μια διεργασίας υπερδιήθησης παράγονται δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα. Το πέρασμα (permeate, διήθημα) και το κατακράτημα (retentate, συμπύκνωμα). Ο λόγος που παράγονται δύο διαλύματα και δεν έχουμε ολοκληρωτικό πέρασμα του νερού, παρά το γεγονός ότι το μέγεθός του μορίου του είναι κατά πολύ μικρότερο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (cut-off), είναι οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων που δεν περνάνε και η μηχανική παρεμπόδιση η οποία οφείλεται στην τρομερά μεγάλη διαφορά μεγέθους των μορίων που κατακρατούνται σε σχέση με αυτό του νερού. Η απομάκρυνση υπό μορφή διαλύματος του κατακρατήματος είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της υπερδιήθησης, καθώς σε αντίθετη περίπτωση μετά από ένα χρονικό διάστημα θα είχαμε τον πλήρη φραγμό της μεμβράνης και λόγω του δυναμικού πίεσης που ασκείται την ενδεχόμενη καταστροφή της. Για να είναι εφικτή η απομάκρυνση του κατακρατήματος η ροή του υπό διήθηση διαλύματος είναι εφαιπτομενική και όχι κάθετη στη μεμβράνη.

Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της υπερδιήθησης, χρειάζονται μεγάλες ποσότητες διαλύματος καθώς, η ίδια η διάταξη για να πληρωθεί πριν καν αποκατασταθεί σταθερή ροή, χρειάζεται περίπου ένα λίτρο. Για αυτό το λόγο, δημιουργήθηκαν 11 L υδατικού διαλύματος πλούσιου σε φαινολικά προτού διενεργηθεί η διεργασία της υπερδιήθησης. Στόχος ήταν να δημιουργηθεί μια κατάλληλη ποσότητα από κάθε διήθημα του υδατικού διαλύματος, καθώς και από το αρχικό διάλυμα (~ 2L) ώστε να μπορούν να διεξαχθούν μετά τα πειράματα ρόφησης και εκρόφησης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ποτήρια ζέσεως των 5 L, ένα για την τροφοδοσία και ένα για το διήθημα, καθώς και ένα ποτήρι

ζέσεως του 1 L για το κατακράτημα. Η μεταφορά από και προς τη μεμβράνη πραγματοποιείται με τη χρήση ακρυλικών σωλήνων που είναι συνδεδεμένοι με τη συσκευή υπερδιήθησης και η κινητήριος δύναμη, όσον αφορά το διάλυμα, ήταν η διαφορά πίεσης που αυτή δημιουργεί. Αρχικά υπερδιηθείται σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα του αρχικού διαλύματος με τη χρήση της μεμβράνης 30KH πέρα από περίπου 2 L τα οποία φυλάχθηκαν σε γυάλινο περιέκτη κλεισμένο αεροστεγώς στο ψυγείο για την αποφυγή της αλλοίωσης των χαρακτηριστικών του. Προτού διεξαχθεί η διαδικασία της υπερδιήθησης με τη χρήση του υδατικού διαλύματος διεξάγεται με τη χρήση απιονισμένου νερού. Η ογκομετρική παροχή στη έξοδο του διηθήματος μετريέται και αποτελεί το μέγεθος αναφοράς που θα χρησιμοποιηθεί μετά τον καθαρισμό της μεμβράνης για να τον αξιολογήσει.

Στη συνέχεια όπως και μετά από κάθε διαδικασία υπερδιήθησης ακολουθεί ο καθαρισμός της μεμβράνης προτού αυτή αφαιρεθεί από τη συσκευή και αποθηκευτεί. Αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) 1M στους 40 °C. Μετά το πέρας της διαδικασίας της υπερδιήθησης και αφού παρασκευαστεί το εν λόγω διάλυμα, τροφοδοτείται στη διάταξη. Αμέσως μετά τροφοδοτείται άφθονο απιονισμένο νερό και στην έξοδο μετρίεται το pH μέχρις ότου να απομακρυνθεί το σύνολο του NaOH. Κατόπιν μετρίεται πάλι η ροή του νερού και διαπιστώνεται πως η ροή έχει αποκατασταθεί και είναι ίδια με την αρχική συνεπώς η μεμβράνη έχει καθαριστεί και δεν παρουσιάζεται φαινόμενο πόλωσης της συγκέντρωσης. Επομένως η μεμβράνη είναι έτοιμη για να αποσυρθεί και να αποθηκευτεί κλεισμένη αεροστεγώς σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης 10% (V/V).

Ακολουθεί η συλλογή 2L του διηθήματος για τη μελέτη του και τη χρησιμοποίησή του ως πρώτη ύλη στα πειράματα που ακολουθούν. Το εναπομείναν διάλυμα τροφοδοτείται στη συσκευή υπερδιήθησης, όπου και υπερδιηθείται με τη χρήση της μεμβράνης 10KH.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται ακόμα μία φορά με τη χρήση της μεμβράνης 5KH προς παραγωγή και του τελευταίου κλάσματος υδατικού διαλύματος. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά της ροής για την κάθε διεργασία υπερδιήθησης.

Πίνακας 3.ι Χαρακτηριστικά ροής πειραμάτων υπερδιήθησης

	30KH	10KH	5KH
Αρχική Ροή νερού	195 mL/min	62 mL/min	34 mL/min
Αρχική ροή διηθήματος	42 mL/min	23 mL/min	12 mL/min
Τελική ροή διηθήματος	50 mL/min	26 mL/min	17 mL/min
Τελική Ροή Νερού	195 mL/min	61 mL/min	32 mL/min

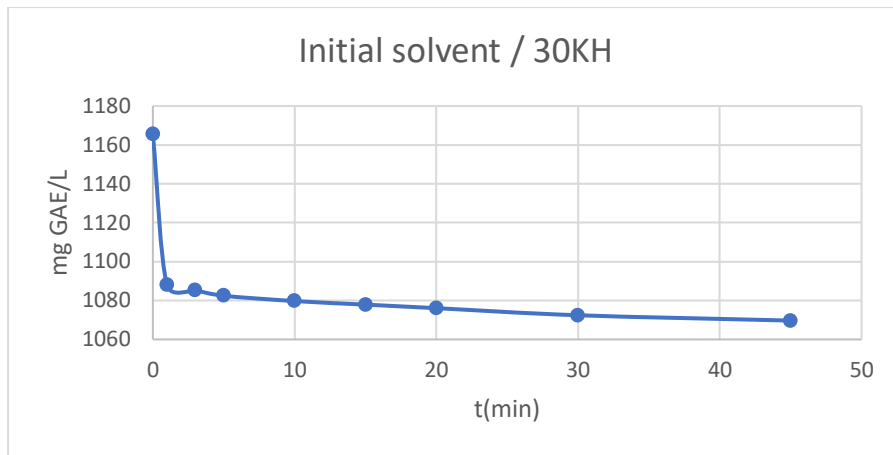
3.5.1.2 Πειραματική Διαδικασία Στατικής Προσρόφησης

Κατά την διενέργεια των υπερδιήθησεων ένα μέρος της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων δεν περνάει από την εκάστοτε μεμβράνη, και παραμένει στο συμπύκνωμα. Ένα άλλο ποσοστό των φαινολικών ενώσεων περνάει από τη μεμβράνη και λαμβάνεται στο διήθημα. Υπάρχει κι ένα ποσοστό το οποίο παραμένει στο εσωτερικό της μεμβράνης και αποβάλλεται από αυτήν κατά την πλύση της με τη χρήση καυστικού νατρίου. Για να μπορέσει να προσδιοριστεί το συγκεκριμένο ποσοστό διεξάχθηκε μια σειρά πειραμάτων στατικής προσρόφησης. Συγκεκριμένα διενεργήθηκαν πειράματα στα οποία το κάθε κλάσμα του υδατικού διαλύματος αφήνεται να ηρεμήσει με την κατάλληλη μεμβράνη ώστε να αποσαφηνιστεί η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων η οποία προσροφάται από τη μεμβράνη χωρίς τη εφαρμογή ενός δυναμικού πίεσης πέρα από την ατμοσφαιρική.

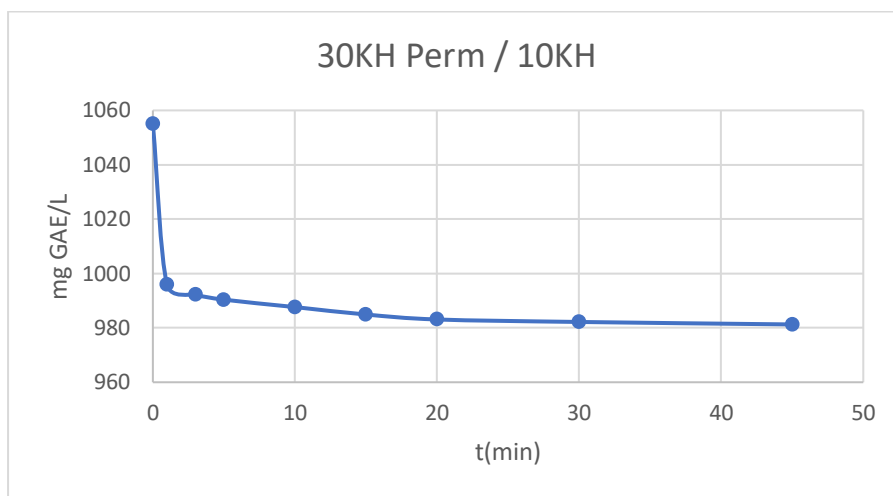
Σε τρεις κωνικές φιάλες εισάγεται μια μικρή ποσότητα (20mL) από το κάθε κλάσμα του υδατικού διαλύματος το οποίο υποβλήθηκε σε διεργασία υπερδιήθησης. Στην επιφάνεια του εκάστοτε υδατικού διαλύματος αφήνεται να επιπλεύσει ένα κομμάτι της μεμβράνης με την οποία αυτό θα υπερδιηθείτο. Συγκεκριμένα στην πρώτη κωνική φιάλη εισάγεται το αρχικό κλάσμα (initial) του υδατικού διαλύματος και στην επιφάνεια του διαλύματος αφήνεται να επιπλεύσει ένα κομμάτι της μεμβράνης 30KH. Ομοίως, στη δεύτερη κωνική φιάλη εισάγεται το διήθημα της μεμβράνης 30KH με ένα κομμάτι από τη μεμβράνη 10KH και τέλος στην τρίτη κωνική φιάλη εισάγεται το διήθημα της μεμβράνης 10KH με ένα κομμάτι της μεμβράνης 5KH. Τα συστήματα αφήνονται να ηρεμήσουν για 45 min. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνονται δείγματα τα οποία θα επεξεργαστούν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu για να αποτυπωθεί η αυξομείωση της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων στα διαλύματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 3.ii Αποτελέσματα πειραμάτων στατικής προσρόφησης

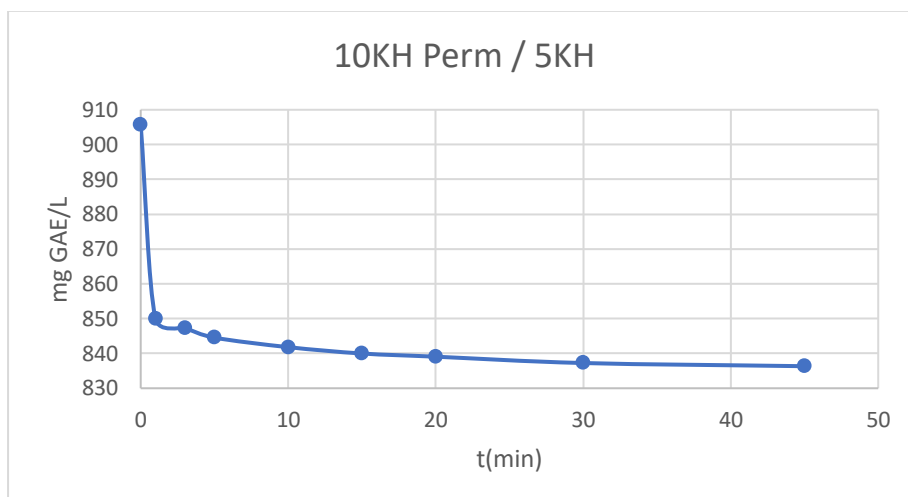
t(min)	mg GAE/L		
	Initial solvent / 30KH	30KH Perm / 10KH	10KH Perm / 5KH
0	1165,4	1055,1	905,6
1	1087,9	995,9	850,0
3	1085,2	992,2	847,3
5	1082,4	990,4	844,5
10	1079,7	987,6	841,8
15	1077,9	984,9	840,0
20	1076,1	983,1	839,1
30	1072,4	982,2	837,3
45	1069,7	981,3	836,3



Διάγραμμα 3.i Διάγραμμα μετρήσεων στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος με τη μεμβράνη 30KH



Διάγραμμα 3.ii Διάγραμμα μετρήσεων στατικής προσρόφησης του διηθήματος 30KH με τη μεμβράνη 10KH



Διάγραμμα 3.iii Διάγραμμα μετρήσεων στατικής προσρόφησης του διηθήματος 10KH με τη μεμβράνη 5KH

3.5.1.3 Πειραματική Διαδικασία Ισόθερμων Προσρόφησης

Για τη διενέργεια των πειραμάτων για τις ισόθερμες προσρόφησης δημιουργούνται τέσσερα διαφορετικά διαλύματα με διαδοχικές αραιώσεις για το κλάσμα του υδατικού διαλύματος το οποίο προέκυψε από την υπερδιήθηση του περάσματος από τη μεμβράνη 10KH . Συγκεκριμένα το ένα από τα τέσσερα διαλύματα είναι το αρχικό κλάσμα και τα υπόλοιπα προκύπτουν μέσω αραιώσης με τη χρήση απιονισμένου νερού με αναλογία 1:1, 1:2, 1:3 αντίστοιχα. Εν συνεχεία, κομμάτια της μεμβράνης 5KH εισάγονται σε 4 κωνικές φιάλες και σε κάθε μια από τις κωνικές εισάγεται και ένα από τα διαλύματα που κατασκευάστηκαν. Τα δείγματα τοποθετούνται σε συσκευή τύπου shaker και τους επιβάλλεται ανάδευση 200 rpm για 45'. Με το πέρας της χρονικής διάρκειας λαμβάνεται δείγμα για κάθε μία από τις κωνικές φιάλες και υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα επί μέρους διαλύματα μέσω της μεθόδου Folin-Ciocalteu. Ακόμα, απομονώνονται οι επί μέρους μεμβράνες και αφού ζυγίζονται, τοποθετούνται σε φούρνο για 24 ώρες. Κατόπιν υπολογίζεται το ξηρό βάρος της κάθε μεμβράνης μέσω ζύγισης.

3.5.2 Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών

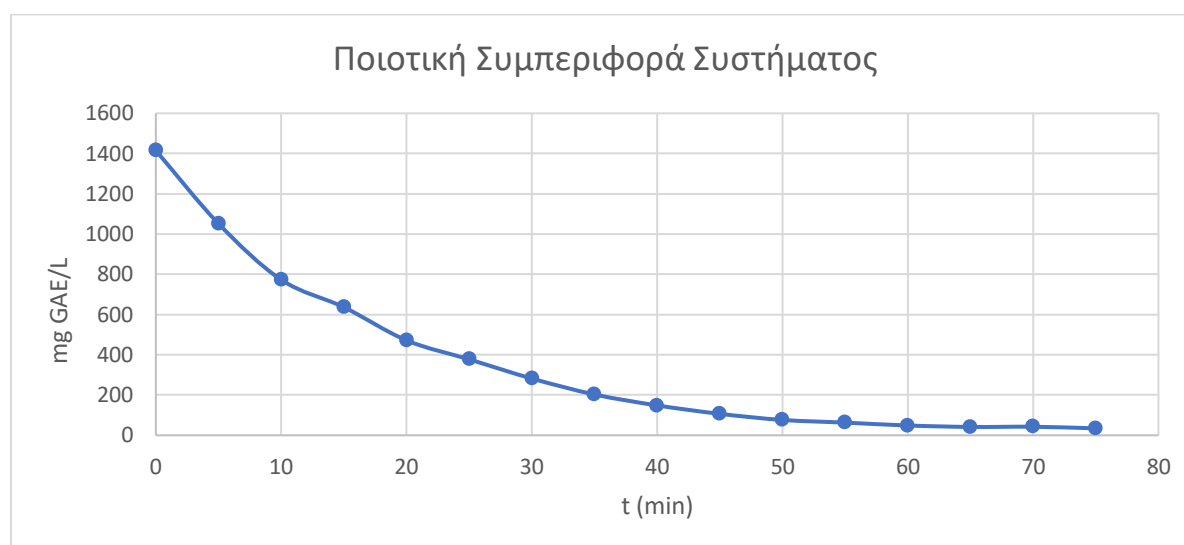
3.5.2.1 Διερεύνηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών προσρόφησης του συστήματος αναφοράς

Δεδομένου πως τα χαρακτηριστικά κάθε υδατικού διαλύματος πλούσιου σε φαινολικά που παράγεται από απόβλητα ελαιοτριβείου ποικίλουν, τόσο λόγω της πρώτης ύλης (ελιά) όσο και της επεξεργασίας που έχουν υποστεί τα απόβλητα μέχρι το διαχωρισμό της υδατικής φάσης, αλλά κυρίως διότι η κάθε ρητίνη συμπεριφέρεται διαφορετικά σε κάθε σύστημα λόγω των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται, το πρώτο πείραμα που διεξάχθηκε ήταν για να πάρουμε πληροφορίες για την ποιοτική συμπεριφορά του συστήματος.

Σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα που προέκυψε από την υπερδιήθηση με μεμβράνη την 30KH. Συγκεκριμένα 50 mL διαλύματος εισήχθησαν σε κωνική φιάλη μαζί με 0.5 g ρητίνης και το σύστημα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου σε συσκευή τύπου shaker στις 200 rpm. Με το πέρας 5 min πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία για μέθοδο Folin-Ciocalteu και προστίθενται ακόμα 0.5 g ρητίνης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές μέχρι το πέρας συνολικού χρόνου 75 min όπου το σύστημα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Στο τέλος του πειράματος η συνολική ποσότητα ρητίνης που υπήρχε στο σύστημα ήταν 8 g. Η πρώτη οπτική παρατήρηση είναι ο σχεδόν ολικός αποχρωματισμός του διαλύματος, γεγονός που μαρτυρά την αποτελεσματικότητα της ρητίνης ως προς την προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων.

Πίνακας 3.iii Μετρήσεις του πειράματος για την ποιοτική συμπεριφορά του συστήματος

(min)	mg GAE/L	g ρητίνης
0	1415,3	0,5
5	1051,8	1
10	773,0	1,5
15	636,7	2
20	471,9	2,5
25	377,5	3
30	282,2	3,5
35	202,9	4
40	148,5	4,5
45	106,7	5
50	76,4	5,5
55	63,0	6
60	48,8	6,5
65	41,6	7
70	42,5	7,5
75	34,5	8



Διάγραμμα 3.iv: Διάγραμμα ποιοτικής συμπεριφοράς του Συστήματος

Η επεξεργασία των μετρήσεων που διεξήχθησαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα της πρωτογενούς οπτικής παρατήρησης. Οι φαινολικές ενώσεις στο υπερκείμενο διάλυμα έχουν μειωθεί κατά 99% πράγμα το οποίο υποδεικνύει πως η αλληλεπίδραση της ρητίνης με τις φαινολικές ενώσεις είναι η επιθυμητή. Επίσης, χωρίς να είναι ξεκάθαρο, η ρόφηση φαίνεται να είναι πολύ γρήγορη και συνεπώς οι μικροί χρόνοι του κάθε πειράματος είναι κομβικοί.

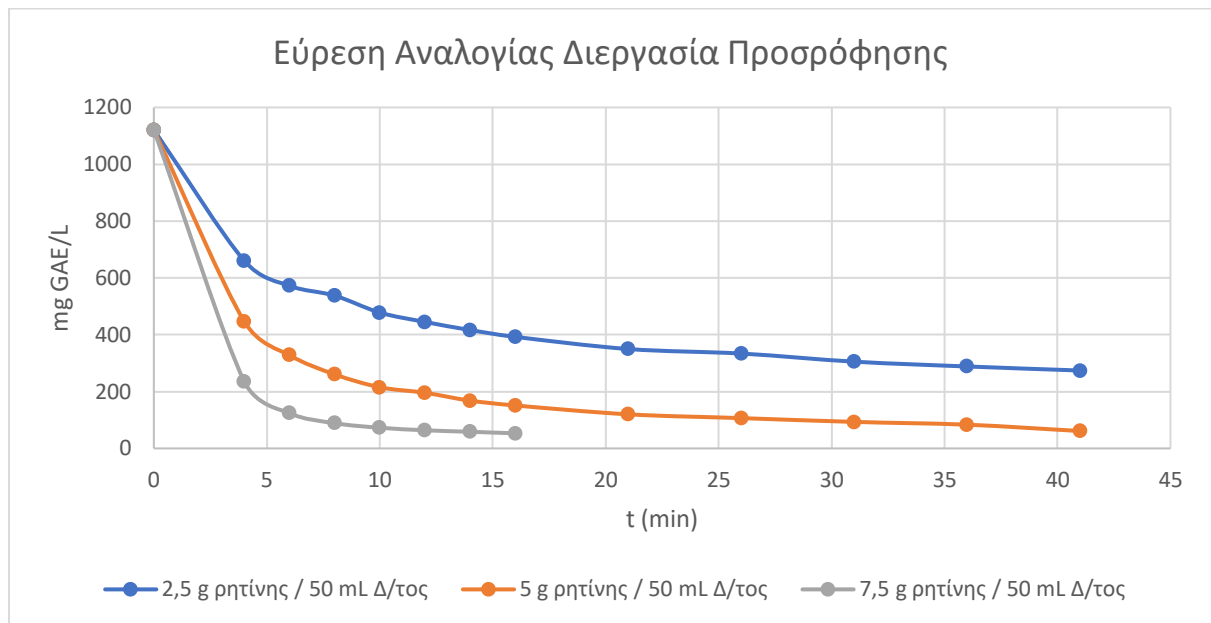
3.5.2.2 Εύρεση βέλτιστης αναλογίας προσρόφησης

Επόμενος στόχος που τέθηκε ήταν η εύρεση της βέλτιστης αναλογίας διαλύματος με τη ρητίνη όσον αφορά τη διεργασία της προσρόφησης των φαινολικών συστατικών, καθώς το πρώτο πείραμα δεν μας δίνει κάποια πληροφορία για το συγκεκριμένο ζήτημα πέραν του ότι η τελική αναλογία είναι υπεραρκετή. Η εν λόγω αναλογία ήταν 0.16 g ρητίνης/mL διαλύματος. Για την υλοποίηση του συγκεκριμένου στόχου αρχικά δοκιμάστηκαν τρεις αναλογίες για να εξαχθούν και πάλι κάποια βασικά συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του συστήματος ρητίνης/υδατικού διαλύματος. Οι τρεις αναλογίες που επιλέχθηκαν είναι 0.05, 0.1, 0.15 g ρητίνης/mL διαλύματος.

Συγκεκριμένα σε 3 κωνικές φιάλες εισάγονται 50 mL διαλύματος και πάλι από το κλάσμα που έχει προκύψει από την υπερδιήθηση με τη μεμβράνη 30KH. Στις κωνικές φιάλες προστίθενται 2.5 g, 5 g και 7.5 g ρητίνης αντίστοιχα και τοποθετούνται σε συσκευή τύπου shaker ούτως ώστε να βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση στις 200 rpm. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται ανά 2 min μέχρι το πέρας των πρώτων 16 min καθώς οι πρώτοι χρόνοι μας ενδιαφέρουν περισσότερο. Στη συνέχεια, η δειγματοληψία πραγματοποιείται ανά 5 min, μέχρι τα συστήματα να συμπληρώσουν 40 min υπό συνεχή ανάδευση και έπειτα αφήνονται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι το 110 min, για να εξακριβωθεί το σημείο στο οποίο ο ρυθμός της προσρόφησης εξισορροπείται με τον ρυθμό της εκρόφησης και το σύστημα έχει έρθει σε ισορροπία. Το δείγμα με αναλογία 1.5 g ρητίνης/ mL διαλύματος έχει αποχρωματιστεί ολοκληρωτικά ήδη από τα 16 min και συνεπώς δεν κρίθηκε σκόπιμο να συνεχιστεί η δειγματοληψία περαιτέρω.

Πίνακας 3.iv Μετρήσεις για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας προσρόφησης

Εύρεση Αναλογίας Διεργασία Προσρόφησης			
t (min)	mg GAE/L		
	2,5 g ρητίνης / 50 mL Δ/τος	5 g ρητίνης / 50 mL Δ/τος	7,5 g ρητίνης / 50 mL Δ/τος
0	1121,3	1121,3	1121,3
4	660,7	447,0	235,8
6	572,6	328,5	124,5
8	537,8	260,8	88,9
10	478,1	215,3	72,8
12	445,2	195,8	63,9
14	416,7	168,1	58,6
16	392,6	151,2	53,2
21	349,9	120,0	
26	333,8	106,7	
31	305,3	93,3	
36	288,4	83,5	
41	274,1	61,2	
110	252,8	70,1	38,1



Διάγραμμα 3.ν: Διάγραμμα μετρήσεων για την εύρεση της αναλογίας προσρόφησης

Τα πρώτα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα είναι πως, η αναλογία 1.5 g ρητίνης/ mL διαλύματος είναι μεγαλύτερη από τη χρειαζόμενη, καθώς είναι δυνατό να φτάσουμε στα επιθυμητά αποτελέσματα, χωρίς να χρειάζεται να χρησιμοποιήσουμε τόση ρητίνη. Επίσης η αναλογία 0.5 g ρητίνης/ mL διαλύματος, είναι αρκετά μικρότερη από την επιθυμητή, καθώς στα 110 min έχει προσροφηθεί το 77 % των φαινολικών ενώσεων, ποσοστό αρκετά μικρότερο από αυτό που μπορεί να επιτευχθεί με αυτό το σύστημα.

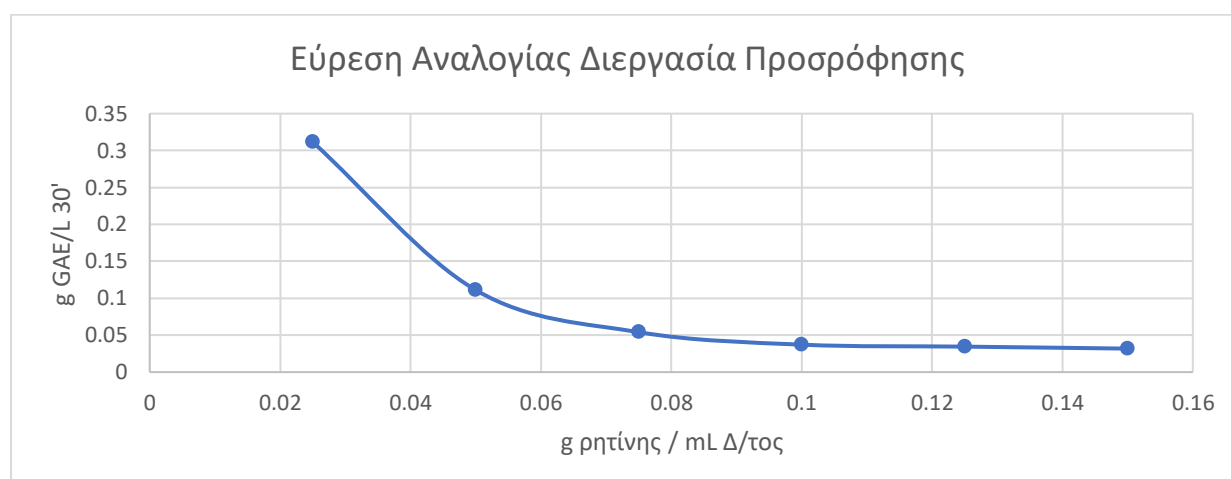
Δεδομένου πως στο προηγούμενο πείραμα, τα επί μέρους συστήματα διαταράσσονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, λόγω της διενέργειας της δειγματοληψίας, πραγματοποιήθηκε ένα τελικό πείραμα, για την επιλογή της βέλτιστης αναλογίας ρητίνης/διαλύματος, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στο εξής, για τη διενέργεια των πειραμάτων με σκοπό την εξαγωγή της κινητικής ρόφησης. Για την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος, δημιουργήθηκαν 6 διαφορετικά δείγματα. Το κλάσμα υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε, ήταν εκ νέου αυτό που προέκυψε από την υπερδιήθηση με τη μεμβράνη 30KH. Συγκεκριμένα, προστέθηκαν 20 mL διαλύματος σε 6 κωνικές φιάλες και σε κάθε μία πραγματοποιήθηκε προσθήκη ρητίνης, τέτοια ώστε, να διαμορφώνονται οι αναλογίες που παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω. Έπειτα, οι κωνικές φιάλες τέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση για 30 min, χωρίς να διαταραχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Δείγματα λήφθηκαν στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας για να πραγματοποιηθεί η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών αναλογιών.

Πίνακας 3.ν Μετρήσεις για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας προσρόφησης

	0,5 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος	1 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος	1,5 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος	2 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος	2,5 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος	3 g ρητίνης / 20 mL Δ/τος
t (min)	g GAE/L					
0	1,018	1,018	1,018	1,018	1,018	1,018
30	0,312	0,111	0,054	0,037	0,035	0,032

Πίνακας 3.νι Σύγκριση αποτελεσμάτων για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας

g ρητίνης / mL Δ/τος	g GAE/L 30'
0,025	0,312
0,05	0,111
0,075	0,054
0,1	0,037
0,125	0,035
0,15	0,032



Διάγραμμα 3.νι Σύγκριση αποτελεσμάτων δειγμάτων διαφορετική αναλογίας

Βάσει του τελευταίου πειράματος, είναι εμφανής η διαφορά ανάμεσα στις μικρότερες αναλογίες και τις υπόλοιπες, αλλά το σύστημα μοιάζει να φτάνει σε ένα πλατό, όσον αφορά την αναλογία ρητίνης/ διαλύματος και την προσρόφηση των φαινολικών συστατικών. Το πιο πιθανό είναι πως αυτό συμβαίνει, λόγω του ότι δημιουργείται μια ισορροπία προσρόφησης και εκρόφησης των φαινολικών συστατικών, από και προς το νερό με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατόν να προσροφηθεί το σύνολο των φαινολικών συστατικών από τη συγκεκριμένη ρητίνη, παρά μόνο να αποκατασταθεί μια

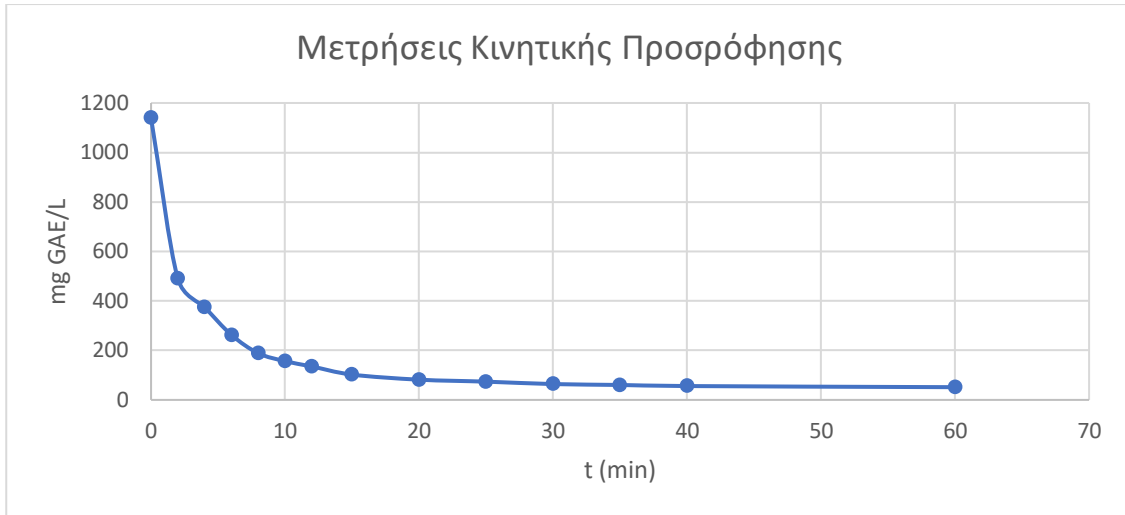
ισορροπία, όταν ο ρυθμός της προσρόφησης εξισορροπηθεί με αυτόν της εκρόφησης. Τελικά επιλέγεται η αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος για τη διερεύνηση της κινητικής προσρόφησης.

3.5.2.3 Πειράματα κινητικής προσρόφησης

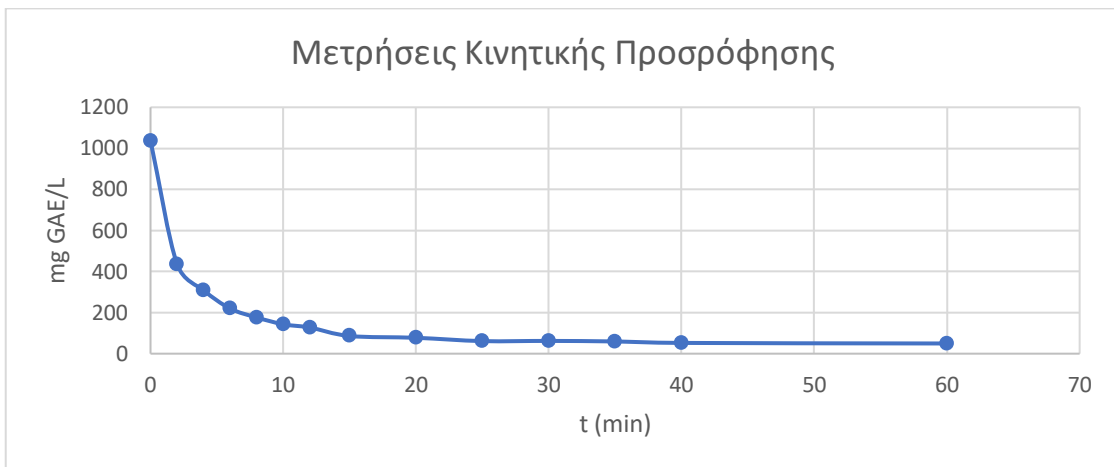
Για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης διενεργήθηκαν πειράματα για κάθε κλάσμα του υδατικού διαλύματος, στην βέλτιστη αναλογία προσρόφησης που επιλέχθηκε παραπάνω. Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες ποσότητες για τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος, ώστε να μην μεταβάλλεται αισθητά η αναλογία στην πορεία του πειράματος λόγω της δειγματοληψίας. Σε κωνική φιάλη εισάγονται 50 mL διαλύματος και 5 g ρητίνης και το σύστημα υποβάλλεται σε συνεχή ανάδευση με τη χρήση περιστροφικού μαγνήτη. Δεδομένου πως μας ενδιαφέρουν περισσότερο οι πρώτοι χρόνοι, καθώς η διεργασία της ρόφησης είναι πολύ γρήγορη, τα δείγματα στους πρώτους χρόνους θα είναι πιο συχνά, ενώ με το πέρασμα του χρόνου η δειγματοληψία θα διενεργείται πιο αραιά. Συγκεκριμένα, θα συλλέγονται δείγματα ανά 2 min για τα πρώτα 15 min, ενώ έπειτα το χρονικό διάστημα μεταξύ των δειγμάτων θα είναι 5 min. Τα αποτελέσματα για κάθε κλάσμα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.vii Μετρήσεις κινητικής προσρόφησης σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος

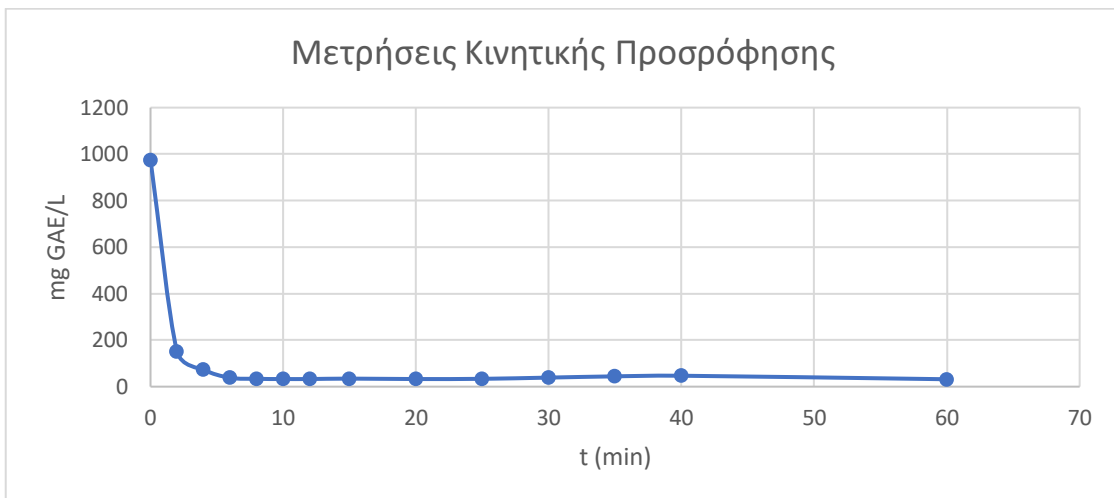
Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης				
t (min)	mg GAE/L	mg GAE/L	mg GAE/L	mg GAE/L
	1g / 10 mL Δ/τος Initial	1g / 10 mL Δ/τος 30KH perm	1g / 10 mL Δ/τος 10KH perm	1g / 10 mL Δ/τος 5KH perm
0	1139,1	1037,6	975,2	765,0
2	489,7	436,3	151,2	149,4
4	374,8	308,9	72,8	85,3
6	262,6	219,8	38,1	84,4
8	188,6	176,2	33,6	86,2
10	156,6	143,2	32,7	88,0
12	135,2	127,2	32,7	90,6
15	102,2	86,2	34,5	94,2
20	81,7	77,3	32,7	97,8
25	73,7	61,2	33,6	92,4
30	63,9	62,1	39,0	88,9
35	60,3	59,5	44,3	86,2
40	55,9	52,3	47,0	85,3
60	51,4	49,7	31,8	83,5



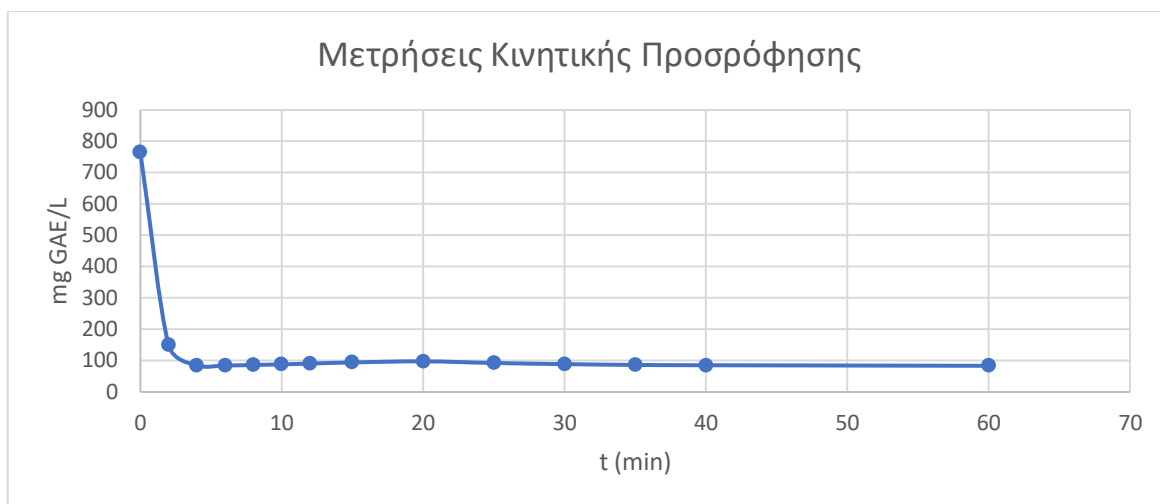
Διάγραμμα 3.vii Διάγραμμα παρουσίασης μετρήσεων για την κινητική προσρόφησης του Initial σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος



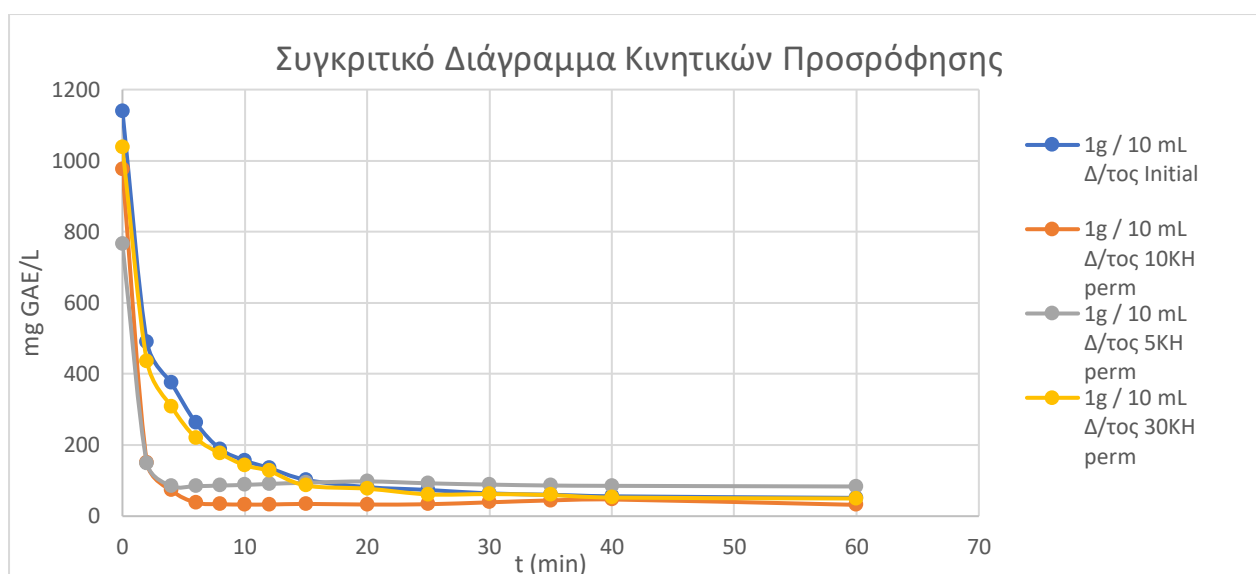
Διάγραμμα 3.viii Διάγραμμα παρουσίασης μετρήσεων για την κινητική προσρόφησης του 30KH perm σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος



Διάγραμμα 3.ix Διάγραμμα παρουσίασης μετρήσεων για την κινητική προσρόφησης του 10KH perm σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος



Διάγραμμα 3.x Διάγραμμα παρουσίασης μετρήσεων για την κινητική προσρόφησης του 5KH perm σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος



Διάγραμμα 3.κί Συγκριτικό διάγραμμα κινητικών προσρόφησης των επί μέρους κλασμάτων το υδατικού διαλύματος

Κατά τα πειράματα για την εξαγωγή της κινητικής της διεργασίας είναι εμφανές, πως η ρητίνη είναι κατάλληλη για την προσρόφηση των φαινολικών συστατικών, καθώς η απόδοση της διεργασίας ξεπερνάει για όλα τα κλάσματα του υδατικού διαλύματος το 95%.

Η μελέτη της κινητικής και η εξαγωγή των σταθερών της κινητικής όπως και η τάξη της παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

3.5.3 Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών

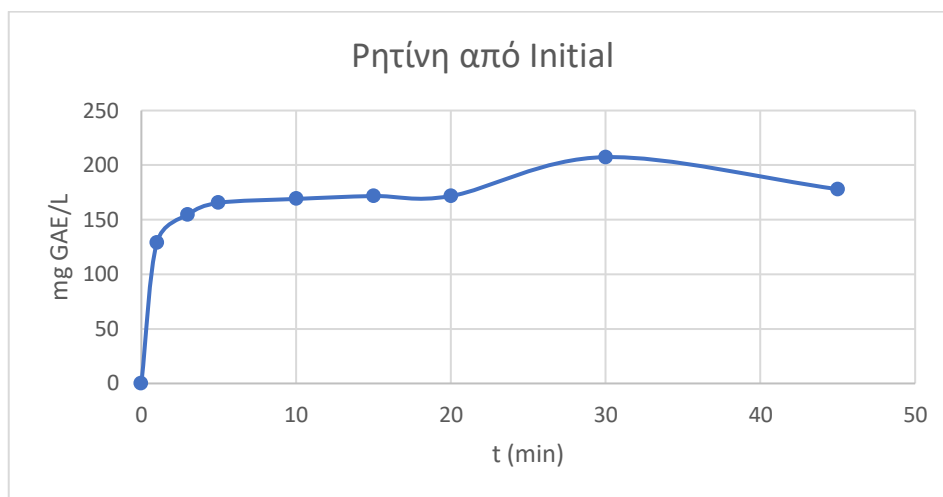
Για τη διεργασία της εκρόφησης των φαινολικών συστατικών τα οποία ήταν ροφημένα στη ρητίνη απαιτούνταν ένας διαλύτης ο οποίος θα συγκέντρωνε κάποια χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα ο εν λόγω διαλύτης έπρεπε να είναι ικανός να διαλύσει τις φαινολικές ενώσεις και να μπορεί να διεισδύσει στους πόρους της ρητίνης και να αποδεσμεύσει τα φαινολικά μόρια τα οποία βρίσκονται προσροφημένα. Συνεπώς, να είναι οργανικός, πολικός, δεδομένου ότι οι φαινολικές ενώσεις είναι έντονα πολικές λόγω των υδροξυλομάδων τους, με χαμηλό κόστος και τέλος, με χαμηλό σημείο ζέσεως για να μπορεί να αναγεννηθεί χωρίς να αποδομηθούν οι φαινολικές ενώσεις οι οποίες είναι αρκετά θερμοευαίσθητες. Ως εκ τούτου τόσο στην παρούσα εργασία όσο και στη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται κυρίως η μεθανόλη (CH_3OH).

Η ρητίνη στην οποία έχουν προσροφηθεί οι φαινολικές ενώσεις δεν μπορεί να επεξεργαστεί άμεσα μετά την διεργασία της προσρόφησης των φαινολικών συστατικών καθώς εμπεριέχει ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Σε περίπτωση που επιχειρούσαμε άμεσα την εκρόφηση προτού αποβάλουμε την υγρασία τότε κατά την εκρόφηση θα δημιουργούνταν αζεότροπο με την μεθανόλη και το νερό. Δεδομένου ότι η ποσότητα της υγρασίας που έχει ροφηθεί είναι απροσδιόριστη η διαχείριση ενός τέτοιου αζεότροπου θα ήταν αδύνατη. Ακόμα και αν προσδιοριζόταν το ποσοστό της υγρασίας το οποίο έχει προσροφηθεί η αναγέννηση του διαλύτη θα γινόταν αρκετά δυσκολότερη και πιθανώς οικονομικά ασύμφορη. Ως εκ τούτου μετά την προσρόφηση ακολουθεί ένα στάδιο ξήρανσης της ρητίνης. Επειδή οι φαινολικές ενώσεις είναι θερμοευαίσθητες και δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 70°C οποιαδήποτε πειραματική επεξεργασία τους η διεργασία της ξήρανσης επιτελείται σε φούρνο που βρίσκεται στους 65°C και διαρκεί 24 ώρες.

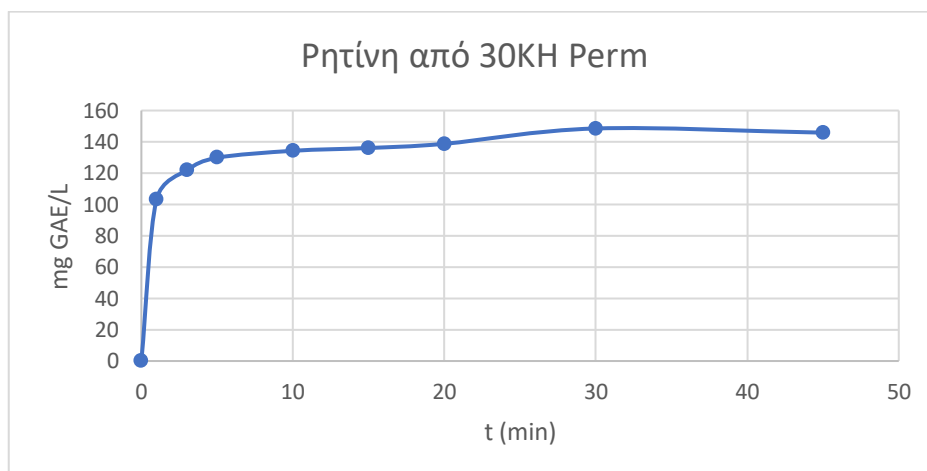
Μετά το στάδιο της ξήρανσης ακολουθεί η διεργασία της εκρόφησης. Σε κωνική φιάλη εισάγονται 10 g ξηραμένης ρητίνης με προσροφημένες φαινολικές ενώσεις και 150 mL μεθανόλης (CH_3OH) και στο σύστημα επιβάλλεται συνεχής ανάδευση με τη χρήση συσκευής τύπου shaker στις 200 rpm. Διενεργήθηκαν πειράματα με τη χρήση ξηραμένης ρητίνης από κάθε ένα από τα κλάσματα του υδατικού διαλύματος τα οποία έχουν παρασκευαστεί. Οι μετρήσεις εκ νέου πραγματοποιούνται με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Δείγματα εξάγονται όπως και στα πειράματα της διεργασίας της προσρόφησης πιο συχνά στους πρώτους χρόνους και σε πιο αραιά χρονικά διαστήματα στη συνέχεια όπως παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Συνολικά το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει για 45 min. Με το πέρας του πειράματος είναι εμφανές πως έχουν εκροφηθεί φαινολικά συστατικά στο διάλυμα καθώς η μεθανόλη από εντελώς άχρωμη έχει χρωματιστεί κόκκινη και πλέον έχουμε κόκκινο διαυγές διάλυμα.

Πίνακας 3.viii Πίνακας μετρήσεων κινητικής εκρόφησης

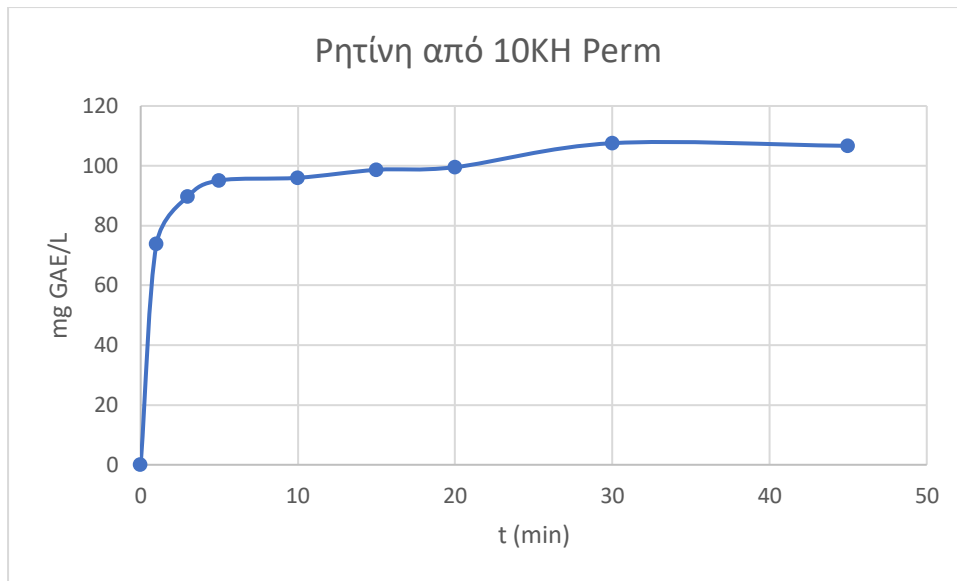
t (min)	mg GAE/L			
Προέλευση Ρητίνης	Initial	30KH Perm	10KH Perm	5KH Perm
0	0	0	0	0
1	128,9	103,1	73,7	67,5
3	154,8	121,8	89,7	82,6
5	165,5	129,8	95,1	87,1
10	169,0	134,3	96,0	88,9
15	171,7	136,1	98,7	96,0
20	171,7	138,7	99,5	90,6
30	207,3	148,5	107,6	93,3
45	177,9	145,9	106,7	96,0



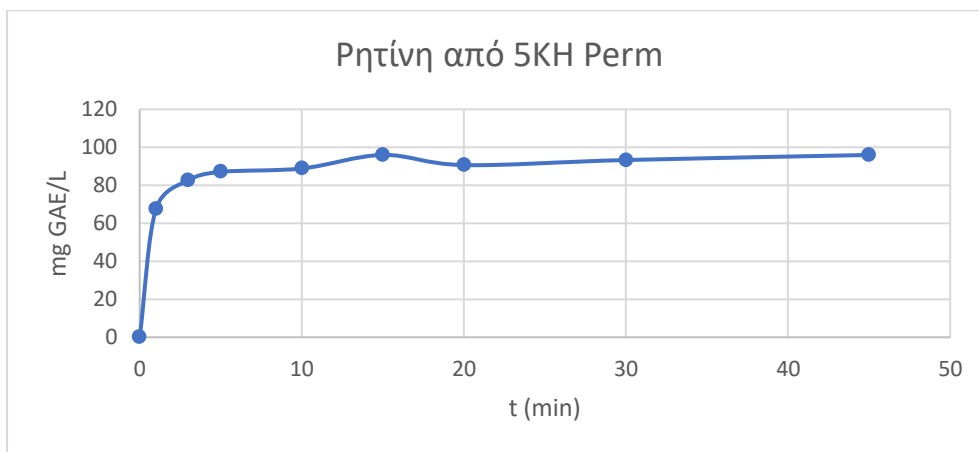
Διάγραμμα 3.xii Διάγραμμα μετρήσεων κινητικής εκρόφησης με τη χρήση ρητίνης που προέρχεται από διεργασία ρόφησης του Initial



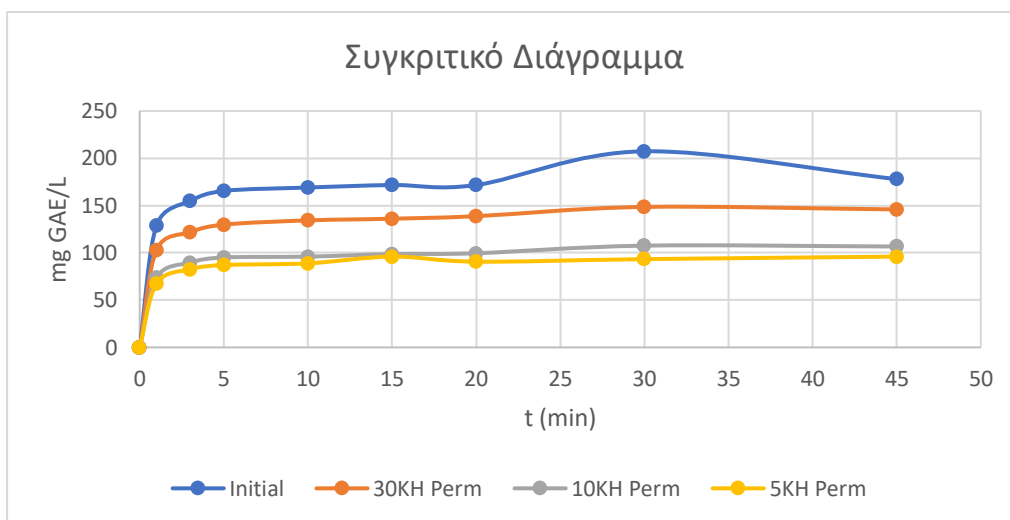
Διάγραμμα 3.xiii Διάγραμμα μετρήσεων κινητικής εκρόφησης με τη χρήση ρητίνης που προέρχεται από διεργασία ρόφησης του 30KH Perm



Διάγραμμα 3.ιv Διάγραμμα μετρήσεων κινητικής εκρόφησης με τη χρήση ρητίνης που προέρχεται από διεργασία ρόφησης του 10KH Perm



Διάγραμμα 3.νv Διάγραμμα μετρήσεων κινητικής εκρόφησης με τη χρήση ρητίνης που προέρχεται από διεργασία ρόφησης του 5KH Perm



Διάγραμμα 3.νvi Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών μετρήσεων πειραμάτων κινητικής ρόφησης

Τα πρώτα συμπεράσματα που εξάγονται μετά την υλοποίηση των εν λόγω πειραμάτων είναι πως, η ποσότητα των φαινολικών συστατικών τα οποία εκροφούνται από τη ρητίνη στη μεθανόλη, είναι αρκετά μικρότερη από αυτή, η οποία σε πρώτη φάση είχε προσροφηθεί στη ρητίνη. Ακόμα, παρουσιάζονται κάποιες αυξομειώσεις στην ποσότητα των εκροφημένων φαινολικών ουσιών κατά τη διάρκεια της εκρόφησης. Επίσης είναι εμφανές πως το κύριο μέρος της διεργασίας της εκρόφησης είναι πάρα πολύ γρήγορο.

Με το δεδομένο πως η απόδοση των διεργασιών εκρόφησης δεν υπερβαίνουν το 25% σε αντίθεση με αυτές της προσρόφησης που έχουν απόδοση πάνω από 90% σε κάθε περίπτωση επιλέχθηκε η συγκεκριμένη διεργασία να μελετηθεί περαιτέρω. Συγκεκριμένα μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση φαίνεται η διεργασία της εκρόφησης να ευνοείται από τις όξινες συνθήκες. Συνεπώς διενεργήθηκαν πειράματα εκρόφησης με προσθήκη οξέος. Επιλέχθηκε η προσθήκη 1% και 2% θειικού οξέος καθώς έχει ήδη χρησιμοποιηθεί κατά την διαχείριση του αποβλήτου. Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την αναλογία μεθανόλης ρητίνης να είναι 1g/10mL σε αντίθεση με τα προηγούμενα καθώς φαίνεται να μην υπάρχει ουσιαστικός λόγος για τη χρήση τόσο μεγάλης ποσότητας μεθανόλης. Λήφθηκαν μόνο αρχικά και τελικά δείγματα με σκοπό τον υπολογισμό της απόδοσης της διεργασίας. Τα αποτελέσματα ακολουθούν παρακάτω.

Πίνακας 3.ix Πίνακας μετρήσεων διεργασιών εκρόφησης με προσθήκη θειικού οξέος

	0% H ₂ SO ₄	1% H ₂ SO ₄	2% H ₂ SO ₄
	Mg GAE/L		
Initial	177,9	464,3	473,6
30KH Perm	145,9	408,3	416,1
10KH Perm	106,8	282,1	295,8
5KH Perm	96,0	285,8	288,5

Είναι προφανές πως με την προσθήκη θειικού οξέος η απόδοση της διεργασίας ποσοστιαία διπλασιάζεται γεγονός που επιβεβαιώνει τις βιβλιογραφικές πηγές. Η αύξηση της ποσότητας του θειικού αντιθέτως δεν δείχνει να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία.

3.5.4 Απομόνωση Τελικού Προϊόντος

Το τελικό στάδιο της συνολικής διεργασίας της απομόνωσης φαινολικών συστατικών από απόβλητα ελαιοτριβείου, είναι ο διαχωρισμός των φαινολικών ενώσεων από τη μεθανόλη και η αναγέννηση του διαλύτη για να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται με τη χρήση rotary evaporator. Λόγω του περιορισμού που επιβάλλει η θερμοκρασία, η εξάτμιση της

μεθανόλης θα πραγματοποιηθεί με τη δημιουργία κενού στο rotary evaporator, για να υπάρξει ταπείνωση του σημείου ζέσεως της μεθανόλης και να επιτευχθεί ο διαχωρισμός μέσω της εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται και η αναγέννηση της μεθανόλης στο ίδιο στάδιο. Η φλάσκα του rotary evaporator βυθίζεται σε υδατόλουτρο έτσι ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία και να μην ξεπεράσουμε τους 70°C. Η συγκεκριμένη διεργασία δεν μελετήθηκε επαρκώς. Υλοποιήθηκε για την εξακρίβωση της δυνατότητας διαχωρισμού και απομόνωσης ενός συμπυκνώματος φαινολικών ενώσεων. Στη σφαιρική φιάλη (φλάσκα) εισάγονται 500 mL διαλύματος μεθανόλης, με φαινολικά συστατικά, από το κλάσμα που προέκυψε από την διεργασία της υπερδιήθησης με την μεμβράνη 30KH. Με το πέρας της διεργασίας παραμένουν στη φλάσκα 6.8g συμπυκνώματος φαινολικών.

3.5.5 Μέτρηση Αναγωγικών Σακχάρων

Τα φαινολικά συστατικά στη φύση απαντώνται σε πιο σύνθετες δομές. Είτε υπό την μορφή πολυφαινόλων, είτε σε σύμπλοκα συνηθέστερα με σάκχαρα. Είναι πιθανό, πως με την υδροθερμική οξίνιση δεν έχουν σπάσει όλες αυτές οι δομές και ως εκ τούτου η μέτρηση σακχάρων είναι απαραίτητη. Ο προσδιορισμός των αναγωγικών σακχάρων αφορά όλα τα επιμέρους διαλύματα. Τόσο τα κλάσματα του υδατικού διαλύματος που προκύπτουν από την υπερδιήθηση, αλλά και τα συμπυκνώματά τους, όσο και τα υπερκείμενα διαλύματα που προέκυψαν από την διεργασία της προσρόφησης. Τα υπερκείμενα διαλύματα μεθανόλης που προκύπτουν από την διεργασία της εκρόφησης δεν είναι δυνατό να εξεταστούν με τη συγκεκριμένη μέθοδο καθώς αυτή λειτουργεί μόνο για υδατικά διαλύματα. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων με τη χρήση 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS).

Ακολουθούν οι μετρήσεις των αναγωγικών σακχάρων σε κάθε στάδιο της διεργασίας, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε.

Πίνακας 3.χ:Μετρήσεις αναγωγικών σακχάρων στα επί μέρους διηθήματα

Δείγμα Perm	C (mg glucose/L)
Initial	355,7
30KH Perm	192,6
10KH Perm	119,6
5KH Perm	65,2

Πίνακας 3.xi:Μετρήσεις αναγωγικών σακχάρων στα επί μέρους κατακρατήματα

Δείγμα Ret	C (mg glucose/L)
30KH Ret	2556,5
10KH Ret	764,2
5KH Ret	205,7

Πίνακας 3.xii:Μετρήσεις αναγωγικών σακχάρων στα επί μέρους υπερκείμενα υδατικά διαλύματα κατά τη διεργασία προσρόφησης

Δείγμα Υπερκείμενο (H ₂ O)	C (mg glucose/L)
Initial Υπερκείμενο (H ₂ O)	83,0
30KH Υπερκείμενο (H ₂ O)	10,4
10KH Υπερκείμενο (H ₂ O)	11,6
5KH Υπερκείμενο (H ₂ O)	12,8

Τα πρώτα συμπεράσματα από της συγκεκριμένες μετρήσεις είναι πως με τη διεργασία της υπερδιήθησης κατακρατούνται τα σάκχαρα ως και 82%. Συνεπώς είναι ένας πολύ αποδοτικός τρόπος για να αποβάλλουμε τα σάκχαρα, κάτι το οποίο θα οδηγήσει σε τελικό προϊόν πολύ μεγαλύτερης καθαρότητας. Αυτό οφείλεται στο δεύτερο πρωτόλειο συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από τη μέτρηση των σακχάρων. Η συγκεκριμένη ρητίνη προσροφά και τα σάκχαρα πέρα από τα φαινολικά συστατικά. Η εμφάνιση του τελικού προϊόντος, είναι πιθανό ότι οφείλεται στα σάκχαρα τα οποία έχουν παραμείνει σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας διαλυμένα είτε στο νερό, είτε στη μεθανόλη.

4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

4.1 Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος

4.1.1 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Υπερδιήθησης

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υδατικών διαλυμάτων πλούσιων σε φαινολικές ενώσεις για κάθε μεμβράνη κατά την υπερδιήθηση, υπολογίστηκαν οι παρακάτω παράμετροι ροής:

Πίνακας 4.ι Αξιολόγηση ροής διαλυμάτων κατά την υπερδιήθηση τους για κάθε μεμβράνη

	RF (%)	100-RF (%)	FR (%)	100-FR (%)	FR-RF (%)
30KH	25,64	74,36	100	0	74,36
10KH	41,94	58,1	98,40	1,61	56,45
5KH	50	50	94,12	5,88	44,12

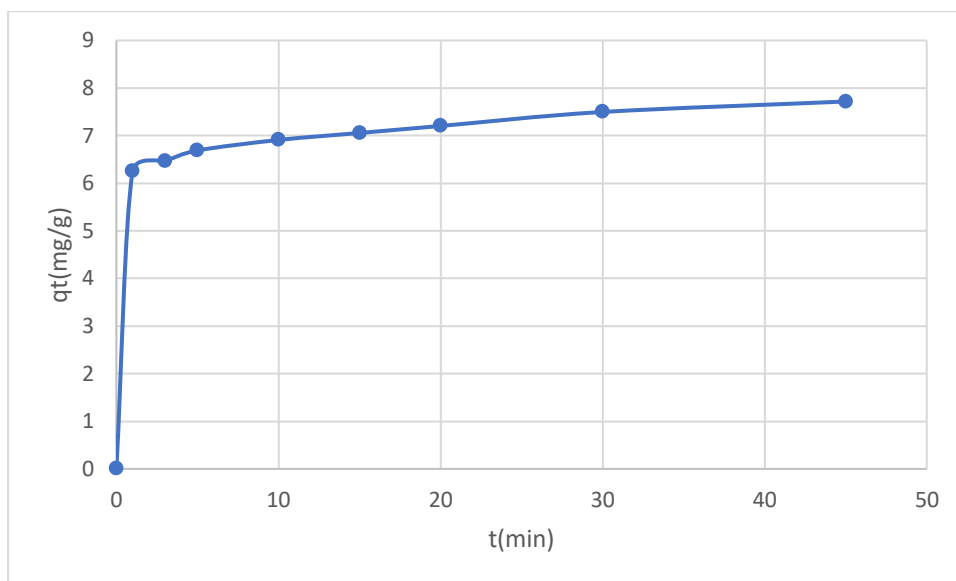
Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από την παραπάνω επεξεργασία είναι πως και για τις τρεις μεμβράνες επιτεύχθηκε πολύ μεγάλο ποσοστό ανάκτησης ροής μετά την υπερδιήθηση των διαλυμάτων και ως συνέπεια, η μόνιμη πτώση ροής του καθαρού νερού είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερη του 6%.

Ακόμα είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως, παρά τη τεράστια μείωση του cut off των μεμβρανών, η σχετική ροή του υδατικού διαλύματος παρουσιάζει αύξηση, γεγονός που δικαιολογείται, είτε λόγω της πολύ μεγάλης συγκέντρωσης μακρομορίων στο αρχικό διάλυμα (initial) και την συνεπακόλουθη απομάκρυνση τους, είτε λόγω της ύπαρξης μεγάλων μορίων με μικρή χημική συνάφεια με τη μεμβράνη στο αρχικό διάλυμα, τα οποία απουσιάζουν στη συνέχεια της διαδικασίας, καθώς απομακρύνθηκαν κατά το πρώτο στάδιο.

4.1.2 Μελέτη κινητικής στατικής προσρόφησης

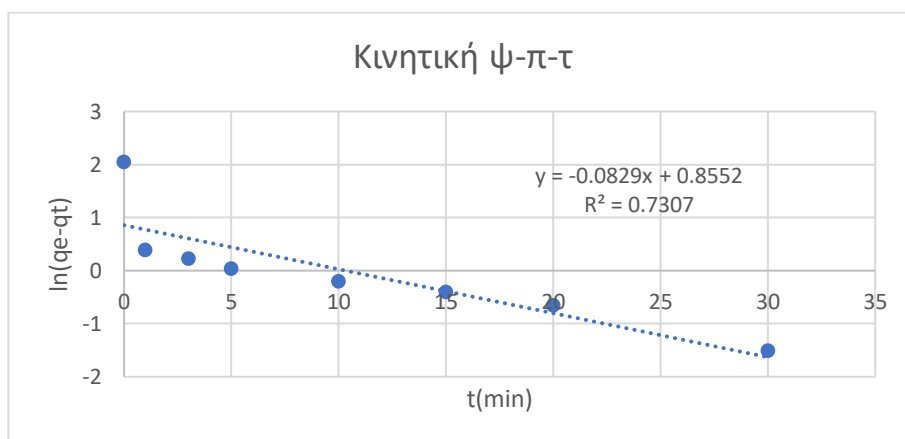
Η μελέτη της κινητικής της στατικής προσρόφησης πραγματοποιείται με τη χρήση των κινητικών μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ όπως αναπτύχθηκαν παραπάνω. Αρχικά υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο διάλυμα σε mg γαλλικού οξέος/L στο διάλυμα (C_t) συναρτήσει του χρόνου και υπολογίζεται η συγκέντρωση προσρόφησης στη μεμβράνη (q_t).

4.1.2.1 Κινητική στατικής προσρόφησης φαινολικών του αρχικού διαλύματος (*initial*) με τη μεμβράνη 30KH



Διάγραμμα 4.i Συγκέντρωση προσρόφησης στη μεμβράνη 30KH του αρχικού διαλύματος (*Initial*).

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t . Οι τιμή της παραμέτρου k_1 υπολογίστηκε από την κλίση της προκύπτουσας ευθείας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



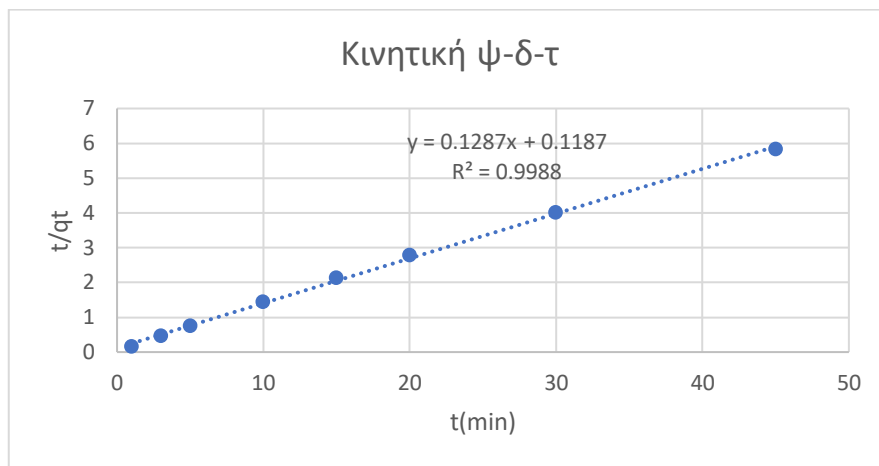
Διάγραμμα 4.ii Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (*initial*) στη μεμβράνη 30KH.

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.0829 \Rightarrow k_1 = 0.0829 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.7307$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ-π-τ.

Για την εξακρίβωση της ικανότητας προσαρμογής του μοντέλου ψ-δ-τ στα πειραματικά δεδομένα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα t/q_t συναρτήσει του t . Οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_2 υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή των αξόνων της προκύπτουσας ευθείας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 4.iii:Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) στη μεμβράνη 30KH.

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

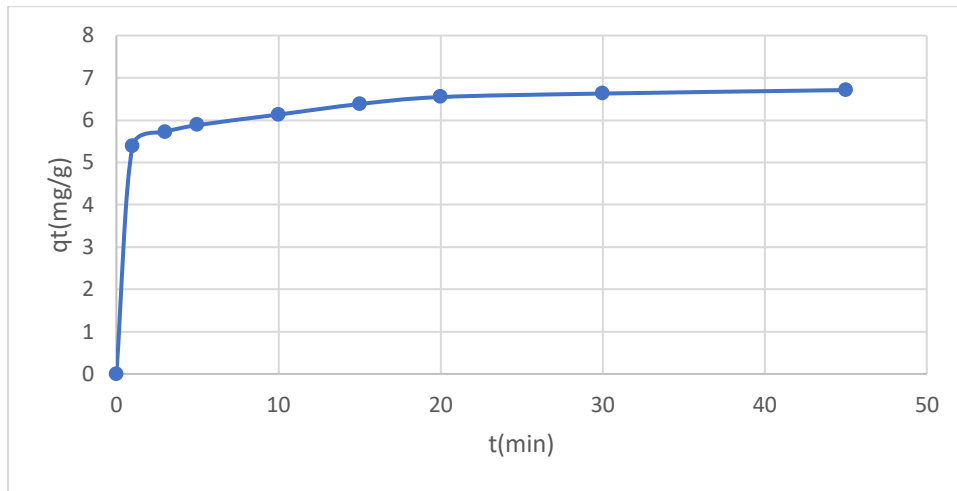
$$\frac{1}{q_2} = 0.1287 \Rightarrow q_2 = 7.77 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.1187 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.1187 \cdot 7.77^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{7.166} \Rightarrow k_2 = 0.1395 \frac{g}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

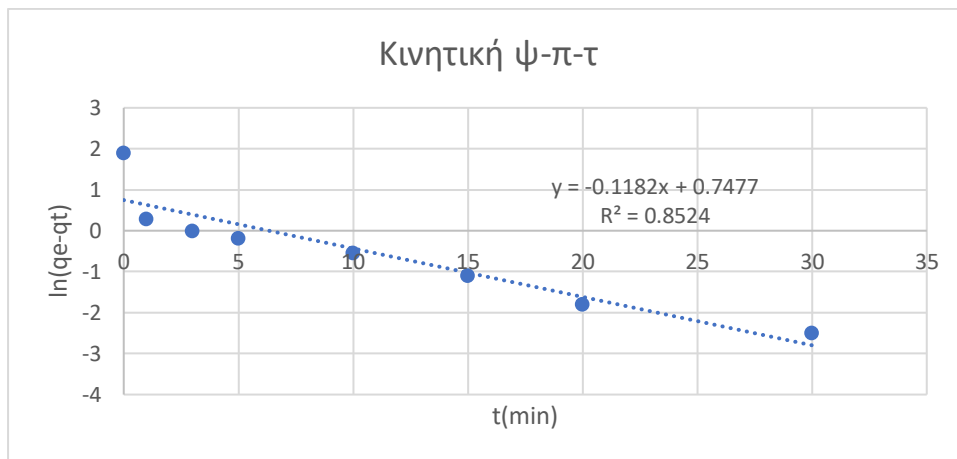
Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9988$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ-δ-τ.

Ομοίως ακολουθεί η επεξεργασία των μετρήσεων και η εξαγωγή της κινητικής της στατικής προσρόφησης και για τις υπόλοιπες διεργασίες υπερδιήθησης.

4.1.2.2 Κινητική στατικής προσρόφησης φαινολικών του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 30KH στη μεμβράνη 10KH



Διάγραμμα 4.iv: Συγκέντρωση προσρόφησης στη μεμβράνη 10KH του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 30KH.

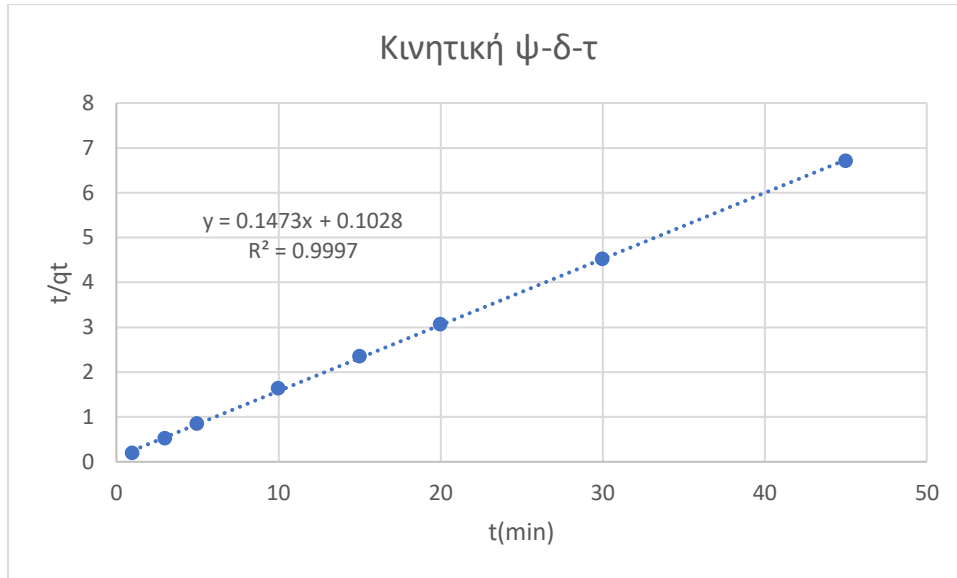


Διάγραμμα 4.v: Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 30KH στη μεμβράνη 10KH.

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.1182 \Rightarrow k_1 = 0.1182 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.8524$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ-π-τ.



Διάγραμμα 4.vi: Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 30KH στη μεμβράνη 10KH.

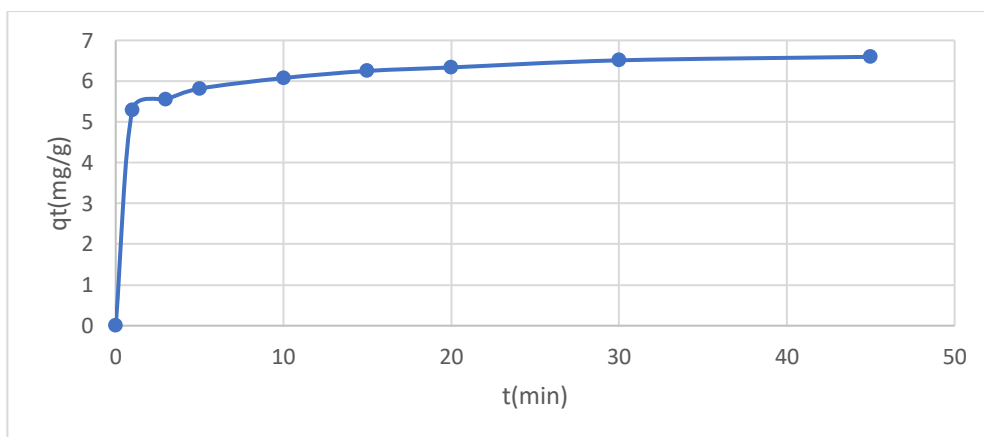
Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

$$\frac{1}{q_2} = 0.1473 \Rightarrow q_2 = 6.788 \text{ mg/g}$$

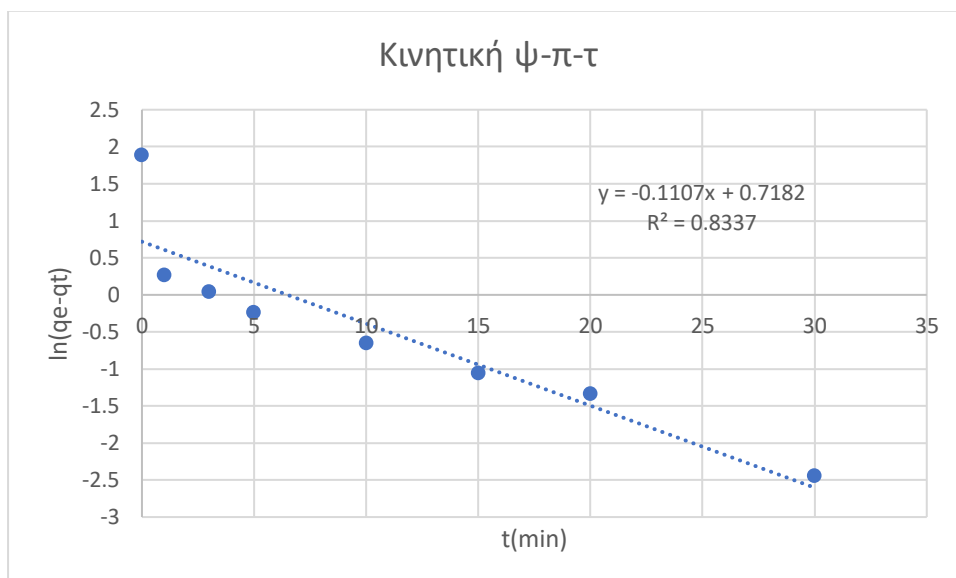
$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.1028 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.1028 \cdot 6.788^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{0.487} \Rightarrow k_2 = 2.053 \frac{g}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9997$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ-δ-τ.

4.1.2.3 Κινητική στατικής προσρόφησης φαινολικών του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 10KH στη μεμβράνη 5KH



Διάγραμμα 4.vii: Συγκέντρωση προσρόφησης στη μεμβράνη 5KH του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 10KH.

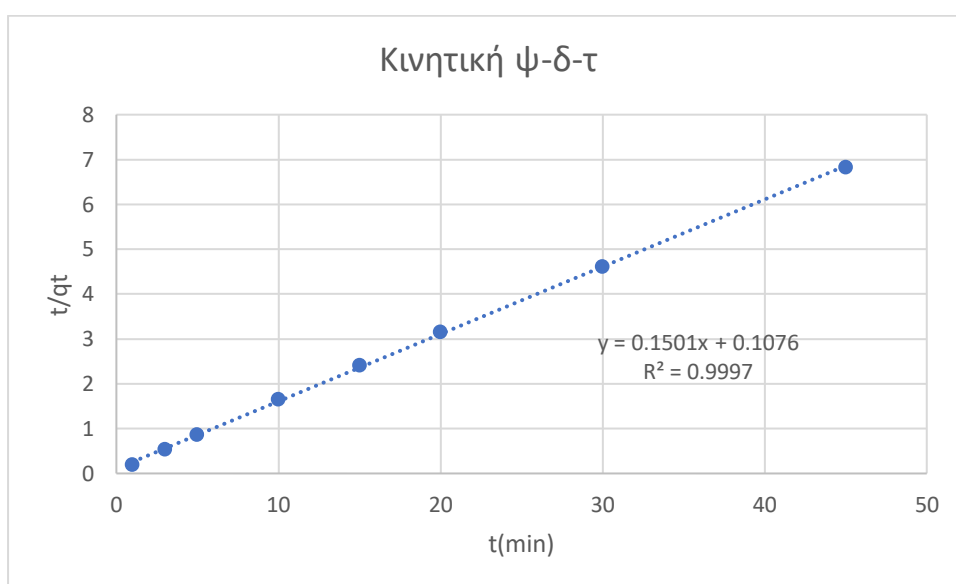


Διάγραμμα 4.viii: Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 10KH στη μεμβράνη 5KH.

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.1107 \Rightarrow k_1 = 0.1107 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.8337$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ-π-τ.



Διάγραμμα 4.ix: Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 10KH στη μεμβράνη 5KH.

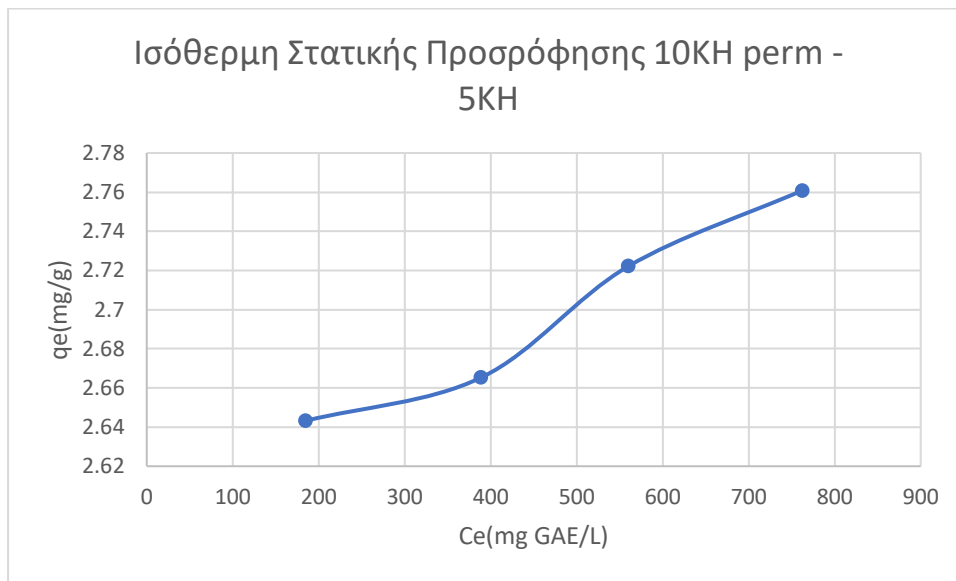
Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

$$\frac{1}{q_2} = 0.1501 \Rightarrow q_2 = 6.66 \text{ } mg/g$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.1076 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.1076 \cdot 6.66^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{4.78} \Rightarrow k_2 = 0.2092 \frac{g}{mg \cdot min}$$

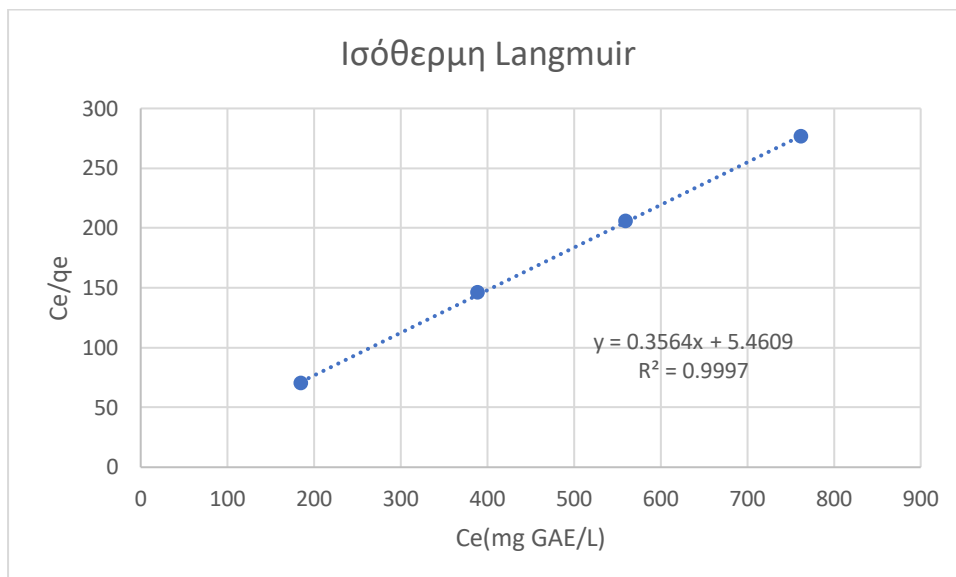
Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9997$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο μοντέλο ψ - δ - τ .

4.1.3 Ισόθερμες Προσρόφησης Μεμβρανών Υπερδιήθησης



Διάγραμμα 4.χ Ισόθερμη στατικής προσρόφησης 10KH Perm με τη μεμβράνη 5KH

Παρατηρείται ότι η ισόθερμη του διαλύματος με την μεμβράνη οξικής κυτταρίνης είναι τύπου S. Αυτό μας δείχνει πως η αλληλεπίδραση των διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα με τη μεμβράνη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών.



Διάγραμμα 4.χι Γραμμική μορφή Ισόθερμης Langmuir του διαλύματος 10KH Perm με τη μεμβράνη 5KH

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει $R^2=0.999$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

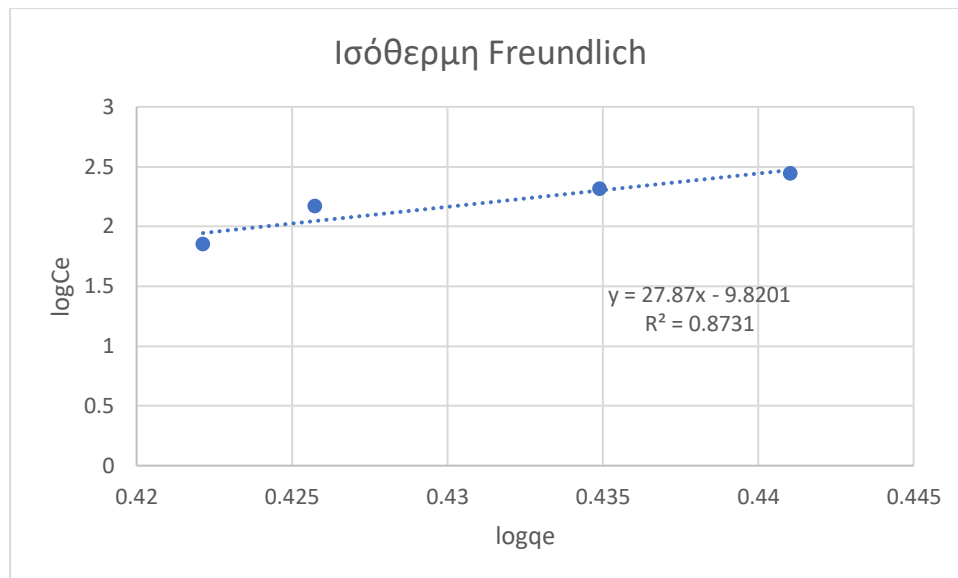
$$\frac{1}{q_m} = 0.3564 \Rightarrow q_m = 2.81 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 5.4609 \Rightarrow K_L = \frac{1}{2.81 \cdot 5.4609} \Rightarrow K_L = 0.065 \text{ L/mg}$$

Συνεπώς υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} = \frac{1}{1 + 0.065 \cdot 773.88} \Rightarrow R_L = 0.019$$

Επομένως εφόσον $0 < R_L < 1$ ο τύπος της ισόθερμού είναι ευνοϊκός.



Διάγραμμα 4.xii Γραμμική μορφή Ισόθερμης Freundlich του διαλύματος 10KH Perm με τη μεμβράνη 5KH

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει $R^2=0.87$ συνεπώς δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 27.87 \Rightarrow n = 0.036$$

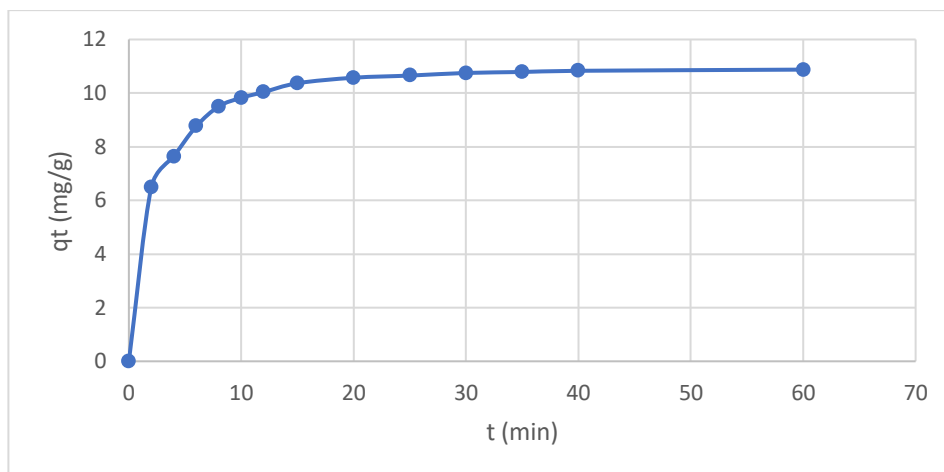
$$\log(K_F) = -9.8201 \Rightarrow K_F = 1.51 \cdot 10^{-10} \text{ mg}^{0.964} \cdot \text{L}^{27.87} / \text{g}$$

4.2 Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών

4.2.1 Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης

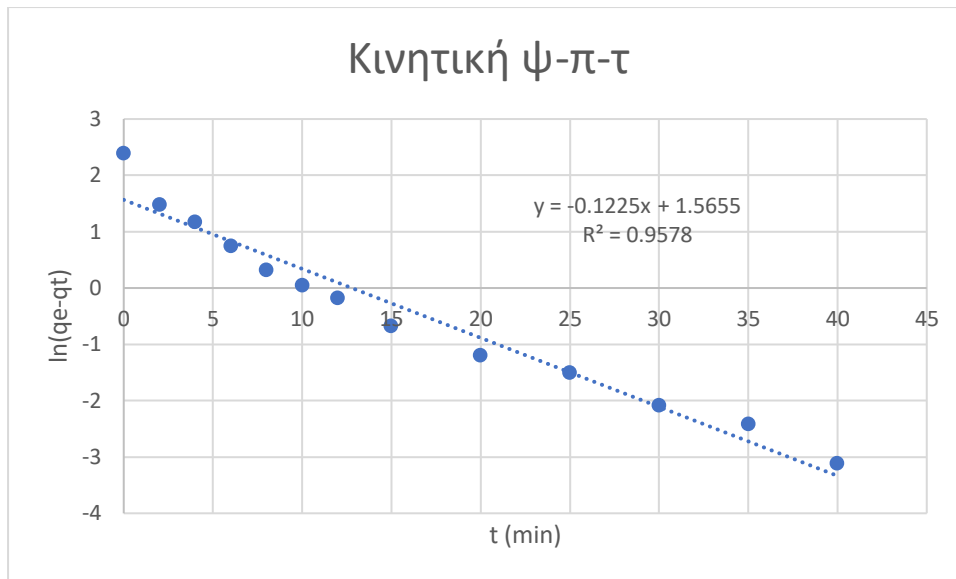
Για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης στη ρητίνη των φαινολικών συστατικών θα χρησιμοποιηθούν τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης (ψ-π-τ) και ψευδοδεύτερης τάξης (ψ-δ-τ) όπως αυτά αναπτύχθηκαν παραπάνω. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο διάλυμα σε mg γαλλικού οξέος/L στο διάλυμα (C_t) συναρτήσει του χρόνου και υπολογίζεται η συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη (q_t).

4.2.1.1 Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών από τη ρητίνη στο *Initial*



Διάγραμμα 4.xiii Συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη συναρτήσει του χρόνου για το *Initial*.

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t . Οι τιμή της παραμέτρου k_1 υπολογίστηκε από την κλίση της προκύπτουσας ευθείας.

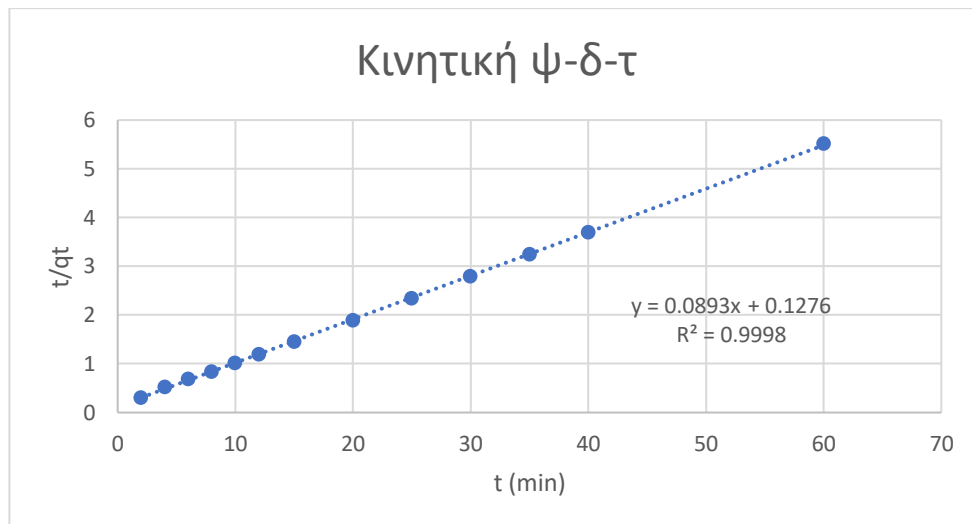


Διάγραμμα 4.xiv Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του Initial

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.1225 \Rightarrow k_1 = 0.1225 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9578$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο ψ-π-τ.



Διάγραμμα 4.xv Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του Initial

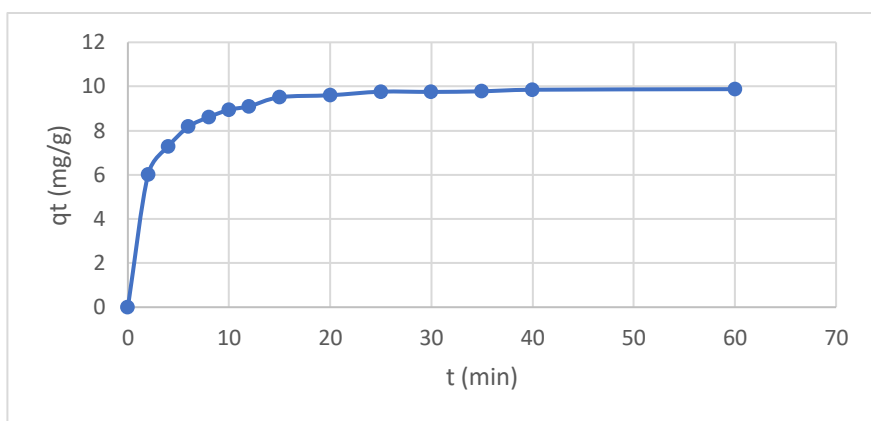
Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

$$\frac{1}{q_2} = 0.0893 \Rightarrow q_2 = 11.2 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.1276 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.1276 \cdot 11.2^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{16} \Rightarrow k_2 = 0.0625 \frac{g}{mg \cdot min}$$

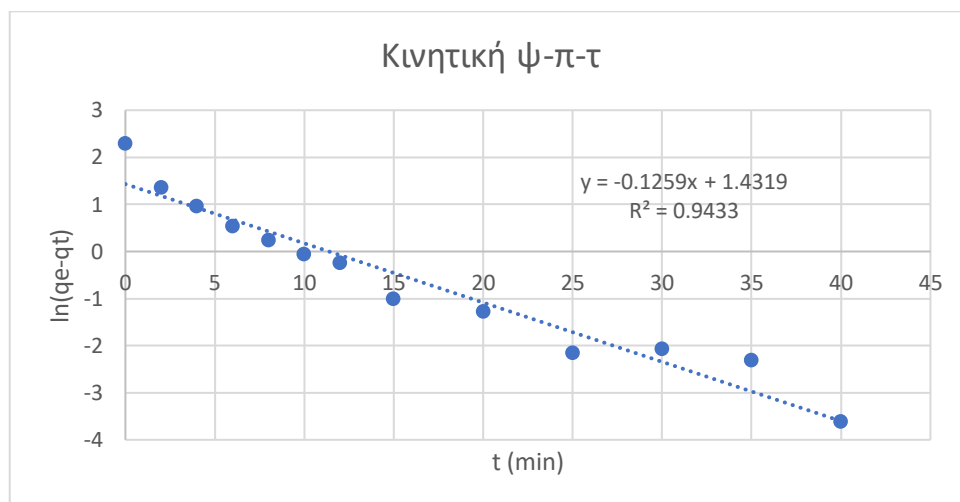
Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9998$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται εξαιρετικά στο ψ - δ - τ .

4.2.1.2 Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών από τη ρητίνη στο 30KH perm



Διάγραμμα 4.xvi Συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη συναρτήσει του χρόνου για το 30KH perm

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ - π - τ πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t . Οι τιμή της παραμέτρου k_1 υπολογίστηκε από την κλίση της προκύπτουσας ευθείας.

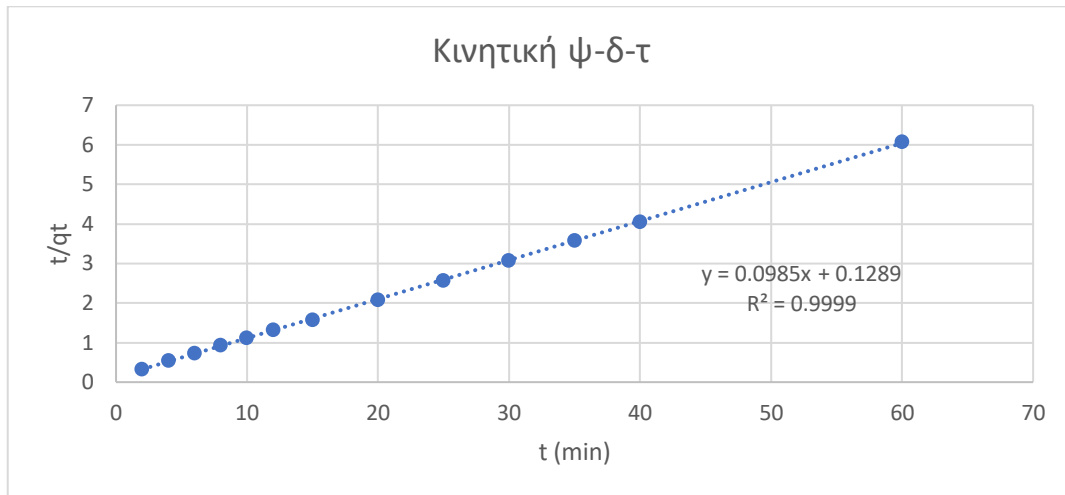


Διάγραμμα 4.xvii Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ - π - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 30KH perm

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.1259 \Rightarrow k_1 = 0.1259 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9433$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο ψ - π - τ .



Διάγραμμα 4.xviii Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 30KH perm

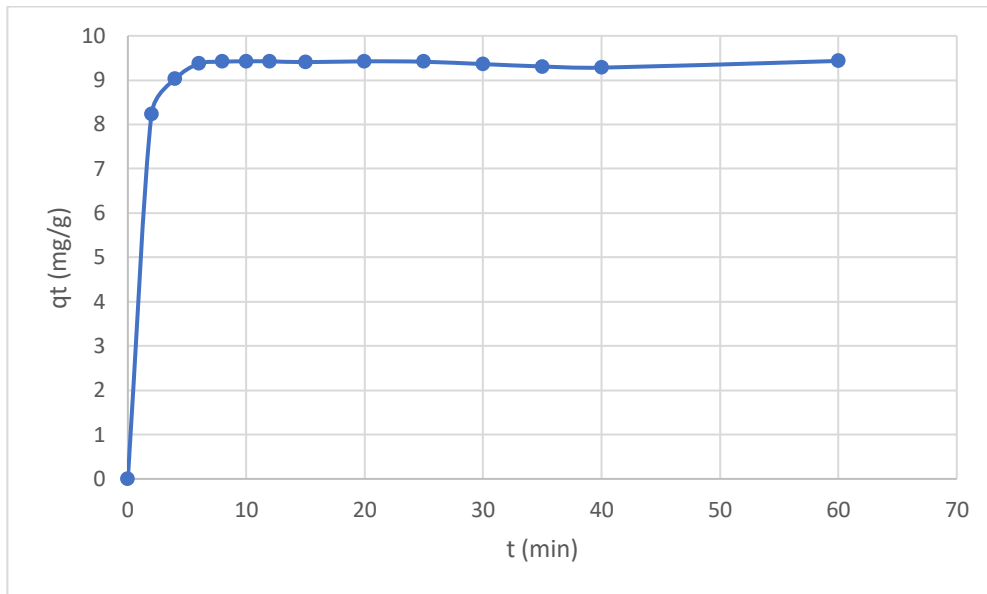
Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

$$\frac{1}{q_2} = 0.0985 \Rightarrow q_2 = 10.152 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.1289 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.1289 \cdot 10.152^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{13.29} \Rightarrow k_2 = 0.075 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

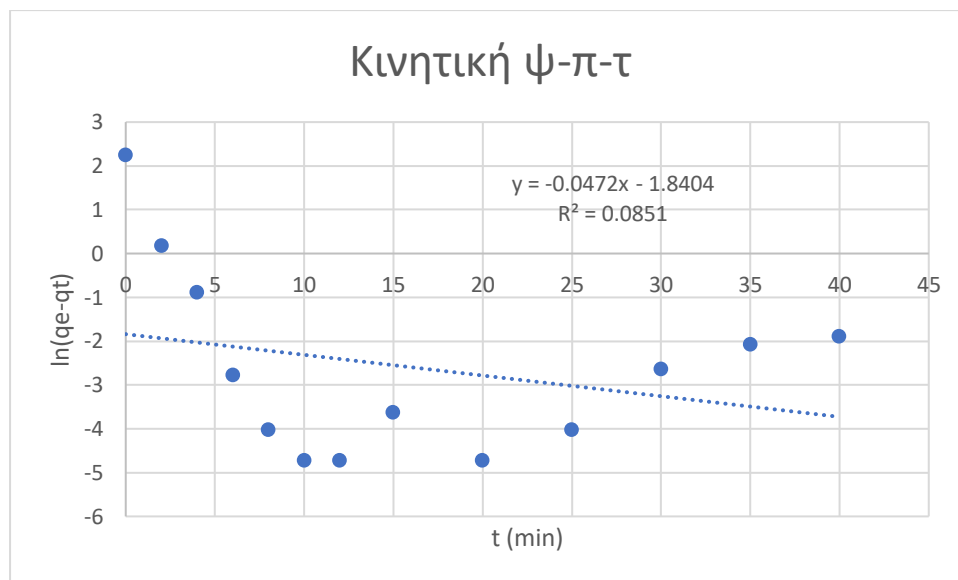
Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9999$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται εξαιρετικά στο ψ - δ - τ .

4.2.1.3 Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών από τη ρητίνη στο 10KH perm



Διάγραμμα 4.xix Συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη συναρτήσει του χρόνου για το 10KH perm

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t . Οι τιμή της παραμέτρου k_1 υπολογίστηκε από την κλίση της προκύπτουσας ευθείας.

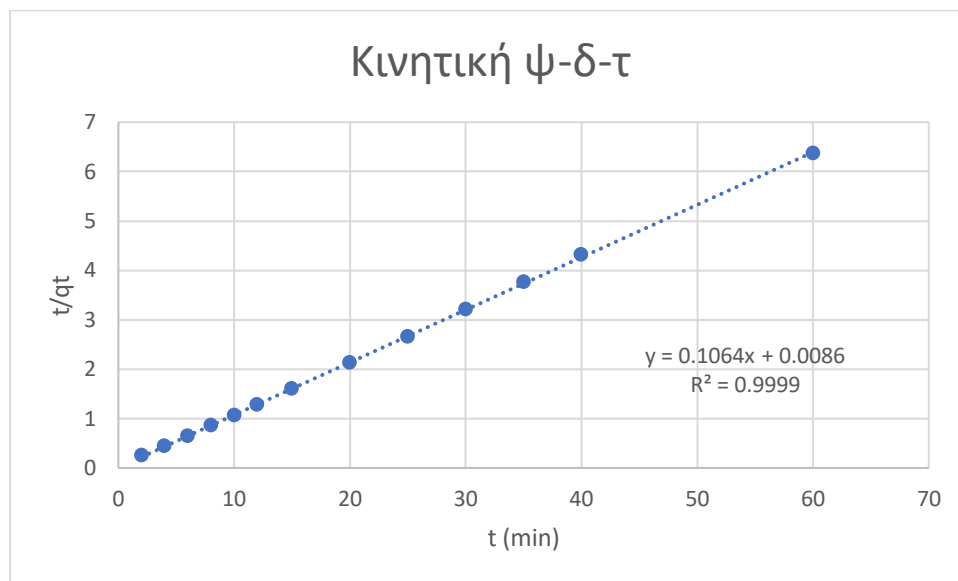


Διάγραμμα 4.xx Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 10KH perm

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.0472 \Rightarrow k_1 = 0.0472 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.0851$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο ψ - π - τ .



Διάγραμμα 4.κχι Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 10KH perm

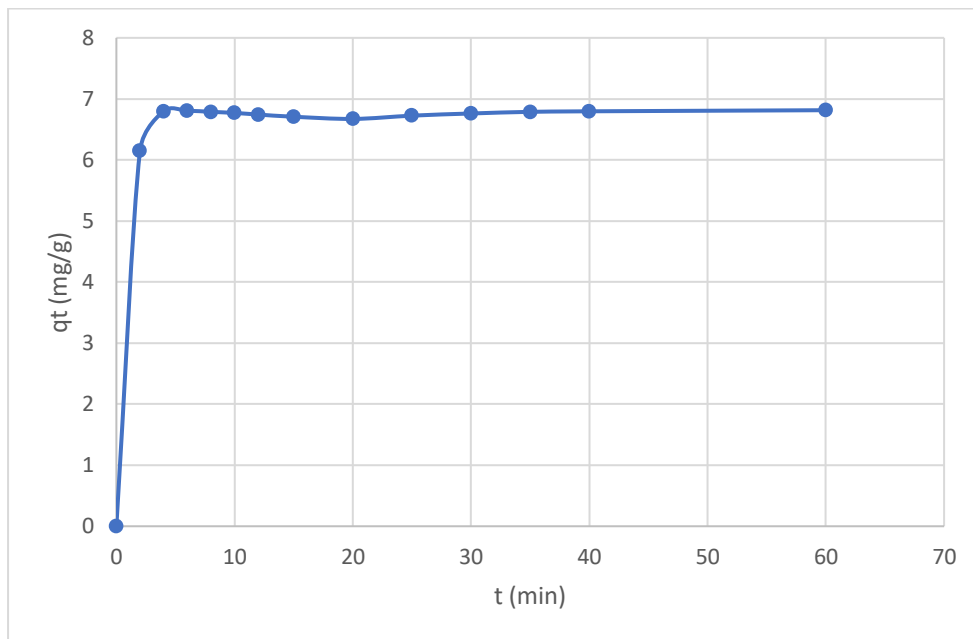
Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

$$\frac{1}{q_2} = 0.1064 \Rightarrow q_2 = 9.4 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.0086 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.0086 \cdot 9.4^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{0.76} \Rightarrow k_2 = 1.316 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

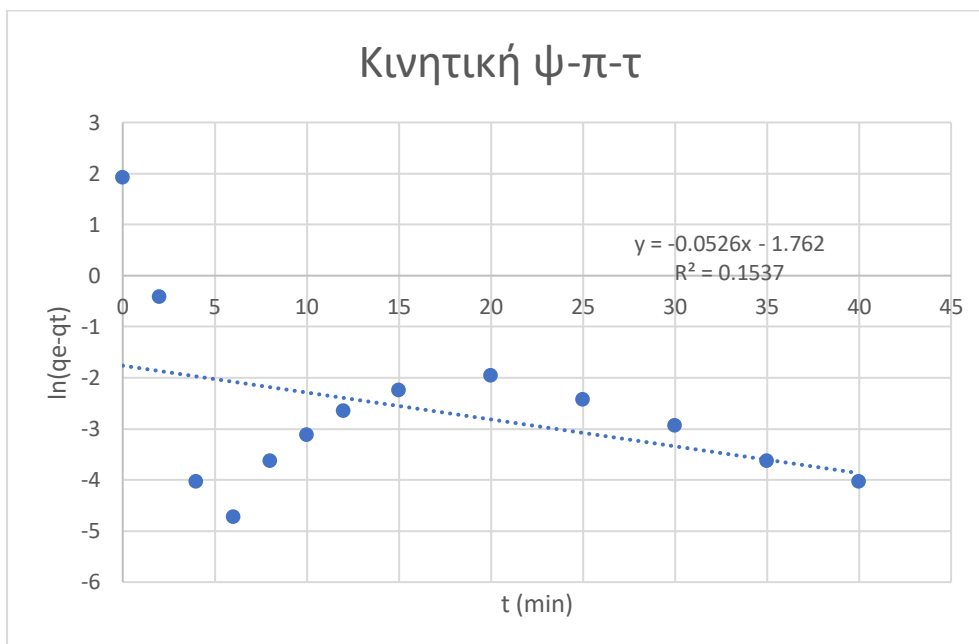
Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9999$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται εξαιρετικά στο ψ - δ - τ .

4.2.1.4 Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών από τη ρητίνη στο 5KH perm



Διάγραμμα 4.xxii Συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη συναρτήσει του χρόνου για το 5KH perm

Η μελέτη της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t . Οι τιμή της παραμέτρου k_1 υπολογίστηκε από την κλίση της προκύπτουσας ευθείας.

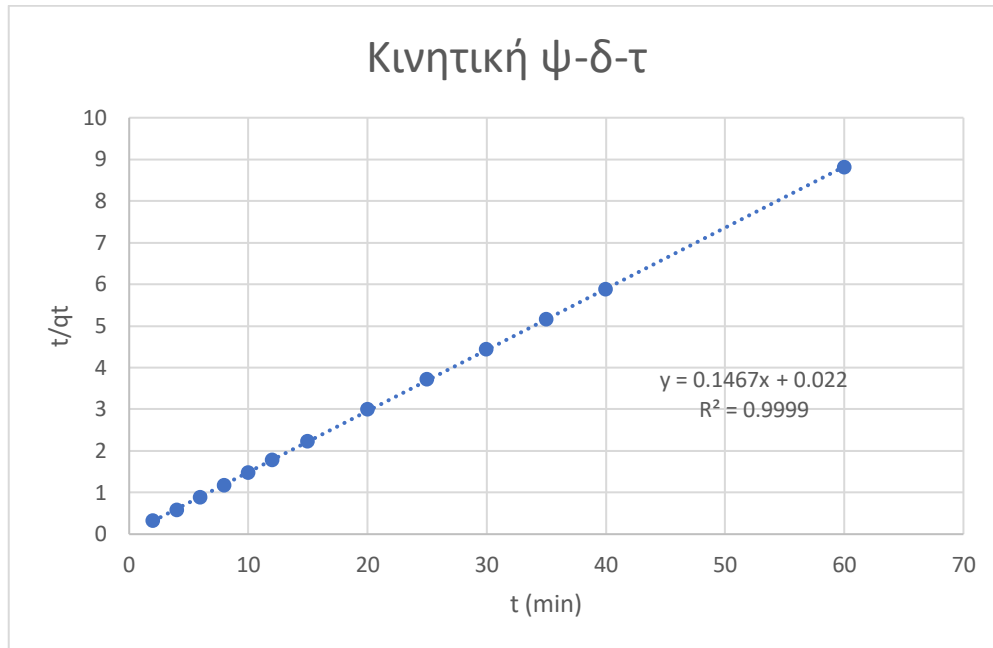


Διάγραμμα 4.xxiii Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 5KH perm

Από τα δεδομένα του της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_1 ως εξής:

$$-k_1 = -0.0526 \Rightarrow k_1 = 0.0526 \frac{1}{\text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.1537$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στο ψ - π - τ .



Διάγραμμα 4.xxiv Γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ - δ - τ στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του 5KH perm

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζεται η k_2 και η q_2 ως εξής:

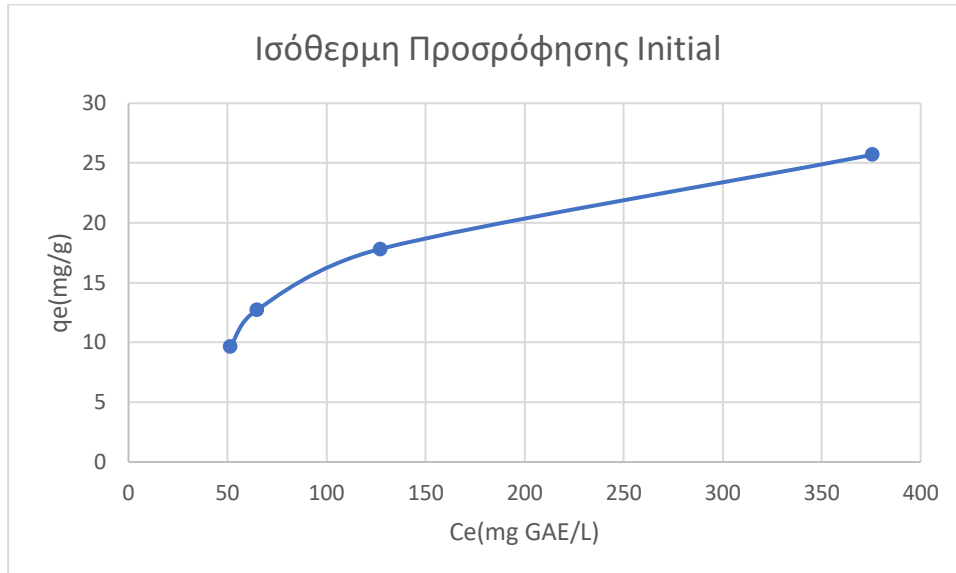
$$\frac{1}{q_2} = 0.1467 \Rightarrow q_2 = 6.816 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2} = 0.022 \Rightarrow \frac{1}{k_2} = 0.022 \cdot 6.816^2 \Rightarrow k_2 = \frac{1}{1.022} \Rightarrow k_2 = 0.978 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

Ο συντελεστής προσαρμοστικότητας της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0.9999$ συνεπώς η κινητική της προσρόφησης προσαρμόζεται εξαιρετικά στο ψ - δ - τ .

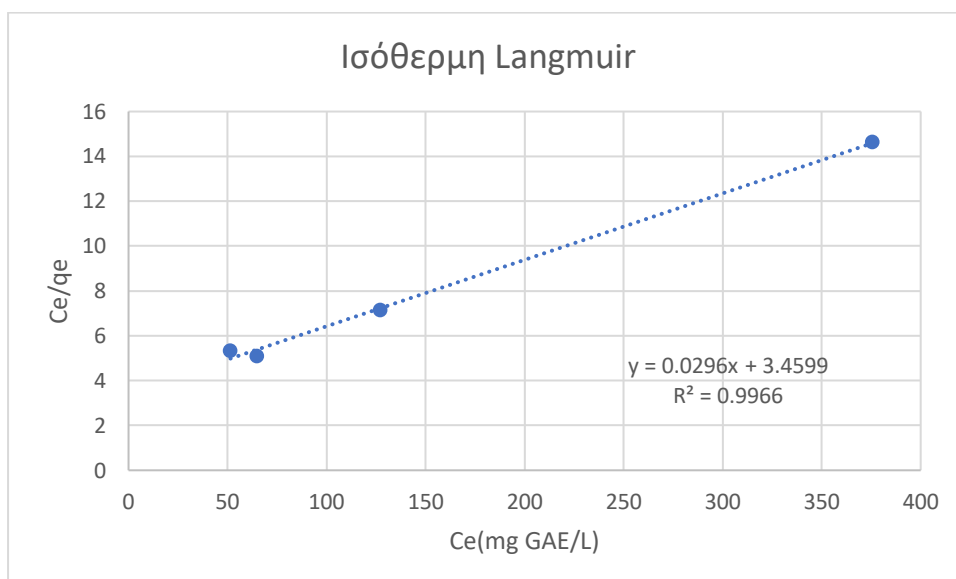
4.2.2 Ισόθερμες Προσρόφησης Ρητινών

4.2.2.1 Ισόθερμη Προσρόφησης Initial με τη ρητίνη MN202



Διάγραμμα 4.κxv Ισόθερμη προσρόφησης Initial με τη ρητίνη MN202

Παρατηρείται πως η ισόθερμη του διαλύματος Initial είναι του τύπου L. Στη συγκεκριμένη διεργασία προσρόφησης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μειώνεται η δυνατότητα προσρόφησης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις στην επιφάνεια της ρητίνης μειώνονται όσο αυτή πληρώνεται.



Διάγραμμα 4.κxvi Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir του διαλύματος Initial με τη ρητίνη MN202

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει $R^2=0.996$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

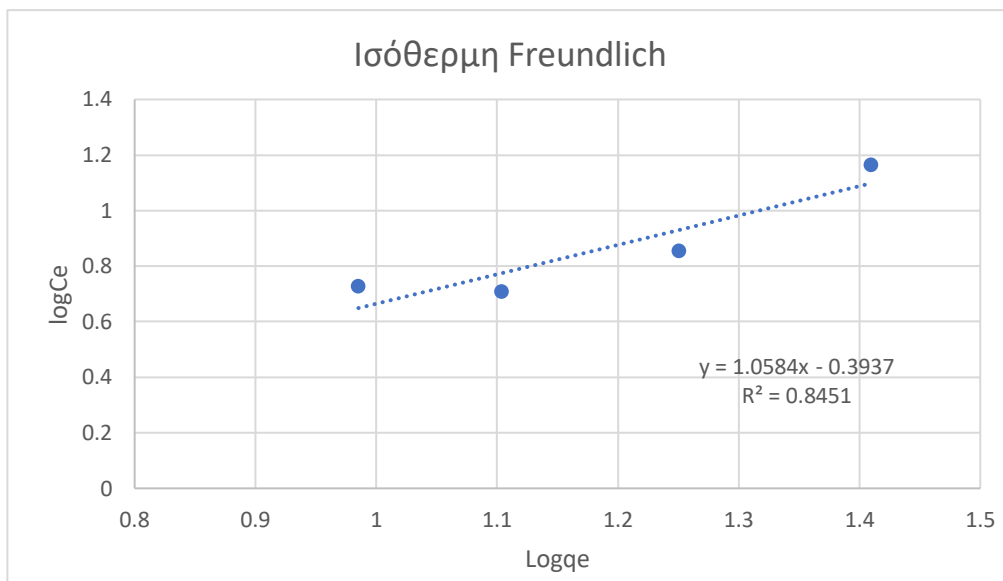
$$\frac{1}{q_m} = 0.0296 \Rightarrow q_m = 38.78 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 3.4599 \Rightarrow K_L = \frac{1}{38.78 \cdot 3.4599} \Rightarrow K_L = 0.0075 \text{ L/mg}$$

Συνεπώς υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} = \frac{1}{1 + 0.0075 \cdot 1139.108} \Rightarrow R_L = 0.105$$

Επομένως εφόσον $0 < R_L < 1$ ο τύπος της ισόθερμού είναι ευνοϊκός.



Διάγραμμα 4.κxvii Γραμμική μορφή Ισόθερμης Freundlich του διαλύματος Initial με τη ρητίνη MN202

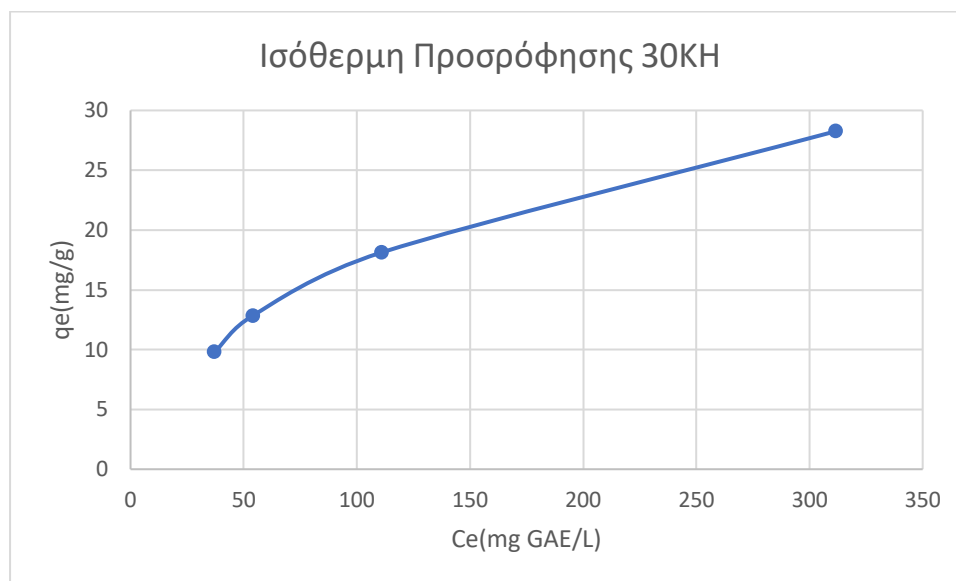
Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει $R^2=0.845$ συνεπώς δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 1.0584 \Rightarrow n = 0.945$$

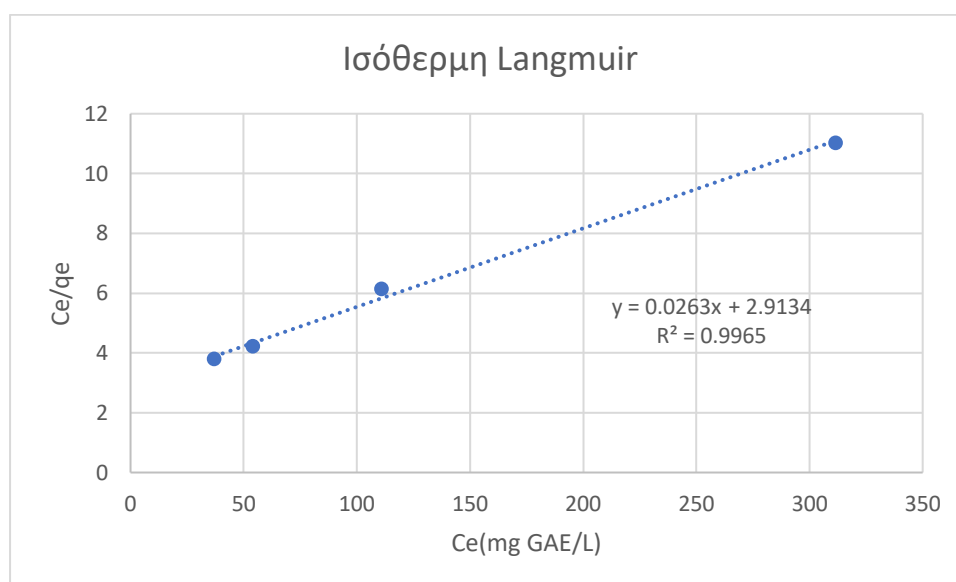
$$\log(K_F) = -0.3937 \Rightarrow K_F = 0.4 \text{ mg}^{0.055} \cdot \text{L}^{1.0584} / \text{g}$$

4.2.2.2 Ισόθερμη Προσρόφησης 30KH Perm με τη ρητίνη MN202



Διάγραμμα 4.xxviii Ισόθερμη προσρόφησης 30KH Perm με τη ρητίνη MN202

Παρατηρείται πως η ισόθερμη του διαλύματος 30KH Perm είναι του τύπου L. Στη συγκεκριμένη διεργασία προσρόφησης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μειώνεται η δυνατότητα προσρόφησης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις στην επιφάνεια της ρητίνης μειώνονται όσο αυτή πληρώνεται.



Διάγραμμα 4.xxix Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir του διαλύματος 30KH Perm με τη ρητίνη MN202

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει $R^2=0.996$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

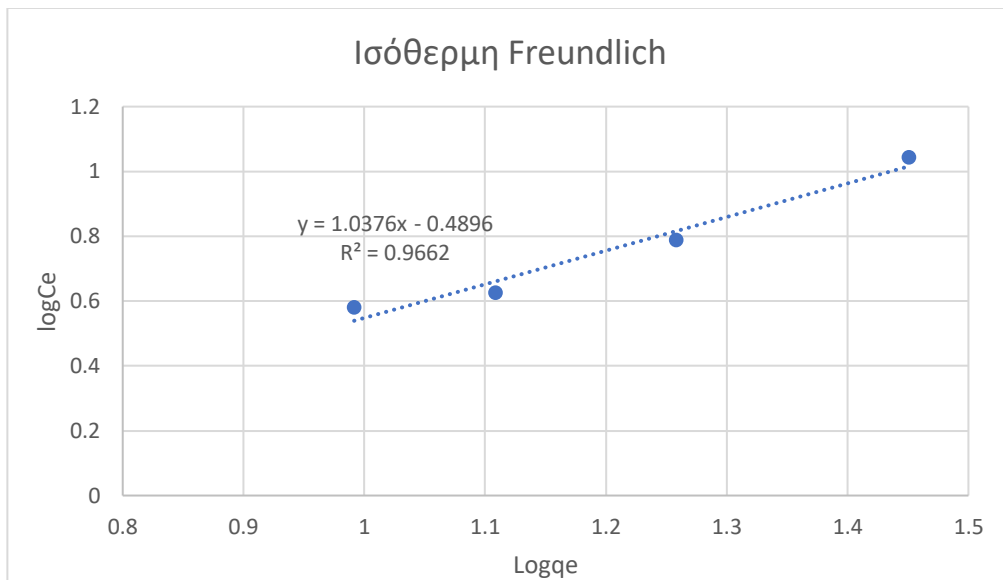
$$\frac{1}{q_m} = 0.0263 \Rightarrow q_m = 38.02 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 2.9134 \Rightarrow K_L = \frac{1}{38.02 \cdot 2.9134} \Rightarrow K_L = 0.0090 \text{ L/mg}$$

Συνεπώς υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} = \frac{1}{1 + 0.0090 \cdot 1017.9592} \Rightarrow R_L = 0.098$$

Επομένως εφόσον $0 < R_L < 1$ ο τύπος της ισόθερμού είναι ευνοϊκός.



Διάγραμμα 4.κκκ Γραμμική μορφή Ισόθερμης Freundlich του διαλύματος 30ΚΗ Perm με τη ρητίνη MN202

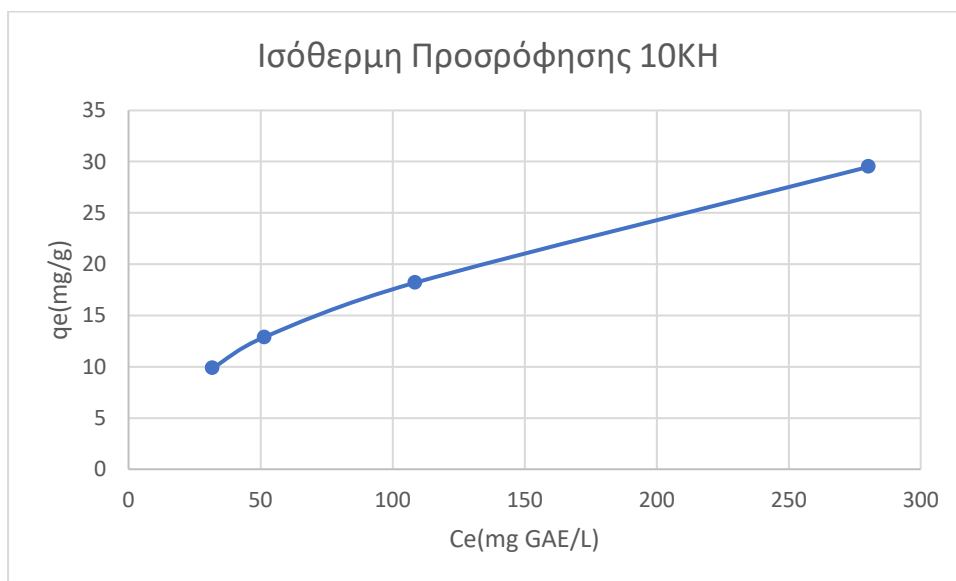
Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει $R^2=0.966$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 1.0376 \Rightarrow n = 0.964$$

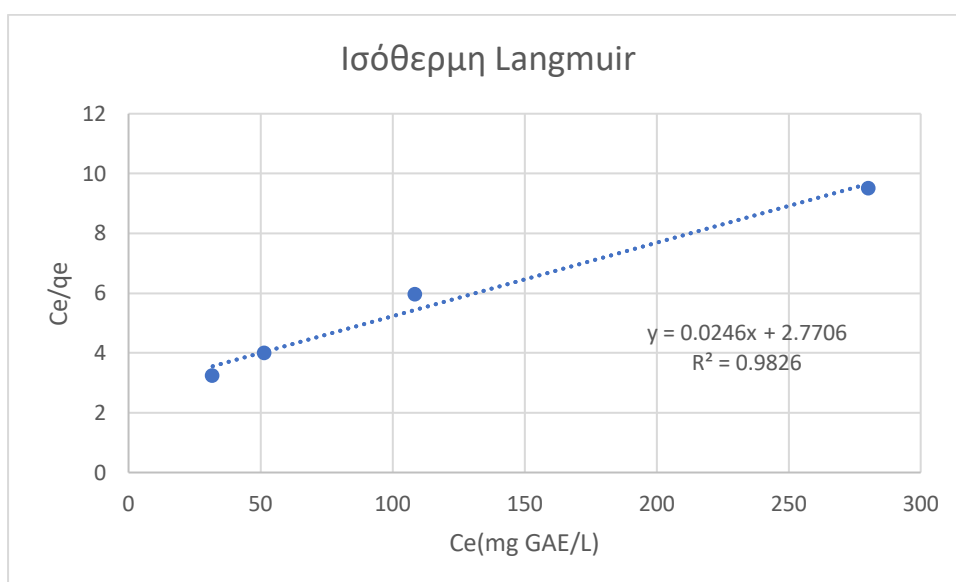
$$\log(K_F) = -0.4896 \Rightarrow K_F = 0.324 \text{ mg}^{0.036} \cdot \text{L}^{1.0376} / \text{g}$$

4.2.2.3 Ισόθερμη Προσρόφησης 10KH Perm με τη ρητίνη MN202



Διάγραμμα 4.xxxi Ισόθερμη προσρόφησης 10KH Perm με τη ρητίνη MN202

Παρατηρείται πως η ισόθερμη του διαλύματος 10KH Perm είναι του τύπου L. Στη συγκεκριμένη διεργασία προσρόφησης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μειώνεται η δυνατότητα προσρόφησης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις στην επιφάνεια της ρητίνης μειώνονται όσο αυτή πληρώνεται.



Διάγραμμα 4.xxxii Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir του διαλύματος 10KH Perm με τη ρητίνη MN202

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει $R^2=0.982$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

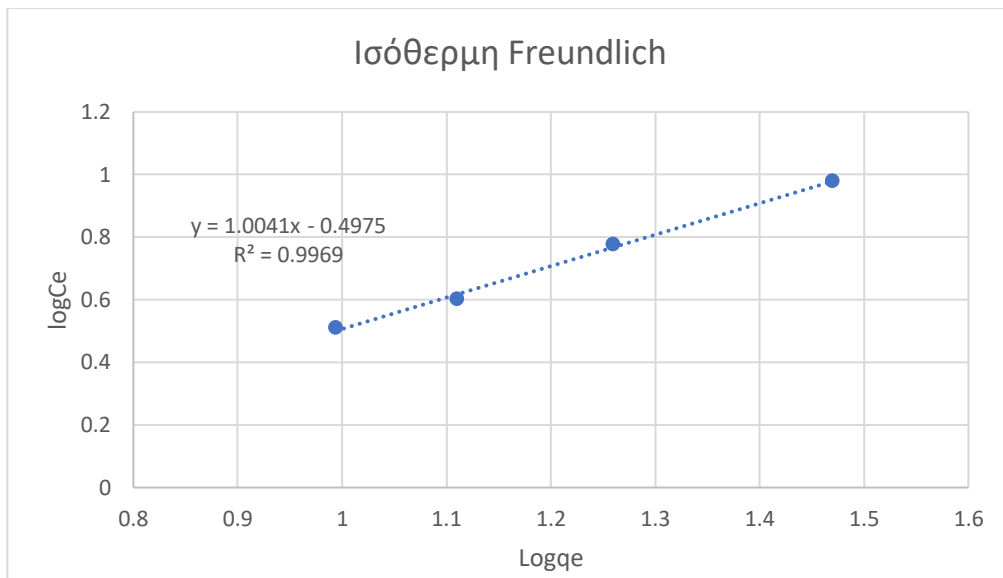
$$\frac{1}{q_m} = 0.0246 \Rightarrow q_m = 40.65 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 2.7706 \Rightarrow K_L = \frac{1}{40.65 \cdot 2.7706} \Rightarrow K_L = 0.0089 \text{ L/mg}$$

Συνεπώς υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} = \frac{1}{1 + 0.0089 \cdot 975.2} \Rightarrow R_L = 0.103$$

Επομένως εφόσον $0 < R_L < 1$ ο τύπος της ισόθερμού είναι ευνοϊκός.



Διάγραμμα 4.κκxiii Γραμμική μορφή Ισόθερμης Freundlich του διαλύματος 10KH Perm με τη ρητίνη MN202

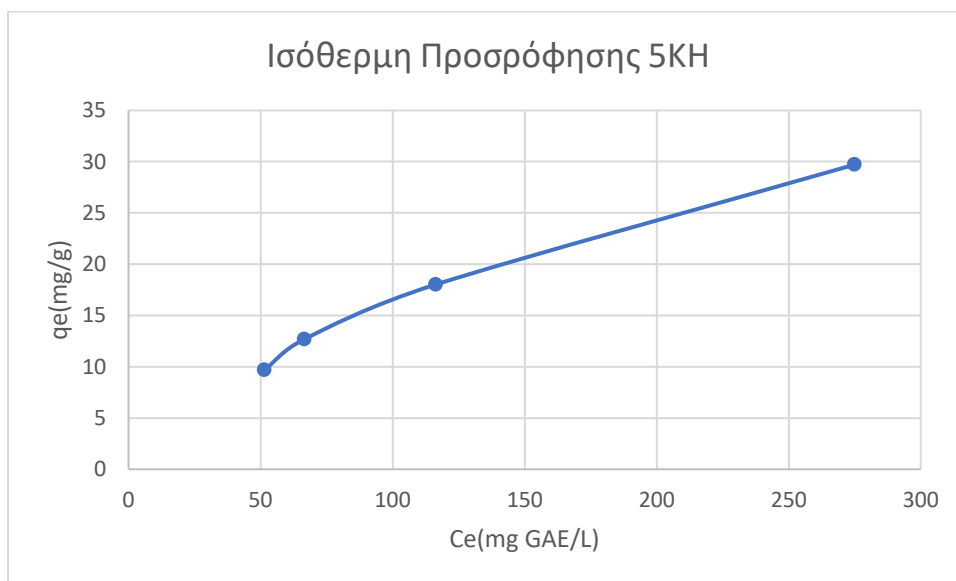
Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει $R^2=0.966$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 1.0041 \Rightarrow n = 0.996$$

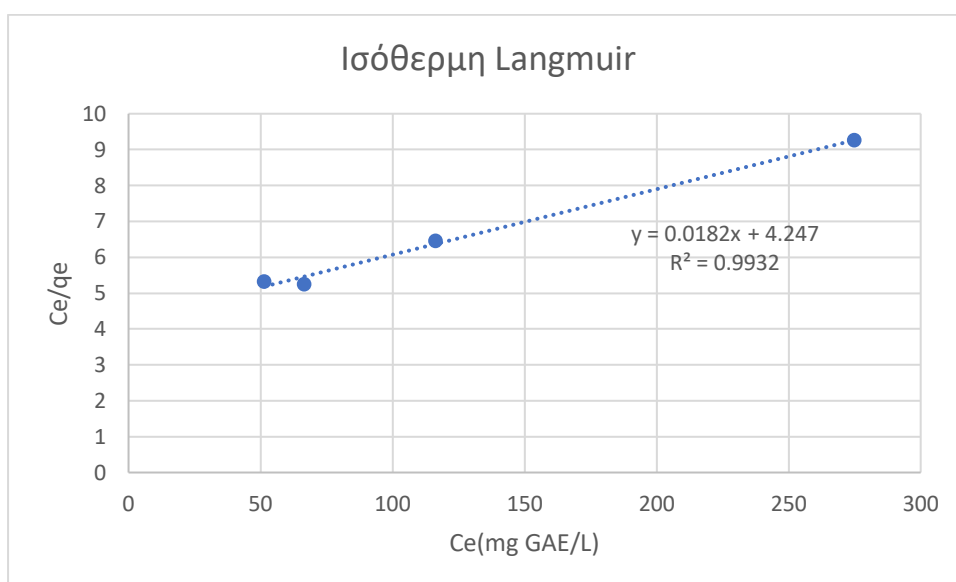
$$\log(K_F) = -0.4975 \Rightarrow K_F = 0.318 \text{ mg}^{0.004} \cdot \text{L}^{1.0041} / \text{g}$$

4.2.2.4 Ισόθερμη Προσρόφησης 5KH Perm με τη ρητίνη MN202



Διάγραμμα 4.xxvii Ισόθερμη προσρόφησης 5KH Perm με τη ρητίνη MN202

Παρατηρείται πως η ισόθερμη του διαλύματος 5KH Perm είναι του τύπου L. Στη συγκεκριμένη διεργασία προσρόφησης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μειώνεται η δυνατότητα προσρόφησης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις στην επιφάνεια της ρητίνης μειώνονται όσο αυτή πληρώνεται.



Διάγραμμα 4.xxviii Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir του διαλύματος 5KH Perm με τη ρητίνη MN202

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει $R^2=0.993$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

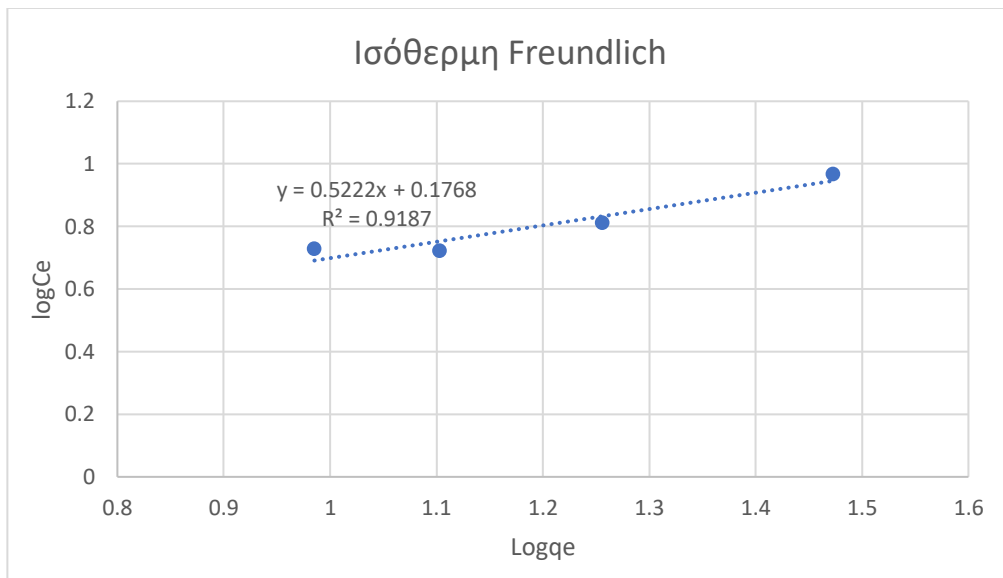
$$\frac{1}{q_m} = 0.0182 \Rightarrow q_m = 54.95 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 4.247 \Rightarrow K_L = \frac{1}{54.95 \cdot 4.247} \Rightarrow K_L = 0.0043 \text{ L/mg}$$

Συνεπώς υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} = \frac{1}{1 + 0.043 \cdot 764.972} \Rightarrow R_L = 0.0295$$

Επομένως εφόσον $0 < R_L < 1$ ο τύπος της ισόθερμού είναι ευνοϊκός.



Διάγραμμα 4.κxvvi Γραμμική μορφή Ισόθερμης Freundlich του διαλύματος 5KH Perm με τη ρητίνη MN202

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει $R^2=0.9187$ συνεπώς προσαρμόζεται ικανοποιητικά.

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = 0.5222 \Rightarrow n = 1.914$$

$$\log(K_F) = 0.1768 \Rightarrow K_F = 1.50 \text{ mg}^{-0.914} \cdot \text{L}^{0.5222} / \text{g}$$

4.3 Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών

Για την επεξεργασία της διεργασίας της εκρόφησης θα εξαχθεί το ποσοστό των φαινολικών ενώσεων το οποίο ανακτήθηκε καθώς και η απόδοση της διεργασίας τόσο με την προσθήκη του θειικού οξέος όσο και χωρίς.

Initial

- Απόδοση διεργασίας χωρίς προσθήκη θειικού οξέος: 24,5%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 1% θειικού οξέος: 44,2%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 2% θειικού οξέος: 45,1%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων χωρίς προσθήκη θειικού οξέος:23,4%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 1% θειικού οξέος:42,1%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 2% θειικού οξέος:43,0%

30KH Perm

- Απόδοση διεργασίας χωρίς προσθήκη θειικού οξέος: 22,1%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 1% θειικού οξέος: 42,2%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 2% θειικού οξέος: 43,0%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων χωρίς προσθήκη θειικού οξέος:21,1%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 1% θειικού οξέος:40,1%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 2% θειικού οξέος:41,0%

10KH Perm

- Απόδοση διεργασίας χωρίς προσθήκη θειικού οξέος: 17,0%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 1% θειικού οξέος: 37,0%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 2% θειικού οξέος: 38,8%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων χωρίς προσθήκη θειικού οξέος:16,4%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 1% θειικού οξέος:34,9%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 2% θειικού οξέος:36,6%

5KH Perm

- Απόδοση διεργασίας χωρίς προσθήκη θειικού οξέος: 21,1%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 1% θειικού οξέος: 42,0%
- Απόδοση διεργασίας με προσθήκη 2% θειικού οξέος: 42,4%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων χωρίς προσθήκη θειικού οξέος:18,8%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 1% θειικού οξέος:39,6%
- Ανάκτηση Φαινολικών ενώσεων με προσθήκη 2% θειικού οξέος:40,0%

4.4 Μέτρηση Αναγωγικών Σακχάρων

4.4.1 Ποσοστά απομάκρυνσης αναγωγικών σακχάρων μέσω της υπερδιήθησης

Κατά τη διενέργεια της διεργασίας της υπερδιήθησης απομακρύνονται από το διάλυμα μέρος των αναγωγικών σακχάρων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω της υπερδιήθησης παρουσιάζονται παρακάτω.

- Κατά την υπερδιήθηση του αρχικού διαλύματος με τη χρήση της μεμβράνης 30KH απομακρύνεται το 46% των αναγωγικών σακχάρων.
- Κατά την υπερδιήθηση του διηθήματος (perm) 30KH με τη χρήση της μεμβράνης 10KH απομακρύνεται το 38% των αναγωγικών σακχάρων.
- Κατά την υπερδιήθηση του διηθήματος (perm) 10KH με τη χρήση της μεμβράνης 5KH απομακρύνεται το 46% των αναγωγικών σακχάρων.
- Συνολικά με τις τρεις διαδοχικές υπερδιηθήσεις επιτυγχάνεται συνολική απομάκρυνση των αναγωγικών σακχάρων κατά 82%.

4.4.2 Ποσοστά προσρόφησης αναγωγικών σακχάρων από τη ρητίνη

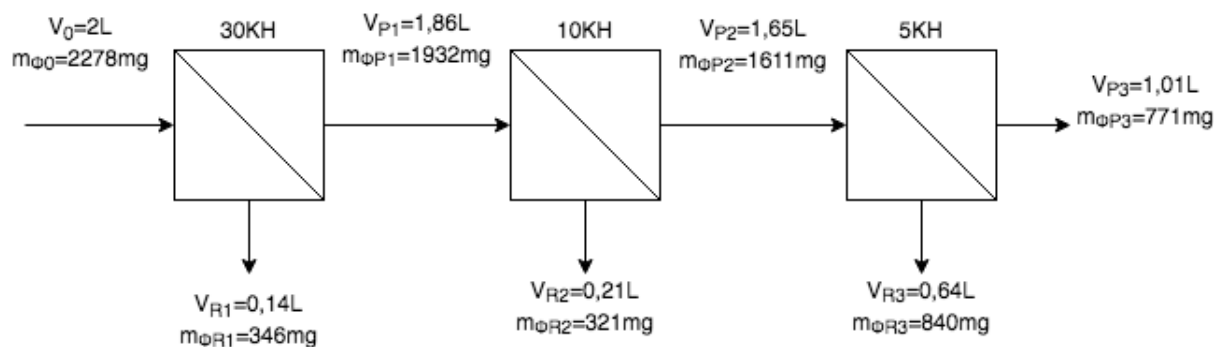
Κατά τις διεργασίες προσρόφησης των φαινολικών συστατικών οι μετρήσεις των αναγωγικών σακχάρων δείχνουν πως προσροφούνται και αυτά από τη ρητίνη σε μεγάλο ποσοστό. Συγκεκριμένα:

- Κατά τη διεργασία προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) προσροφάται το 77% των αναγωγικών σακχάρων.
- Κατά τη διεργασία προσρόφησης του διηθήματος (perm) 30KH προσροφάται το 95% των αναγωγικών σακχάρων.
- Κατά τη διεργασία προσρόφησης του διηθήματος (perm) 10KH προσροφάται το 90% των αναγωγικών σακχάρων.
- Κατά τη διεργασία προσρόφησης του διηθήματος (perm) 5KH προσροφάται το 80% των αναγωγικών σακχάρων.

4.5 Ισοζύγια Διεργασιών

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα ισοζύγια των διεργασιών όπως αυτά προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις.

4.5.1 Ισοζύγιο Φαινολικών Ενώσεων Υπερδιήθησης



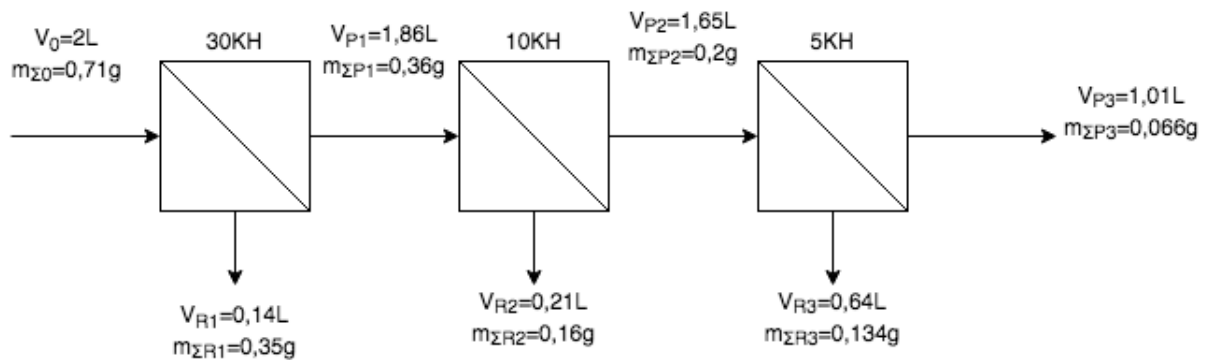
Όπου

Φ: Φαινολικές ενώσεις

P: Permeate (Πέρασμα)

R: Retentate (Συμπύκνωμα)

4.5.2 Ισοζύγιο Αναγωγικών Σακχάρων Υπερδιήθησης



Όπου

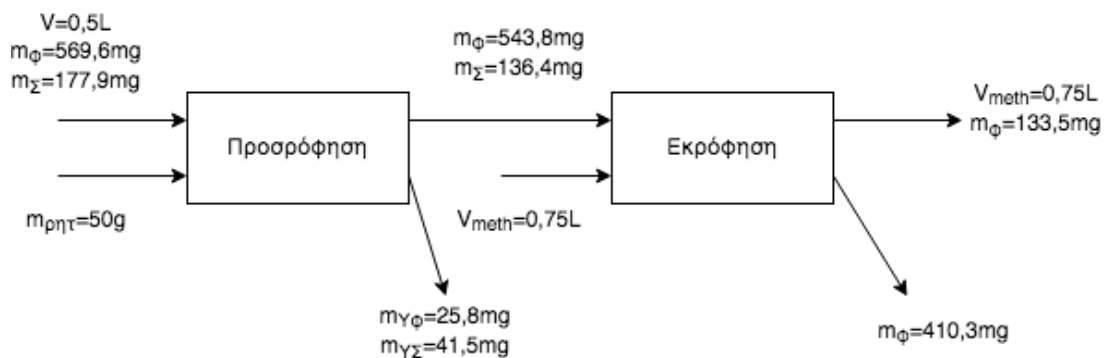
Σ : Αναγωγικά Σάκχαρα

P: Permeate (Πέρασμα)

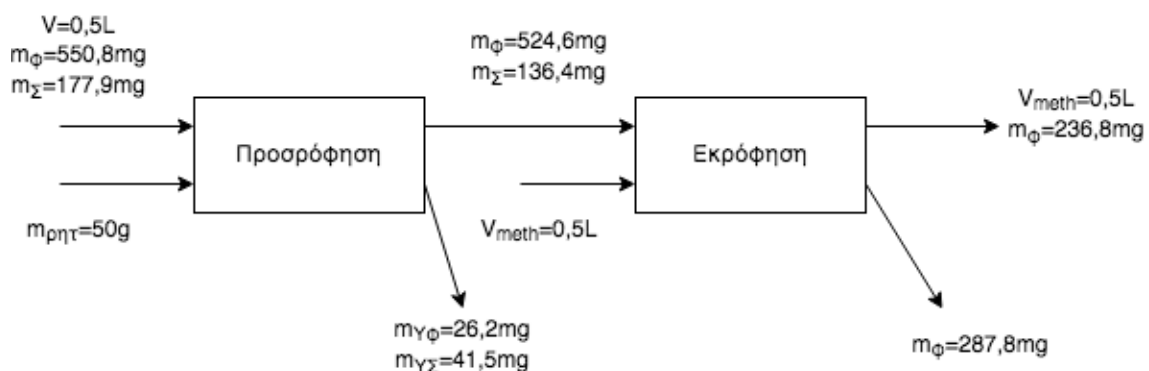
R: Retentate (Συμπύκνωμα)

4.5.3 Ισοζύγια διεργασιών Initial

Ισοζύγιο διεργασιών Initial χωρίς προσθήκη θεικού οξέος στην εκρόφιση:

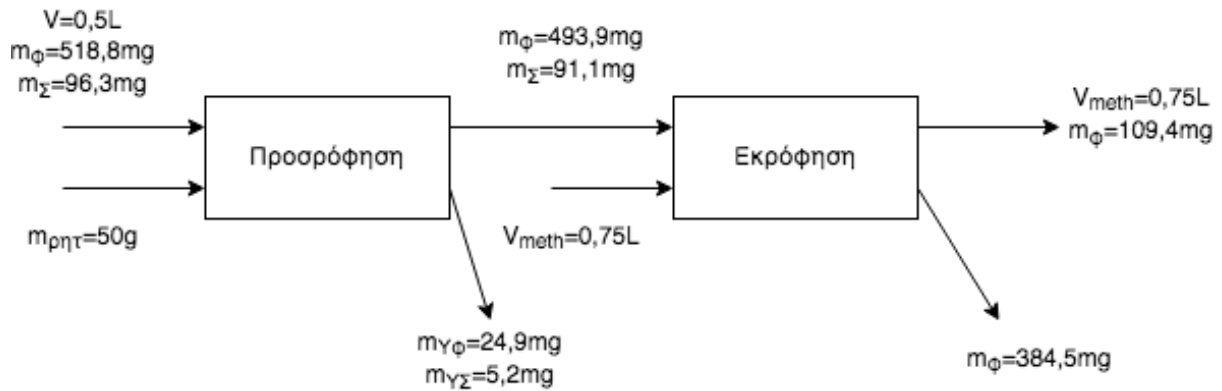


Ισοζύγιο διεργασιών Initial με προσθήκη 2% θεικού οξέος στην εκρόφιση:

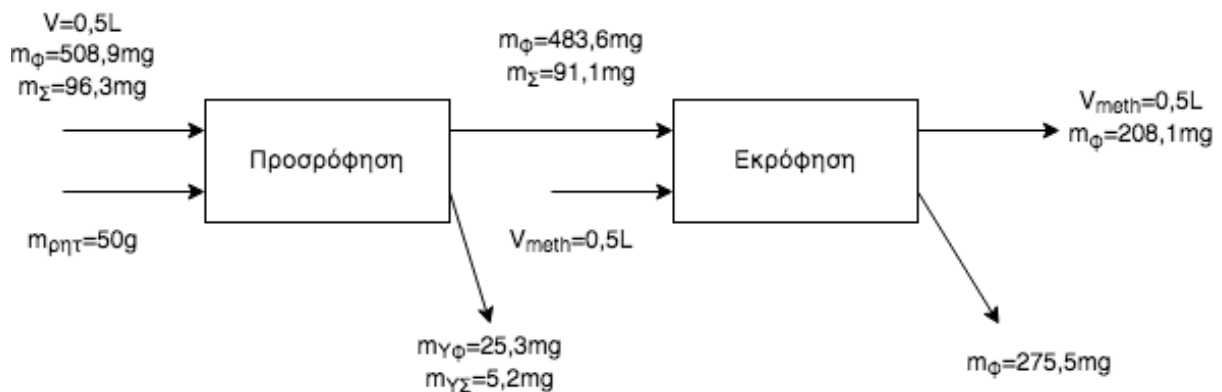


4.5.4 Ισοζύγια διεργασιών 30KH Perm

Ισοζύγιο διεργασιών 30KH Perm χωρίς προσθήκη θεικού οξέος στην εκρόφιση:

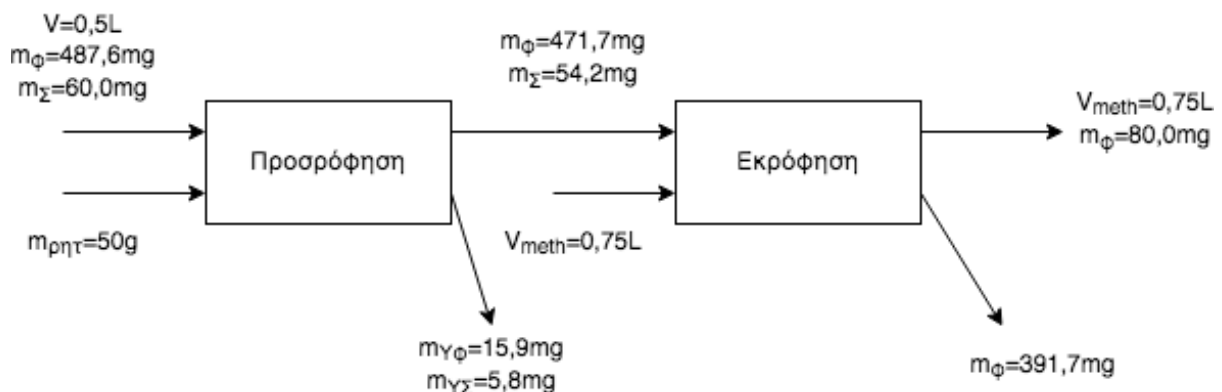


Ισοζύγιο διεργασιών 30KH Perm με προσθήκη 2% θεικού οξέος στην εκρόφιση:

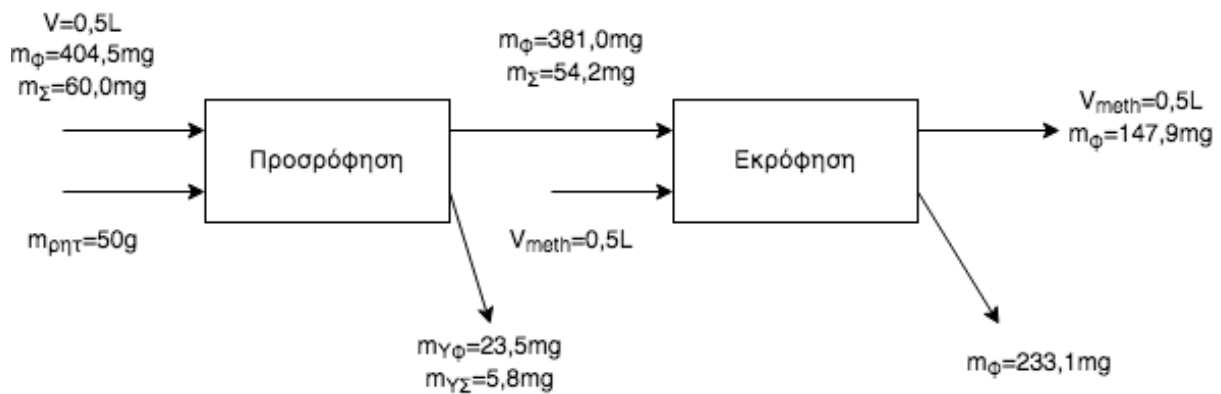


4.5.5 Ισοζύγια διεργασιών 10KH Perm

Ισοζύγιο διεργασιών 10KH Perm χωρίς προσθήκη θεικού οξέος στην εκρόφιση:

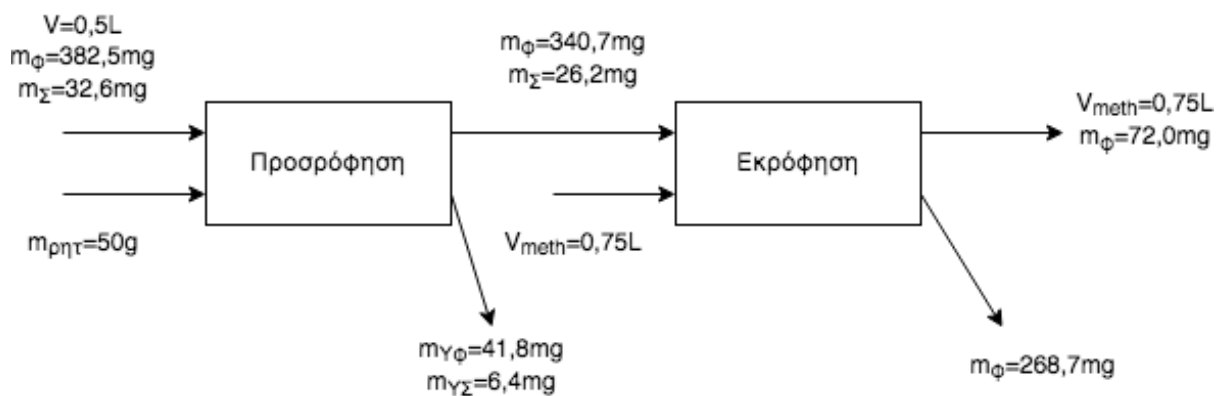


Ισοζύγιο διεργασιών 10KH Perm με προσθήκη 2% θεικού οξέος στην εκρόφιση:

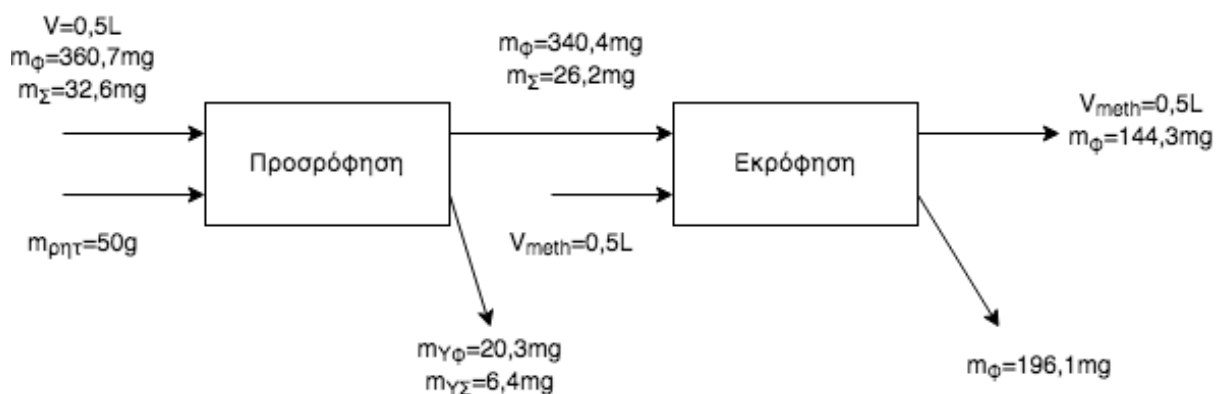


4.5.6 Ισοζύγια διεργασιών 5KH Perm

Ισοζύγιο διεργασιών 5KH Perm χωρίς προσθήκη θεικού οξέος στην εκρόφιση:



Ισοζύγιο διεργασιών 5KH Perm με προσθήκη 2% θεικού οξέος στην εκρόφιση:



5 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η δυνατότητα διαχωρισμού και απομόνωσης των φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων με φυσικοχημικές μεθόδους. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκε ένα υδατικό διάλυμα πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις και εξετάστηκε η δυνατότητα απομόνωσης των φαινολικών ενώσεων από αυτό με ένα συνδυασμό μεμβρανών υπερδιήθησης και ρητινών προσρόφησης.

Μελετήθηκαν ενδελεχώς οι διεργασίες διαχωρισμού μέσω της χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης τόσο μέσω της μελέτης της διεργασίας της όσο και μέσω της μελέτης της στατικής προσρόφησης. Μελετήθηκε η κινητική της στατικής προσρόφησης αλλά και οι μηχανισμοί και οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ του υδατικού διαλύματος και των μεμβρανών οξικής κυτταρίνης μέσω των ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Διαπιστώθηκε πως η στατική προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης ακολουθεί κινητική ψεύδο-δεύτερης τάξης και υπολογίστηκαν οι κινητικοί παράγοντες αυτής.

Έν συνεχεία κάθε κλάσμα του υδατικού διαλύματος το οποίο προέκυψε από τις υπερδιηθήσεις, συμπεριλαμβανομένου και του αρχικού διαλύματος, υποβλήθηκε σε διεργασίες προσρόφησης με τη χρήση ρητίνης. Μελετήθηκε η διεργασία της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη καθώς και η κινητική που αυτή ακολουθεί. Διαπιστώθηκε πως η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη MN202 ακολουθεί κινητική ψεύδο-δεύτερης τάξης και υπολογίστηκαν οι κινητικοί παράγοντες αυτής. Ακόμα υπολογίστηκαν οι ισόθερμοι προσρόφησης Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη. Η ρητίνη MN202 έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει πάνω από το 95% των φαινολικών ενώσεων που εμπεριέχονται στο υδατικό διάλυμα με αποτέλεσμα την αποτοξικοποίησή του.

Κατόπιν μελετήθηκε η εκρόφηση των φαινολικών συστατικών από την ρητίνη με τη χρήση μεθανόλης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για ρητίνη με προέλευση κάθε ένα από τα υδατικά διαλύματα που προέκυψαν από την υπερδιήθηση, συμπεριλαμβανομένου και του αρχικού διαλύματος. Λόγω της μικρής απόδοσης της διεργασίας επιχειρήθηκε η βελτιστοποίησή της μέσω της οξίνισης της μεθανόλης με τη χρήση θεικού οξέος. Διαπιστώθηκε ο διπλασιασμός της απόδοσης της διεργασίας της εκρόφησης για κάθε ρητίνη διαφορετικής προέλευσης.

Επιπλέον μετρήθηκαν τα αναγωγικά σάκχαρα σε κάθε στάδιο των διεργασιών και διαπιστώθηκε η απομάκρυνση των αναγωγικών σακχάρων μέσω της υπερδιήθησης σε ποσοστό που φτάνει το 82%. Τέλος επιχειρήθηκε η απομόνωση συμπυκνώματος φαινολικών ενώσεων μέσω της εξάτμισής της μεθανόλης στο rotary evaporator.

Συνολικά από 150 g αποβλήτου επιτεύχθηκε η απομόνωση 130 mg φαινολικών ενώσεων παρά τη μικρή απόδοση της διεργασίας της εκρόφησης (<50%) γεγονός που είναι πολύ μεγάλης σημασίας καθώς ο κασίγαρος είναι ένα τοξικό απόβλητο πολύ μικρού κόστους και η διαχείρισή του είναι επιβεβλημένη ενώ οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν ένα προϊόν προστιθέμενης αξίας με αρκετά μεγάλη τιμή στην αγορά. Η ρητίνη προσρόφησης μπορεί να αναγεννηθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί, όπως και η μεθανόλη που χρησιμοποιείται για την εκρόφηση των φαινολικών ενώσεων. Συνεπώς το περιθώριο κέρδους από τη συγκεκριμένη, αναγκαστική λόγω της τοξικότητάς του, διαχείριση του αποβλήτου των ελαιοτριβείων είναι αρκετά μεγάλο και μπορεί να αυξηθεί με τη περαιτέρω βελτιστοποίηση της διεργασίας της εκρόφησης.

Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να πωληθούν σε διάφορες βιομηχανίες καθώς ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς κλάδους όπως είναι η ιατρική και τα τρόφιμα.

6 Βιβλιογραφία

- [1] P. Paraskeva and E. Diamadopoulou, “Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review,” *J. of Chemical Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 9, pp. 1475–1485, 2006.
- [2] N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, and A. Ozer, “A review of waste management options in olive oil production,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 209–247, 2004.
- [3] A. Fernández-Hernández, A. Roig, N. Serramiá, C. G. O. Civantos, and M. A. Sánchez-Monedero, “Application of compost of two-phase olive mill waste on olive grove: Effects on soil, olive fruit and olive oil quality,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 7, pp. 1139–1147, 2014.
- [4] Χ. Κυριακόπουλος, “Πανεπιστημιο Πατρων Τμημα Βιολογιασ - Τομεασ Βιολογιασ Φυτων Η Αποδόμηση Των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων Μετά Από Εφαρμογή Τους Στο Έδαφος Πανεπιστημιο Πατρων Η Αποδόμηση Των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων Μετά Από Εφαρμογή Τους Στο Έδαφος,” 2005.
- [5] P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou, and V. Kasselouri-Rigopoulou, “Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products,” *Waste Manag.*, vol. 22, no. 7, pp. 803–812, 2002.
- [6] A. C. Caputo, F. Scacchia, and P. M. Pelagagge, “Disposal of by-products in olive oil industry: Waste-to-energy solutions,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 2, pp. 197–214, 2003.
- [7] F. Federici, “Wastewaters from the olive-oil extraction process : disposal or valorization ?,” *Pomol. Croat.*, vol. 12, pp. 15–27, 2006.
- [8] C. Russo, “A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW),” *J. Memb. Sci.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 239–246, 2007.
- [9] E. Garcia-Castello, A. Cassano, A. Criscuoli, C. Conidi, and E. Drioli, “Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system,” *Water Res.*, vol. 44, no. 13, pp. 3883–3892, 2010.
- [10] J. Ruano *et al.*, “Phenolic content of virgin olive oil improves ischemic reactive hyperemia in hypercholesterolemic patients,” *J. Am. Coll. Cardiol.*, vol. 46, no. 10, pp. 1864–1868, 2005.
- [11] E. Vierhuis, M. Servili, M. Baldioli, H. A. Schols, A. G. J. Voragen, and G. Montedoro, “Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 3, pp. 1218–1223, 2001.
- [12] M. P. Carrera-González, M. J. Ramírez-Expósito, M. D. Mayas, and J. M. Martínez-Martos, “Protective role of oleuropein and its metabolite hydroxytyrosol on cancer,” *Trends Food Sci.*

- Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 92–99, 2013.
- [13] E. Fuentes and I. Palomo, “Antiplatelet effects of natural bioactive compounds by multiple targets: Food and drug interactions,” *J. Funct. Foods*, vol. 6, no. 1, pp. 73–81, 2014.
- [14] M. V. Sepporta *et al.*, “Oleuropein inhibits tumour growth and metastases dissemination in ovariectomised nude mice with MCF-7 human breast tumour xenografts,” *J. Funct. Foods*, vol. 8, no. 1, pp. 269–273, 2014.
- [15] C. Giovannini *et al.*, “Tyrosol, the Major Olive Oil Biophenol, Protects Against Oxidized-LDL-Induced Injury in Caco-2 Cells,” *J. Nutr.*, vol. 129, no. 7, pp. 1269–1277, 1999.
- [16] N. Rahmanian, S. M. Jafari, and C. M. Galanakis, “Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 91, no. 1, pp. 1–18, 2014.
- [17] M. Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, and L. Mandi, “Low cost biosorbent ‘banana peel’ for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 117–125, 2009.
- [18] C. A. Santi, S. Cortes, L. P. D’Acqui, E. Sparvoli, and B. Pushparaj, “Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 6, pp. 1945–1951, 2008.
- [19] J. M. Ochando-Pulido and A. Martinez-Ferez, “On the Purification of Agro-Industrial Wastewater by Membrane Technologies: The Case of Olive Mill Effluents,” *Desalination*, 2017.
- [20] A. Ena, C. Pintucci, and P. Carozzi, “The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices,” *J. Biotechnol.*, vol. 157, no. 4, pp. 573–577, 2012.
- [21] D. P. Zagklis, A. I. Vavouraki, M. E. Kornaros, and C. A. Paraskeva, “Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 285, pp. 69–76, 2015.
- [22] T. Assem, “Προσρόφηση μη ιοντικών τασιενεργών σε μεμβράνες υπερδιήθησης,” 2011.
- [23] Δ. Γεωργαντας, “Ανάπτυξη φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση φωσφόρου από αστικά λύματα,” 2006.
- [24] Π. Δρίλλια, “ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΝΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ,” 2005.
- [25] Π. Σαμαράς, “Παραγωγή χαρακτηρισμοσ και προσροφητικη ικανοτητα ενεργων ανθρακων απο ελληνικο λιγνιτη,” 1994.
- [26] Μ. Βαγή, “Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλάσσιους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς,” 2007.

- [27] Ι. Κατσογιάννης, “Απομακρυνση αρσενικου απο υπογεια νερα με συνδυασμο διεργασιων,” 2002.
- [28] S. Goldberg and G. Sposito, “Chemical Model of Phosphate Adsorption By Soils - I. Reference Oxide Minerals,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 772–778, 1984.
- [29] K. M. SPARK, B. B. JOHNSON, and J. D. WELLS, “Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides,” *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 621–631, 1995.
- [30] K. Tzathas, E. Chrysagi, G. Lyberatos, A. Vlyssides, and A. Vlysidis, “Pretreatment of Olive Mill Wastes for the Extraction of Residual Oil and High Added Value Compounds,” *Waste and Biomass Valorization*, no. 0123456789, 2019.
- [31] V. . L. Singleton and J. Rossi, “Colorimetry of Total Phenolics W I T H a C I D Reagents,” *Am. J. Enol. Vitic.*, no. 16, pp. 144–158, 1965.
- [32] G. V. A. By, Sumner B. James, “ACID : A REAGENT FOR THE Dinitrosalicylic Acid,” *J. Biol. Chem.*, no. 47, pp. 5–9, 1921.
- [33] Gail Lorenz Miller, “Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar,” *Anal. Chem.*, vol. 31, no. III, pp. 426–428, 1959.
- [34] M. Garriga, M. Almaraz, and A. Marchiaro, “Determination of reducing sugars in extracts of *Undaria pinnatifida* (harvey) algae by UV-visible spectrophotometry (DNS method),” *Actas Ing.*, vol. 3, pp. 173–179, 2017.
- [35] Y. S. Ho and G. McKay, “Sorption of copper(II) from aqueous solution by Peat,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 158, no. 1, pp. 77–97, 2004.
- [36] A. Khenifi, B. Zohra, B. Kahina, H. Houari, and D. Zoubir, “Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 3, pp. 345–354, 2009.
- [37] Y. S. Ho and G. McKay, “A comparison of chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal on Various Sorbents,” vol. 76, 1998.
- [38] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.*, no. 34, pp. 451–465, 1999.
- [39] Η. Κωβαίος, “ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΤΡΙΑΖΙΝΩΝ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ - ΥΔΑΤΟΣ,” 2007.
- [40] I. Langmuir, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica and Platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 1361–1403, 1918.
- [41] T. S. Anirudhan and P. G. Radhakrishnan, “Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 40, no. 4, pp. 702–709, 2008.

[42] Χ. Λεοντόπουλος, “Μελετη Της Προσοφητικης Ικανοτητας Ελληνικου Μπεντονιτη,” 2012.