



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΤΟΜΕΑΣ ΙV
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΗΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ
ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Του φοιτητή : Tannous Assem

ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:

Δανάη Ντούλια , Καθηγήτρια

Φ.Ρήγας , Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ
2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
SUMMARY.....	5
Σκοπός.....	6
Θεωρητικό Μέρος	
1.Επιφανειοδραστικές Ενώσεις και Ιδιότητες	
1.1.Ορισμός Επιφανειοδραστικών Ουσιών.....	7
1.2.Σχηματισμός Μικυλίων.....	9
1.3.Μη Ιοντικά Τασιενεργά.....	12
2.Μεμβράνες	
2.1.ο Ρόλος των Μεμβρανών.....	13
2.2.Κατηγορίες Μεμβρανών.....	14
2.3.Διεργασίες Μεμβρανών.....	16
3.Ρύπο	
3.1.Φυτοφάρμακα	
3.1.1.Γενικά.....	24
3.1.2.Alachlor.....	25
3.2.Μέτταλα.....	26
4.Προσρόφηση	
4.1.Γενικά.....	29
4.2.Μηχανισμοί Προσρόφησης.....	31
4.3.Κινητική Προσρόφησης.....	33
4.4.Ισόθερμες Προσρόφησης.....	35
4.5.Προσρόφηση Μη Ιοντικών Τασιενεργών.....	39

Πειραματικό Μέρος

5. Υλικά και Συσκευές

5.1. Τασιενεργά.....	41
5.2. Μεμβράνες.....	45
5.3. Ρύποι.....	47
5.4. Συσκευές.....	47

6. Πειραματική Διαδικασία

6.1. Παρασκευή των Διαλυμάτων Ρύπων και Τασιενεργών.....	48
6.2. Προκατεργασία Μεμβρανών.....	49
6.3. Πειράματα Προσρόφησης	
6.3.1. Κινητική Προσρόφησης.....	49
6.3.2. Ισορροπία Προσρόφησης.....	50
6.4. Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (Υψηλής Απόδοσης) HPLC.....	51

7. Αποτελέσματα.....

7.1. Κινητικές Προσρόφησης.....	55
7.2. Ισόθερμες Προσρόφησης.....	67
7.3. Συγκρίσεις.....	79
7.4. Καμπύες Αναφοράς Ρύπων και Τασιενεργών.....	84

8. Συμπεράσματα.....

Βιβλιογραφία.....

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο « **ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΗΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ** » εκπονήθηκε στο Εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογία 2010-2011.

Το θέμα μου ανατέθηκε από την Καθηγήτρια κα Ντούλια Δανάη, η οποία συνταξιοδοτήθηκε τον Δεκέμβριο του 2010. Ως επιβλέπων από τότε ανέλαβε ο Αναπληρωτής Καθηγητής κ. Φ.Ρήγας

Θα ήθελα να εκφράσω την βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω θερμά και από καρδιάς την κα Δανάη Ντούλια και τον κ. Φ.Ρήγα για την ευκαιρία που μου δώσανε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση και αμέριστη συμπαράστασή τους σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διπλωματικής. Η επιστημονική και ηθική υποστήριξη τους έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Τζάθα Κώστα , για την αμέριστη βοήθειά του, τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις του τόσο κατά την οργάνωση και εκτέλεση του πειραματικού μέρους, όσο και στην αξιολόγηση των συμπερασμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία ανόργανων και οργανικών ρύπων, στο περιβάλλον αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, λόγω της έντονης τοξικότητάς τους. Πολλές βιομηχανίες και εργοστάσια αποδίδουν υγρά απόβλητα στο περιβάλλον, τα οποία εμπεριέχουν βαρέα μέταλλα καθώς και διάφορα φυτοφάρμακα. Άλλες πηγές που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή και απόδοση ρύπων στο περιβάλλον είναι η φυσική αποσάθρωση, η εκπομπή αέριων ρύπων, ατμοσφαιρικές αποθέσεις και οι ανθρώπινες δραστηριότητες.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι απομάκρυνσης ρύπων από το περιβάλλον όπως η αντίστροφη ώσμωση, η προσρόφηση, η ηλεκτροδιάλυση, η καθίζηση, οι οποίες όμως λόγω του υψηλού κόστους τους και της παραγωγής δευτερευόντων ρυπαντών, συχνά καθίστανται μειονεκτικές.

Προσφάτως η τεχνολογία μεμβρανών και ειδικότερα η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικυλίων τασιενεργών (MEUF) εφαρμόζεται με επιτυχία στην απομάκρυνση μετάλλων και φυτοφαρμάκων από υδατικά συστήματα με την χρήση τασιενεργών (surfactant). Σε αυτή την διαδικασία οι ρύποι εγκλωβίζονται στα μικύλια των τασιενεργών και τα δημιουργούμενα συσσωματώματα συγκρατούνται και συνεπώς δεν διέρχονται μέσω των μικρότερων πόρων των μεμβρανών. Για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας, εξετάζεται το φαινόμενο της προσρόφησης, επειδή το φαινόμενο αυτό συχνά λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια μικυλίων-μεμβρανών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση σε στατικά πειράματα με διαλύματα μικυλίων μην ιοντικών τασιενεργών. Ερευνήθηκε η κινητική και η ισορροπία με την κατασκευή των ισοθέρμων και τον υπολογισμό της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις ομάδες μη ιοντικών τασιενεργών (οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες, οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκυλοφαινόλες και οι ζαχαροεστέρες). και δύο κατηγορίες μεμβρανών (πολυσουλφόνη και οξική κυτταρίνη) με cut-off 5000 και 30000. για την ανάλυση των τασιενεργών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος HPLC.

Γενικώς παρατηρήθηκε προσρόφηση των σύνθετων μικυλίων στη μεμβράνη.

SUMMARY

The presence of heavy metals, organic and inorganic pollutant in the environment has worrying character due to their intense toxicity. A lot of industries and factories attribute humid waste in the environment, which includes heavy metal, organic and inorganic pollutants. Other sources that are persons in charge for the production and attribution of pollutants in the environment are the natural humification, the emission of gases of pollutants, atmospheric depositions and the human activities. Exist a lot of processes of removal of heavy metals from the environment as the reverse osmosis, Adsorption, the dissolution of electrons, the subsidence, that however because their high cost and the production of secondary polluters, are rendered unfavourable. The adsorption is considered that it is a effective and cheap method in the removal of heavy metals, organic and inorganic pollutant with possibilities of removal, recuperation and recycling of heavy metals from humid waste.

The investigation of adsorption includes static adsorption experiments on a variety of polymeric ultrafiltration membranes with the same cut – off, but with different chemical structure.

Micellar surfactant solutions are used at concentrations above CMC. Adsorption isotherms are derived from the experimental results for each system of membrane – surfactant species. The data also are fitted to the Langmuir model. The adsorption effectiveness is related to the (hydrophilicity – hydrophobicity) ratio of surfactants, which determines mainly the type of developed interactions at the interface of membrane – surfactant species (monomers and micelles). It is observed an alteration in the adsorption behaviour of the

Membranes tested which is attributed to the different chemical structure of the membrane and the non specified modifications during their manufacturing process. Finally, the morphology of the membrane surface is examined by Infrared Spectroscopy, IR (TFIR), the TFIR images reveal a significant change of membrane surface.

ΣΚΟΠΟΣ:

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του φαινομένου και των μηχανισμών προσρόφησης μικκυλίων τασιενεργών με ανόργανους και οργανικούς ρύπους σε μεμβράνες υπερδιήθησης. Πραγματοποιούνται πειράματα στατικής προσρόφησης σε μεμβράνες διαφορετικού υλικού και πορώδους και μελετώνται οι κινητικές και οι ισόθερμες προσρόφησης.

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης βοηθούν στην διερεύνηση των μηχανισμών στην διεπιφάνεια σύνθετων μικυλίων τασιενεργών-μεμβράνης και στην κατανόηση της αποτελεσματικότητας της υπερδιήθησης (UF) ή της ενισχυμένης υπερδιήθησης μέσω μικυλίων τασιενεργών και των φαινομένων που την χαρακτηρίζουν π.χ στόμωμα (fouling).

Τα πεδία εφαρμογών της υπερδιήθησης ή της ενισχυμένης υπερδιήθησης μέσω μικυλίων τασιενεργών (EYMM – micellar enhanced ultrafiltration - MEUF) είναι η απομάκρυνση επιφανειακά ενεργών ενώσεων (π.χ. απορρυπαντικών) από υδατικά διαλύματα, η απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων μέσω του εγκλωβισμού τους σε μικύλια και η ανάκτηση των τασιενεργών από την εφαρμογή της πλημμυρίδας τασιενεργών για την εξυγίανση εδαφών (Surfactant Enhanced Remediation).

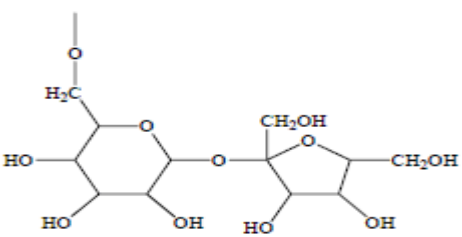
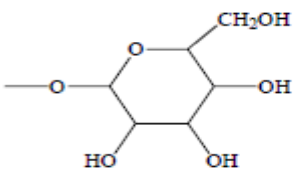
Η τεχνολογία μεμβρανών αποτελεί μια σχετικά σύγχρονη τεχνική διαχωρισμού φιλική προς το περιβάλλον (μη ενεργειοβόρα και λειτουργούσα σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες) με κύριες εφαρμογές στα τρόφιμα, στην επεξεργασία των υδατικών αποβλήτων και στην ιατρική. Η εξέλιξη της ήταν σημαντικότερη τις τελευταίες δεκαετίες και διεύρυνε την εφαρμοσιμότητα των μεμβρανών σε ειδικές περιπτώσεις. Ωστόσο, πολλά σημεία της τεχνολογίας αυτής μένουν αδιευκρίνιστα από τη πληθώρα των προσφερομένων υλικών και την μυστικότητα των σχεδιαστών και κατασκευαστών μεμβρανών. Η συμπεριφορά μιας μεμβράνης σε ένα σύστημα προς διαχωρισμό αποτελεί πάντα ένα ειδικό πρόβλημα προς εξέταση, στο οποίο υπεισέρχονται παράγοντες που αφορούν αφενός μεν χαρακτηριστικά της χημικής δομής και των τεχνικών στοιχείων της μεμβράνης (κατανομή πόρων, πορώδες κ.λ.π.) και αφετέρου φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προς διαχωρισμό συστήματος. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας είναι ένα σύνθετο πρόβλημα και συνδέεται εκτός από το καθεαυτό μηχανικό διαχωρισμό και από τις αναπτυσσόμενες αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια της μεμβράνης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Επιφανειοδραστικές Ενώσεις και Ιδιότητες

1.1 Ορισμός επιφανειοδραστικών ουσιών

Το μόριο της ομάδας των χημικών ενώσεων, γνωστών ως επιφανειοδραστικές ουσίες ή ως επιφανειακά ενεργές ενώσεις ή ως τασιενεργά (surfactants, surface active agents, tensides), στην πιο κοινή του μορφή αποτελείται από ένα λυόφοβο τμήμα το οποίο έχει πολύ μικρή έλξη προς το διαλύτη και από ένα τμήμα το οποίο έχει ισχυρή έλξη προς το διαλύτη, το οποίο ονόμαζεται λυόφιλο. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το λυόφοβο τμήμα (συνήθως υδρογονοανθρακική αλυσίδα) ονομάζεται υδρόφοβο ενώ το άλλο τμήμα είναι το υδρόφιλο (πολικό), όπως φαίνεται στον Πίνακας 1.

Υδρόφοβες Ομάδες	
$C_nH_{2n-1} -$	$\text{CH}_3 - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
$C_nH_{2n+1} -$	
$C_nF_{2n+1} -$	
Υδρόφιλες Ομάδες	
$-COO^+K^-$	$-(OCH_2CH_2)_n - OH$
$-SO_3^-Na^+$	$-CON[(OCH_2CH_2O)_nOH]_2$
$-PO_3^{2-}Na^+$	$-OPO_3^{2-}2Na^+$
$-(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-NH_4^+$	
	
$-NR_3^+Cl^-$	$-SR_2^+Cl^-$
$-PR_3^+Cl^-$	$-N(CH_3)_2CH_2COO^-$

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες τασιενεργών.

Το σχηματικό μοντέλο «ουράς – κεφαλής» (head – tail model) χρησιμοποιείται ευρέως στη γραφική αναπαράσταση απλών τασιενεργών όπου η ουρά συμβολίζει την υδρόφοβη ομάδα και η κεφαλή την υδρόφιλη (Σχ.1) [Ottewill 1984].



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου «Κεφαλής –Ουράς» για τα τα τασιενεργά

Οι γενικές ιδιότητες και η συμπεριφορά αυτών των ουσιών οφείλονται στη δυική φύση του μορίου τους. Ο ανταγωνισμός των δύο αυτών τμημάτων του μορίου και η ισορροπία μεταξύ τους προσδίδει στις ενώσεις αυτές τις επιφανειοδραστικές τους ιδιότητες.

Η υδρόφιλη ομάδα ασκεί επίδραση διαλυτοποίησης και τείνει να έλκει ολόκληρο το μόριο προς το διάλυμα. Η υδρόφοβη ομάδα, από την άλλη πλευρά, λόγω της μη διαλυτότητάς της, αντιτίθεται σε αυτή την τάση. Λόγω του ανταγωνισμού ανάμεσα στις δύο ομάδες η ουσία ούτε διαλύεται απόλυτα ούτε παραμένει αδιάλυτη εντελώς αλλά συγκεντρώνεται στην επιφάνεια υγρού – υγρού όπου συνήθως το μόριο της είναι προσανατολισμένο με τις υδρόφιλες ομάδες προς την υδατική φάση και τις υδρόφοβες προς την μη υδατική [Lynn 2006].

Η χρησιμότητα των τασιενεργών πηγάζει από τις επιδράσεις που επιφέρουν στις επιφανειακές, διεπιφανειακές και κύριες ιδιότητες των διαλυμάτων τους (bulk) και στα υλικά με τα οποία τα διαλύματα τους έρχονται σε επαφή.

1.2 Σχηματισμός μικυλίων

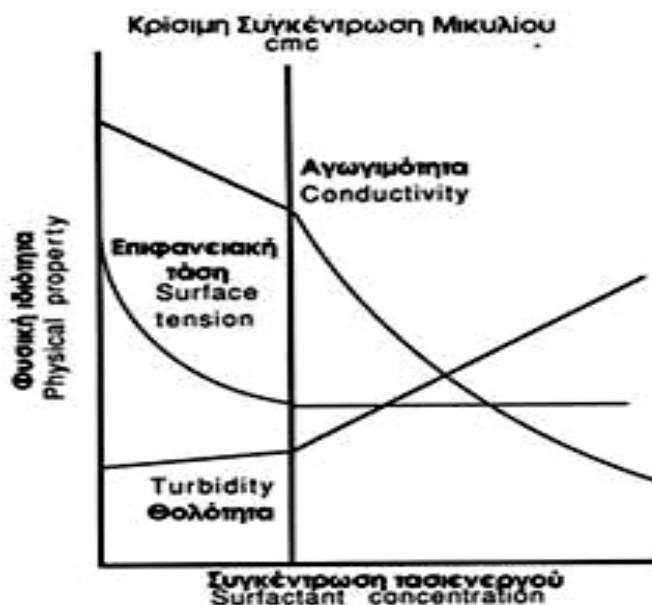
Η συσσωμάτωση των μορίων του τασιενεργού ή ιόντων σε μικύλια λαμβάνει χώρα αυστηρά σε ένα ορισμένο εύρος συγκέντρωσης, χαρακτηριστικής για κάθε τασιενεργό η οποία ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίου ή ΚΣΜ (Critical Micelle Concentration – CMC) . Με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού ο αριθμός των μικυλίων αυξάνεται αλλά όχι ο αριθμός των μονοδιάσπαρτων διαλυμένων μορίων του. Καθώς ο σχηματισμός των μικυλίων λαμβάνει χώρα σε ογκομετρική συγκέντρωση του τασιενεργού, όπου η επιφάνεια είναι σε μεγάλο βαθμό, αν όχι απόλυτα καλυμμένη, η επιφανειακή τάση γίνεται ανεξάρτητη οποιασδήποτε αύξησης της ογκομετρικής συγκέντρωσης.

Η μέτρηση της επιφανειακής τάσης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης είναι μια απλή μέθοδος για τον καθορισμό της καλούμενης κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλίου (Critical Micelle Concentration) στην οποία αρχίζει ο σχηματισμός μικυλίων [Lindman 1984].

Η γνώση της συγκέντρωσης των μικυλίων στο διάλυμα προϋποθέτει τη γνώση της ολικής συγκέντρωσης του τασιενεργού (total surfactant concentration, C_{tot}) και τη συγκέντρωση του μονομερικού τασιενεργού. Η τελευταία συγκέντρωση είναι ίση με το CMC, Καθώς η συγκέντρωση των μονομερών δεν μπορεί να υπερβεί αυτή την τιμή ισχύει:

$$C_{mic} = C_{tot} - CMC$$

Στο ΚΣΜ πολλές ιδιότητες των διαλυμάτων τασιενεργού, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων όπως η επιφανειακή τάση, η τάση ατμών, η οσμωτική πίεση και η ισοδύναμη αγωγιμότητα για τα ιοντικά τασιενεργά, μεταβάλλονται σημαντικά επειδή συμβαίνει μείωση του αριθμού των μορίων του μονομερούς λόγω του σχηματισμού μικυλίων (Σχ.2) [Rosen 1989b].

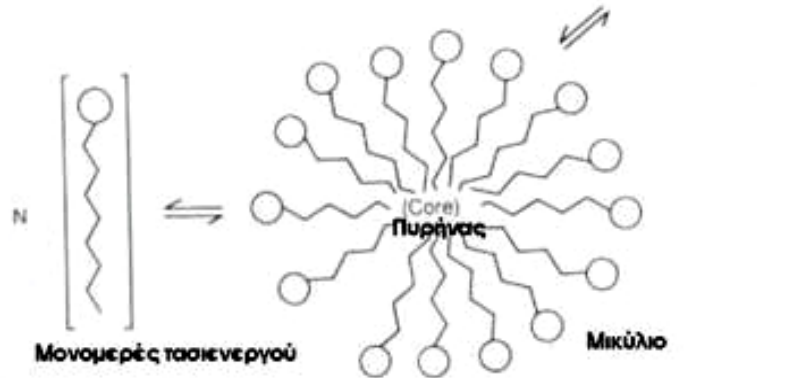


Σχήμα 2. Μεταβολή φυσικών ιδιοτήτων της επιφανειοδραστικής ουσίας με την συγκέντρωση όπου παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό σημείο καμπής στην περιοχή του CMC

Τα μικύλια είναι δομές δυναμικής φύσεως τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με τα περιβάλλοντα μονομερή μόρια τασιενεργού στο διάλυμα (Σχήμα 3). Τα μικύλια χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το μέγεθος και το σχήμα τους. Αυτές οι γεωμετρικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη χημική δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας και από τη συγκέντρωση και τη φύση του υδατικού περιβάλλοντος. Επίσης, οι πολικές ομάδες κεφαλής συχνά είναι εξαιρετικά ενυδατωμένες. Ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης (aggregation number) τους κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή χαρακτηριστική για κάθε τασιενεργό σε καθαρά υδατικά διαλύματα στη κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίου. Αυτή η τιμή είναι ανάμεσα στο 100 και 1000 για απλά μη ιοντικά τασιενεργά και είναι γενικότερα κάτω από το 100 για ιοντικά τασιενεργά όπου η ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στις ιοντικές υδρόφιλες ομάδες αντιτίθεται σε περαιτέρω συσσωμάτωση [Myers 1988c]. Η ακτίνα του πυρήνα του μικυλίου που αποτελείται από αλκυλικές αλυσίδες θεωρείται ότι είναι κοντά στο εκτεταμένο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας, στη κλίμακα 1.5 – 3.0 nm.

Critical Micelle Concentration=CMC Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλίου =ΚΣΜ

Στα τασιενεργά η πολική κεφαλή συμβολίζεται με κύκλο.
Στο μικύλιο οι κεφαλές βρίσκονται στην επιφάνεια προς
το μέρος της υδατικής φάσης.



Σχήμα 3. Η δυναμική φύση του μικυλίου

Το σχήμα του μικυλίου εξαρτάται πρωταρχικά από το λόγο της απαιτούμενης επιφάνειας για την υδρόφιλη ομάδα υπό τις επικρατούσες συνθήκες προς τον όγκο της υδρόφοβης ομάδας. Εάν αυτός ο λόγος είναι μεγάλος σχηματίζονται σφαιρικά μικύλια. Για μικρότερους λόγους όπως στην περίπτωση των μη ιοντικών τασιενεργών του τύπου αλκυλο πολυγλυκολο αιθέρων (alkyl polyglycol ethers) σχηματίζονται κυλινδρικά μικύλια. Τασιενεργά με ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες ή λιγότερο ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες σχηματίζουν ελλειψοειδή μικύλια [Holmberg 2003b].

1.3 Μη ιοντικά τασιενεργά

Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις ταξινομούνται σε τέσσερες κατηγορίες (ανιοντικές, κατιοντικές, αμφοτερικές και μη ιοντικές) αναλόγως του φορτίου της πολικής ομάδας. Τα μη ιοντικά τασιενεργά δεν μεταφέρουν κάποιο διακριτό φορτίο όταν διαλύονται σε υδατικά μέσα. Η υδροφιλικότητα των μη ιοντικών τασιενεργών παρέχεται από τη δημιουργία δεσμού υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Τα άτομα οξυγόνου και οι ομάδες υδροξυλίου σχηματίζουν άμεσα ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, ενώ οι εστέρες και οι αμιδικές ομάδες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου λιγότερο άμεσα [Holmberg 2003a, Rosen 1989a]. Πολλά μη ιοντικά τασιενεργά είναι ανάλογης δομής με τα ανιοντικά και κατιοντικά τασιενεργά ως προς το υρόφοβο τμήμα και διαφέρουν στο είδος της υδρόφιλης ομάδας, που στερείται φορτίου. Η επανάληψη αυτών των ασθενών υδρόφιλων ομάδων έχει την ίδια επίδραση όπως η ύπαρξη μιας ισχυρής υδρόφιλης ομάδας μόνο που δεν λαμβάνει χώρα ιοντισμός. Λόγω της απουσίας ηλεκτρικού φορτίου, οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις ομάδες – κεφαλή των μη ιοντικών τασιενεργών είναι στερεοχημικές και οσμωτικές.

Οι πιο συχνά συναντώμενες υδρόφιλες ομάδες των μη ιοντικών τασιενεργών είναι τα ολιγομερή αιθυλενοξειδίου. Απλά σακχαρίδια όπως η γλυκόζη και η σακχαρόζη είναι επίσης 49 κοινά ως υδρόφιλες ομάδες μη ιοντικών τασιενεργών. Η πιο μελετημένη τάξη είναι αυτή των αλκυλοαιθοξυλιωμένων μη ιοντικών τασιενεργών, καλούμενων και αιθοξυλιωμένων αλκοολών που συμβολίζεται ως C_nE₀m, όπου n είναι το μήκος της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας και m είναι ο αριθμός των αιθυλενοξειδίων (EO)* στην ομάδα κεφαλή. Μια συσχετιζόμενη τάξη είναι αυτή των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών. Τα μη ιοντικά τασιενεργά σε θερμοκρασία δωματίου ως επί το πλείστον είναι υγρά. Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός n, τόσο πιο υδρόφιλο είναι το μόριο. Το υρόφοβο τμήμα είναι η υδρογονοανθρακική αλυσίδα [Texter 1999, Myers 1988b].

2. Μεμβράνες

2.1 Ο Ρόλος της Μεμβράνης

Η μεμβράνη είναι μια φυσικά ή τεχνητά κατασκευασμένη λεπτή επιφάνεια, που χρησιμοποιείται ως διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων ή δύο όγκων μιας φάσεως με διαφορετική σύσταση και έχει την ικανότητα να επιτρέπει τη μεταφορά μάζας μεταξύ τους. Με διάφορα είδη μεμβρανών είναι δυνατό να επιτευχθούν διαχωρισμοί συστατικών που ανήκουν σε μια ευρεία περιοχή μεγέθους και μοριακού βάρους, από μακρομοριακά υλικά, όπως πρωτεΐνες, μέχρι και μονοσθενή ιόντα. Ο ρόλος της μεμβράνης είναι να λειτουργεί ως εκλεκτικό φράγμα, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση του νερού και ορισμένων μόνο συστατικών, συγκρατώντας κάποια άλλα από αυτά που βρίσκονται μέσα στο υγρό. (Μαρκόπουλος,1997) Τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία των μεμβρανών έχει προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον για εφαρμογές. Η χρήση της στην επεξεργασία υποβαθμισμένων επιφανειακών υδάτων (ποτάμια, λίμνες) για παραγωγή πόσιμου νερού και στην πρόσθετη επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους κυρίως για βιομηχανική και γεωργική χρήση, αυξάνεται συνεχώς, αποτελώντας μια εναλλακτική τεχνολογία με πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας υδάτων και λυμάτων. Η υπερδιήθηση παρουσιάζει ιδιαίτερο βιολογικό και βιοχημικό ενδιαφέρον, αφού το αίμα καθαρίζεται στα νεφρά με αυτό τον τρόπο. Σημαντικές εφαρμογές βρίσκει η υπερδιήθηση εκτός των άλλων στη γαλακτοβιομηχανία (παραγωγή τυριού) στην υφαντουργεία και στη βιομηχανία χαρτιού (επεξεργασία αποβλήτων) αλλά και στη βιοτεχνολογία (διαχωρισμός και συμπύκνωση ενζύμων ή μικροοργανισμών καθώς και απομόνωση κυτταρικών καλλιεργειών).

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας μεμβρανών έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας σχετίζονται κυρίως με την καλύτερη ποιότητα παραγόμενου νερού, τη μικρή απαίτηση σε χώρο για τη δημιουργία των εγκαταστάσεων καθώς επίσης και την ελάχιστη χρήση χημικών πρόσθετων.

Η διήθηση, ως μέθοδος επεξεργασία του νερού, συνίσταται στο διαχωρισμό (απομάκρυνση) σωματιδίων και κolloειδούς ύλης από το υγρό. Στη διήθηση μέσω μεμβρανών το μέγεθος των σωματιδίων που απομακρύνονται είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο της συμβατικής διήθησης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η απομάκρυνση και διαλυμένων συστατικών με τυπικές διαστάσεις από 0.0001 ως 1.0 μm) [Baker 2000a].

2.2 Κατηγορίες Μεμβρανών

Τα κριτήρια για την ταξινόμηση των μεμβρανών ποικίλουν. Η χημική δομή, τα φυσικά χαρακτηριστικά και η γεωμετρία αυτών, κατατάσσουν τις μεμβράνες σε διάφορες κατηγορίες:

α. Χημική Δομή:

Λαμβάνοντας υπόψη τη χημική δομή, οι μεμβράνες κατατάσσονται σε έξι κύριες κατηγορίες: 1) πορώδης, 2) μη πορώδης, 3) ηλεκτρικά φορτισμένες, 4) ανόργανες ή κεραμικές 5) υγρές και 6) οργανικές μεμβράνες.

Πορώδεις μεμβράνες:

Οι πορώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους πόρους, οι οποίοι ανάλογα με την περίπτωση χαρακτηρίζονται ως μεσοπόροι ή μακροπόροι. Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του μεγέθους των πόρων όπως προσαρμόστηκε από την IUPAC (1985) δίνεται ότι: Μικροπόροι ($d_p \leq 2 \text{ nm}$) οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται συνήθως και ως μη πορώδεις (επίσης για μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως) Μεσοπόροι ($2 \text{ nm} < d_p \leq 2 \text{ nm}$) Μακροπόροι $d_p > 50 \text{ nm}$

Μεμβράνες με μικροπόρους : Οι μεμβράνες αυτού του τύπου είναι απλές στη δομή, αποτελούνται από ένα στερεό υπόστρωμα στο οποίο περιέχονται πόροι διαμέτρου 0.01-10 μm (Μαρκόπουλος,1997).

Οι ανόργανες μεμβράνες κατασκευάζονται από : κεραμικά υλικά, γραφίτη , μεταλλα , οξείδια μετάλλων (πχ αλουμίνα (Al_2O_3)και ζirkονία (ZrO_2)).

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης μπορούν να κατασκευαστούν από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών υλικών βασιζόμενες είτε σε οργανικά υλικά (πολυμερικές μεμβράνες) είτε σε ανόργανα υλικά (κεραμικές μεμβράνες). Για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και νερού χρησιμοποιούνται κυρίως οι πολυμερικές μεμβράνες, οι οποίες ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους διακρίνονται σε υδρόφοβες και υδρόφιλες.

Τυπικά υλικά κατασκευής μεμβρανών υπερδιήθησης, κατάλληλων για επεξεργασία νερού είναι το πολυαιθεροσουλφόνιο (Polyethersulfone -PES), το πολυακρilonιτρίλιο (PAN) και το πολυσουλφόνιο (Polysulfone -PS).

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:

- Πολυακρilonιτρίλιο
- Οξική κυτταρίνη
- Πολυιμίδιο
- Αλειφατικά πολυαμίδια

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.

2.3 Διεργασίες Μεμβρανών

Διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες με βάση το μέγεθος των πόρων τους, οι οποίες ξεκινώντας από αυτή με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων είναι οι εξής: Μικροδιήθηση (Microfiltration-MF), Υπερδιήθηση (Ultrafiltration-UF), Νανοδιήθηση (Nanofiltration-NF) και Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis-RO).

Μικροδιήθηση (Microfiltration): Σύστημα εγκάρσιας διήθησης με μέγεθος πόρου από 3 έως 0.1μm. Κλασικές εφαρμογές αυτής της χαμηλής πίεσης διεργασίας είναι η απομάκρυνση ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους όπως βακτήρια, λίπη, ζύμες και μύκητες. Κατάλληλη για την διήθηση χημικών, τροφίμων, βιολογικών, φαρμακευτικών ή για διαύγαση προϊόντων και για επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

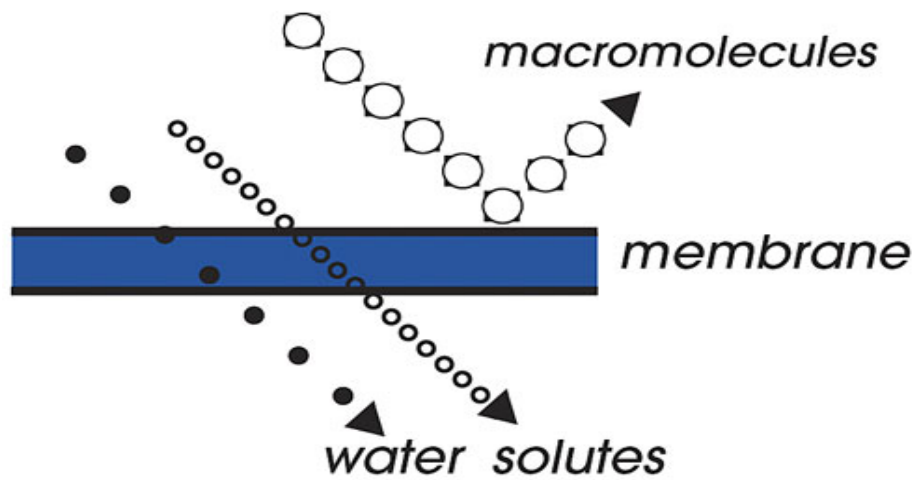
Νανοδιήθηση(Nanofiltration) : Διεργασία που βασίζεται σε εφαρμογή πίεσης παρόμοια με την αντίστροφη όσμωση καλύπτοντας την περιοχή μεταξύ αντίστροφης όσμωσης και υπερδιήθησης. Μονοσθενή ιόντα και χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά διέρχονται της μεμβράνης καθώς μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεις απορρίπτονται. Στην νανοδιήθηση καλύπτει μοριακά βάρη μεταξύ 150-500 και κλασικές εφαρμογές της τεχνολογίας αυτής είναι η προεπεξεργασία φαρμακευτικών, απομάκρυνση του χρώματος και της σκληρότητας από το νερό.

Αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis) :Είναι διεργασία διαχωρισμού υπό υψηλή πίεση για την απομάκρυνση ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους σε διάλυση (άλατα, οργανικά μόρια) από τον διαλύτη (νερό). Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω εφαρμοζόμενης πίεσης μεγαλύτερης της οσμωτικής πίεσεως που οδηγεί τον διαλύτη (νερό) να διέλθει της μεμβράνης ενώ η ουσία σε διάλυση απορρίπτεται, εμπεριέχοντας και τα μονοσθενή ιόντα. Η πίεση λειτουργίας κυμαίνεται από 100-120 bars.

Υπερδιήθηση (Ultrafiltration):

Χαμηλής πίεσης διεργασία εκλεκτικής διήθησης μορίων με ειδικό μέγεθος και βάρος. Ουσίες με μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 1.000 έως 1.000.000 κατακρατούνται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης καθώς μικρού μοριακού βάρους ενώσεις, άλατα και νερό διέρχονται. Κλασικές εφαρμογές της τεχνολογίας αυτής είναι η συμπύκνωση και η ανάκτηση ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους διαχωρισμός/απομάκρυνση ρυπαντών, διαύγαση, απομάκρυνση κολλοειδών και αιωρούμενων στερεών και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως στάδιο προ-επεξεργασίας σε μονάδες αντίστροφης όσμωσης. Η υπερδιήθηση είναι μία από τις διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες οι οποίες συγκαταλέγονται στις διεργασίες με ωθούσα δύναμη την πίεση. Καλύπτει την περιοχή ανάμεσα στην μικροδιήθηση και στην αντίστροφη όσμωση και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό σωματιδίων 0.001 – 0.02μm. Διαλύτες και άλατα χαμηλού μοριακού βάρους διέρχονται μέσα από τη μεμβράνη ενώ μεγαλύτερα μόρια συγκρατούνται (Σχήμα 4).

Συνεπώς η βασική εφαρμογή της υπερδιήθησης είναι ο διαχωρισμός μακρομορίων με μέγεθος συγκράτησης σε εύρος μοριακής μάζας 300 - 300000. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης είναι περατές για μόρια μοριακής μάζας της τάξης του 1000 και συνεπώς παρουσιάζουν χαμηλή συγκράτηση αλάτων. Στην υπερδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορωδών δομών ισχύει ο μηχανισμός της ημιπερατότητας δηλαδή το «φαινόμενο κοσκινίσματος» (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με τον απλό αυτό μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μόρια ή/και σωματίδια και η οποία αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να περάσουν δια μέσου της μεμβράνης, αντίθετα με τα μικρότερα που έχουν τη τάση να περνούν



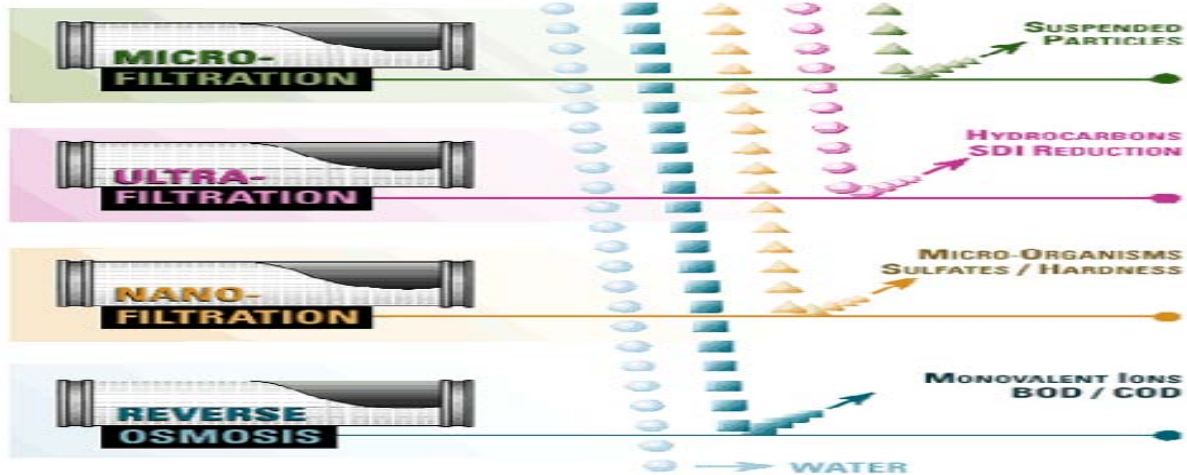
Σχήμα .4 Διαχωρισμός μέσω μεμβράνης υπερδιήθησης

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. Όσον αφορά το μέγεθος πόρων, υφίσταται πάντοτε μια κατανομή. Επιπρόσθετα θα υπάρχουν αναπόφευκτα φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στον διαλύτη – διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αθροιστικά μπορεί να είναι απωστικές ή ελκτικές και να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη δέσμευση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, ακολούθως, μπορεί να προκαλέσει τη μείωση της διαπερατότητας.

Οι επιδράσεις της οσμωτικής πίεσης στις μεμβράνες υπερδιήθησης είναι μικρές και η εφαρμοζόμενη πίεση, της τάξης των 1-7 bar, ασκείται πρωταρχικά για να ξεπεραστεί η ιξώδης αντίσταση της διαπέρασης του υγρού από το δίκτυο πόρων της μεμβράνης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης με εμπορικές εφαρμογές είναι ασύμμετρες, με ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα πάχους 0.1 – 1 μm , το οποίο έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας. Αυτό το επιφανειακό στρώμα (skin) υποστηρίζεται από ένα μακροπορώδες στρώμα πάχους 50 -250 μm .

Ενδεικτικές κατηγορίες συστατικών που απομακρύνονται από τη κάθε μια διεργασία φαίνονται στο Σχήμα 5.

Ενδεικτικές τιμές για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κάθε διεργασίας μεμβρανών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.



Σχήμα 5. Διεργασίες μεμβρανών και ενδεικτικές κατηγορίες συστατικών που απομακρύνονται από την κάθε μια διεργασία.

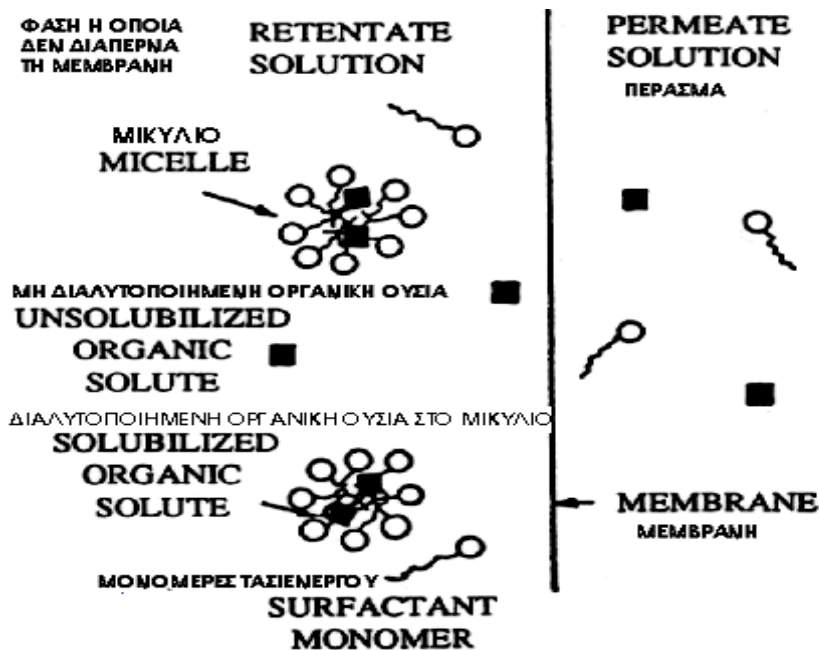
	ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΟΣΜΩΣΗ		ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ			ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗ	
	ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ		ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗ				
Log κλίμακα	0.001 μm 1 nm	0.01 μm 10 nm	0.1 μm 100 nm	1 μm 1.000 nm	10 μm 10.000 nm		
Ιόντα							
Ιοί							
Πυρογενή							
Ζάχαρη							
Κολλοειδή							
Πρωτεΐνες							
Βαφές							
Βακτήρια							
Πιγμέντα							
Ζύμες							
Λιωρούμενα							
Περίπου Μοριακό Βάρος	200 D	20.000 D	100.000 D	500.000 D			
χωρίς κλίμακα							

Πίνακας 2. Ενδεικτικές τιμές για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κάθε διεργασίας μεμβρανών.

Ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικυλίων (EYMM):

Η χρήση συστημάτων μικυλίων ή ευρύτερα όλων των ειδών των συστημάτων, τα οποία βασίζονται σε τασιενεργά περιλαμβανομένων και μικρογαλακτωμάτων, vesicles, κ.α., σε διαχωρισμούς παρουσιάζει συνεχή αύξηση. Αυτά τα συστήματα έχουν αποδειχθεί ενδιαφέροντα με εφαρμογές, από τις οποίες οι πιο χαρακτηριστικές είναι: η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά περιβάλλοντα, η απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους, οργανικών συστατικών, ο διαχωρισμός εναντιομερών [Hebrant et al. 2001].

Η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικυλίων (ή EYMM, micellar – enhanced ultrafiltration ή MEUF) ορίζεται ως μια τεχνική η οποία μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικυλίων χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικυλίων. Σε αυτήν την διεργασία, η επιφανειοδραστική ουσία προστίθεται στο υδατικό ρεύμα, που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους ή να ανακτηθούν και οι οποίες είναι πολύ μικρού μεγέθους ώστε να συγκρατούνται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης (Σχ.6)



Σχήμα 6. Σχηματική παράσταση της διεργασίας Ενισχυμένης Υπερδιήθησης Μέσω Μικυλίων (Micellar Enhanced Ultrafiltration – MEUF)

Η ΕΥΜΜ προτάθηκε αρχικά από τον Scamehorn [Scamehorn and Harwell 1988] ως μια εναλλακτική μέθοδος διαχωρισμού προς την εκχύλιση, η οποία θεωρείται γενικώς ανώτερη σε αποτελεσματικότητα και απόδοση σε σύγκριση με τεχνικές όπως η απόσταξη και η προσρόφηση. Διαλυμένα τοξικά οργανικά συστατικά ή βαρέα μέταλλα μπορεί να απομακρυνθούν από υδατικά απόβλητα χωρίς σε γενικές γραμμές να εισάγουν δευτερεύουσα τοξικότητα από τα υπολείμματα της επιφανειοδραστικής ουσίας. Τροποποιήσεις της ΕΥΜΜ είναι οι κολλοειδείς μέθοδοι ενισχυμένης υπερδιήθησης (colloid enhanced ultrafiltration methods – CEUF) όπου περιλαμβάνονται η τροποποιημένη μέσω συμπλόκου ΕΥΜΜ (Ligand–Modified Micellar–enhanced ultrafiltration ή LM MEUF) και η μέσω πολυηλεκτρολύτη ενισχυμένη υπερδιήθηση (polyelectrolyte enhanced Ultrafiltration -PEUF). Στην CEUF, ένα υδατοδιαλυτό κολλοειδές προστίθεται στο υδατικό διάλυμα το περιέχον οργανικές ή/και ανόργανες διαλυμένες ουσίες και έτσι επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του κολλοειδούς και των διαλυτοποιημένων ή δεσμευμένων ουσιών.

Στην ΕΥΜΜ είναι δυνατόν να εμφανιστούν τα ακόλουθα φαινόμενα :

1) ένα δευτερεύον στρώμα της επιφανειοδραστικής ουσίας αποτίθεται στην επιφάνεια της μεμβράνης οφειλόμενο σε φαινόμενα πόλωσης της μεμβράνης ή προσρόφησης.

2) αυτό το στρώμα προκαλεί στόμωμα της μεμβράνης μειώνοντας την διαπερατοτητά της.

3) το στρώμα αυτό ενισχύει την ικανότητα της μεμβράνης να απομακρύνει τη διαλυμένη ουσία-στόχο.

4) το «πέραςμα» (permeate) περιέχει μη δεσμευμένη διαλυμένη ουσία και συνήθως επιφανειοδραστική ουσία σε μορφή μονομερούς, εάν και αυτό δεν είναι απόλυτα αληθές σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικής ουσίας στο πάνω ρεύμα στην επιφάνεια της μεμβράνης και όταν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην επιφανειοδραστική ουσία και στην μεμβράνη είναι ισχυρές,

5) μια μέγιστη ροή «περάσματος» επιτυγχάνεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια η ροή «περάσματος» φθίνει [Talens-Alesson et al. 2001]. Αυτή η μέθοδος περιορίζεται σε διαφανή διαλύματα επιφανειοδραστικής ουσίας ιοντικά με μακριά ανθρακική αλυσίδα. Στην τελευταία περίπτωση, η υπερδιήθηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα στενό εύρος θερμοκρασίας (ανάμεσα στο σημείο Kraft και στο σημείο νέφωσης - cloud point) [Szymonowski 2000]. Οι μεμβράνες παρασκευάζονται συνήθως σε πάχος 0.01 έως 0.2 μm και μπορεί να έχουν στην επιφάνειά τους, μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους ή πόρους μεγέθους μοριακής τάξεως. Στη διεπιφάνεια μεμβράνης-ρευστού ισχύουν, ανάλογα με την περίπτωση ο νόμος του Henry, ή ο νόμος κατανομής του Nernst.

Για τη μεταφορά μάζας μέσα από τη μεμβράνη ισχύουν αντίστοιχα οι γνωστοί νόμοι διαχύσεως του Fick.

Διατάξεις, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι σωληνωτές διατάξεις (με εσωτερική διάμετρο 6-25 mm, μήκος 1.5-6 mm και ταχύτητα ροής 2-6 m/s) και διατάξεις από τριχοειδείς μεμβράνες (με εσωτερική διάμετρο των τριχοειδών 0.15-15 mm και ταχύτητα ροής στο εσωτερικό τους 0.5-2.5 m/s).

Η αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης δεν εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Επηρεάζεται από την εμφάνιση πόλωσης συκέντρωσης και από το φαινόμενο των επικαθίσεων (fouling).

Οι μακρομοριακές διαλυμένες ουσίες που συγκρατούνται από τη μεμβράνη συσσωρεύονται στην επιφάνεια της οδηγώντας στο σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος. Σε σταθερή κατάσταση (ισορροπία) η ροή προς τη μεμβράνη θα είναι ίση προς την αντίστροφη ροή διάχυσης από τη μεμβράνη προς το ρεύμα τροφοδοσίας. Επιπλέον αύξηση της πίεσης δεν θα οδηγήσει σε αύξηση της ροής του διήθηματος εξαιτίας της αύξησης της αντίστασης του οριακού στρώματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας οριακής τιμής για τη ροή του διήθηματος.

3. Ρύποι

3.1 Φυτοφάρμακα

3.1.1 Γενικά

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και την καταστροφή διαφόρων ανεπιθύμητων φυτικών και ζωικών οργανισμών (Κουϊμτζής Θ.Α., 1989). Η κυριότερη δράση των φυτοφαρμάκων έγκειται στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης των ανωτέρω επιβλαβών οργανισμών. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους σύμφωνα με : φυτοφάρμακο-στόχο, την χημική δομή της χρησιμοποιούμενης ένωση ή σύμφωνα με : το βαθμό και τον τύπο της προκαλούμενης επικινδυνότητας στη δημόσια υγεία. και έτσι τα φυτοφάρμακα διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

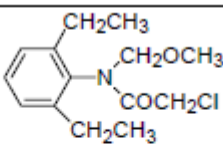
Ζιζανιοκτόνα, Εντομοκτόνα, Μυκητοκτόνα, Βακτηριοκτόνα, Μαλακιοκτόνα. Το χρησιμοποιούμενο εύρος των φυτοφαρμάκων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την εκάστοτε βασική δραστική χημική ουσία. Οι κυριότερες από τις ομάδες φυτοφαρμάκων είναι οι εξής: Οργανοχλωριωμένες ενώσεις, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Καρβαμιδικές ενώσεις, Πυρεθρινοειδή και φυσικές Πυρθερίνες, ενώσεις Χλώρο-και Αμινοτριαζινών, παράγωγα Διπυριδυλίου, Χλωροφαινόξυ-οξέα, υποκατεστημένα Αμίδια, παράγωγα Νιτροανιλίνης, ενώσεις της ομάδας των Ουριών, Ανόργανα άλατα των μετάλλων (Κουϊμτζής Θ.Α., 1989).

Η εφαρμογή της MEUF για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών αναφέρεται συχνά στην βιβλιογραφία : Η εφαρμογή της MEUF για απομάκρυνση διμερούς μίγματος φαινόλης- ανιλίνης διαλυμένων σε υδατικό διάλυμα. Διαλείποντος έργου αναδευόμενο κελλί. Επιβεβαίωση της διαλυτοποίησης των οργανικών στα μικύλια. Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων λειτουργίας (εφαρμοσμένη πίεση, διαλυμένες ουσίες, συγκέντρωση τασιενεργού) στην έκταση διαχωρισμού των οργανικών. Ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου.[Jadhav et al. (2001)] Απομάκρυνση των φαινολών και των παραγώγων τους μέσω υπερδιήθησης κolloειδών διαλυμάτων τα οποία περιέχουν τα τοξικά μαζί με μίγματα τασιενεργών. Διαλείποντος έργου αναδευόμενο κελλί. Εξέταση της επίδρασης της σύστασης των μικτών συστημάτων τασιενεργών σηροή περάσματος, στην αντίσταση του δευτερογενούς στρώματος και στην συγκράτηση των φαινολών .[Korzystka et al.(2003)]

3.1.2 Alachlor

Το επιλεγθέν φυτοφάρμακο ήταν το alachlor [2-χλωρο – N – (2,6, - δισουλφαινυλ) – N-(μεθοξυμεθυλ) ακεταμίδιο]. Η δομή και οι ιδιότητες του δίνονται στον Πίνακα 3 Είναι ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα σε καλλιέργειες βαμβακιού, αραβόσιτου, τομάτας, μπιζελιού, αραχίδας, πατάτας, πιπεριάς, λαχάνου, σόγιας και ζαχαροκάλαμου. Παραμένει στο έδαφος για 6 – 10 εβδομάδες και στα επιφανειακά ύδατα αποικοδομείται σε 28 ημέρες [Tomlin 1997]. Σύμφωνα με την οδηγία της Αμερικάνικης Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) για την εκτίμηση κινδύνου καρκινογέννεσης (Carcinogen Risk Assessment), το alachlor χαρακτηρίζεται ως πιθανός παράγοντας καρκινογέννεσης (ομάδα B2).

Η Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης κατέταξε το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο ανάμεσα στα υψηλής προτεραιότητας φυτοφάρμακα. όπου περιλαμβάνονται τα προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 50 τόνους τον χρόνο και χαρακτηρίζονται από τάση για διαρροή [González-Barreiro et al. 2000, www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/alachlor.htm].

Φυτοφάρμακο	Alachlor
Χημική δομή	
Εμφάνιση	Υποκίτρινο, άοσμο στερεό
Διαλυτότητα (νερό)	0.14 g / L (νερό) στους 23 ⁰ C, ελαφρώς διαλυτό στο νερό.
Πυκνότητα	1.1125 g / cm ³ , 25 ⁰ C
Kow	logP=3.09
Μοριακό βάρος	269.8 g/mol
Σημείο τήξης	40.5 – 41.5 ⁰ C

Πίνακας 3. Δομή και ιδιότητες του φυτοφαρμάκου alachlor.

Τα φυτοφάρμακα και τα τασιενεργά είναι δυνατόν να συνυπάρχουν σε τελικά προϊόντα, επειδή τα συσκευάσματα φυτοφαρμάκων (pesticide formulations) περιέχουν συνήθως εκτός από τα ενεργά συστατικά και πολλά άλλα βοηθητικά συστατικά (adjuvants). Αυτά τα συστατικά προστίθενται για να ενισχύσουν την αποτελεσματικότητα (βιοδιαθεσιμότητα – bioavailability) των συσκευασμάτων φυτοφαρμάκου με την βελτίωση της διαλυτότητας ή της συμβατότητας των ενεργών συστατικών. Άλλες λειτουργίες μπορεί να είναι η ενίσχυση της προσρόφησης, η διείσδυση και εκτόπιση των ενεργών συστατικών προς το στόχο, η αύξηση στην αντίσταση της επίδρασης της βροχής, και η διαφοροποίηση της εκλεκτικότητας του ενεργού συστατικού προς διαφορετικά φυτικά είδη.

Τα τασιενεργά αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα αυτών των βοηθητικών συστατικών και ειδικότερα τα μη ιοντικά τασιενεργά χρησιμοποιούνται πιο συχνά. Έως τώρα, κυρίως οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες, οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες και οι αιθοξυλιωμένες αλκυλαμίνες έχουν βρεί εφαρμογή στα αγροχημικά συσκευάσματα καθώς και ως βοηθητικά ψεκασμού (spray adjuvants) [Krogh 2003].

3.2 Μέταλλα

Η τεχνική MEUF έχει διερευνηθεί για την εφαρμογή της στην συγκράτηση βαρέων μετάλλων από υδατικά συστήματα. Η δύναμη συνένωσης (binding force) ανάμεσα στις επιφανειοδραστικές ουσίες και τη διαλυμένη ουσία που πρέπει να ανακτηθεί είναι απολύτως αναγκαία για να επιτευχθεί αποτελεσματική συγκράτηση μέσω της MEUF. Δυο διαφορετικές τεχνικές έχουν εφαρμοσθεί για την εκχύλιση των μεταλλικών ιόντων μέσω μικυλίων για την οποία πολλά παραδείγματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία,. Στην πρώτη περίπτωση, μια απλή ηλεκτροστατική έλξη του μεταλλικού ιόντος στην επιφάνεια του αρνητικά φορτισμένου μικυλίου λαμβάνει χώρα. Πολυσθενή μεταλλικά ιόντα έχουν επιτυχώς ανακτηθεί μέσω MEUF χρησιμοποιώντας ανιοντικά τασιενεργά (π.χ. SDS) που έχουν αντίθετο φορτίο [Scamehorn et al. 1994].

Ωστόσο, η εφαρμογή αυτής της μεθόδου περιορίζεται, καθώς είναι πολύ ευαίσθητη στα αποτελέσματα της ιοντικής ισχύος και η έκταση της δέσμευσης πολυσθενών ιόντων ελέγχεται από την ισορροπία ιοντοεναλλαγής. Στην δεύτερη περίπτωση, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ενός πραγματικού συμπλόκου ανάμεσα στο μεταλλικό ιόν και σε ένα λιπόφιλο παράγοντα εκχύλισης (ή χηλικό παραγόνα ή συμπλοκοποιητή) που διαλυτοποιείται στον υδρόφοβο πυρήνα. Με αυτή την τεχνική που ονομάζεται (LM – MEUF),

μπορεί να επιτευχθεί ο εκλεκτικός διαχωρισμός μεταλλικών ιόντων του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου [Hebrant et al. 1994, Ismael and Tondre 1992, Klepac et al. 1991].

Τοξικότητα του ψευδαργύρου

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), , δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των *daphnia* στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al., (Aquat Toxicol. 2006).

Το να καταπιεί κάποιος ένα αμερικανικό νόμισμα του ενός cent (98% ψευδάργυρος) μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στη γράμμωση του στομαχιού λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο όξινο γαστρικό υγρό (Bothwell and Mair, PEDIATRICS 2003).

Ειδικότερα για την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου με σκοπό την ανάκτηση του μετάλλου κατά την παραγωγή και τον εξευγενισμό του η τον καθαρισμό υδατικών συστημάτων στην βιβλιογραφία αναφέρονται ερευνητικές προσπάθειες: Διαχωρισμός δισθενών ιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, χαλκού και ασβεστίου από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας MEUF (τασιενεργό SDS, μεμβράνη CA). Διαλείποντος έργου αναδεδυμένο κελλί. Δυνατότητα απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων και των μιγμάτων τους με συγκράτηση τουλάχιστον 96 %. [Scamehorn et al. 1994].

Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Cd, Pb, Cu, Ni,Zn) από προσομοιωμένα και πραγματικά υδατικά απόβλητα εργοστασίου εξευγενισμού μετάλλων .Συνεχούς λειτουργίας κελλί εφαιπτομενικής ροής. Διερεύνηση της εκλεκτικής και ολικής απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων σε συνδυασμό με φυσικά τασιενεργά. Μελέτη της επίδρασης του τύπου του τασιενεργού, του μετάλλου και της αναλογίας τασιενεργού/μετάλλου στην απόδοση της MEUF .[Huang et al.(1994)].

Μελέτη της συσχέτισης ψευδαργύρου και χαλκού σε μικύλλια βιοτασιενεργών απομακρυνσή τους μέσω υπερδιήθησης. (βιοτασιενεργά, μεμβράνη νιτροκυτταρίνη) Διαλείποντος έργου αναδευόμενο κελλί. Χρησιμοποίηση της τεχνικής της υπερδιήθησης και των μετρήσεων δυναμικού Ζήτα για τον καθορισμό του μηχανισμού της απομάκρυνσης των μετάλλων μέσω των τασιενεργών.[Mulligan et al. (2001)]

Εφαρμογή της MEUF για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας συγκράτησης μεταλλικών ιόντων ψευδαργύρου από τη μεμβράνη μέσω της μεταβολής της συγκέντρωσης του SDS και της παρουσίας θρομβωτικών ιόντων Al^{3+} . Διαλείποντος έργου αναδευόμενο κελλί. Στις συνθήκες που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε φαινόμενη αντιστροφή φορτίου στην επιφάνεια του μικυλίου και μείωση του στομώματος σε σχέση με τις συνθήκες όπου δεν υπήρχε αντιστροφή φορτίου. Υπήρξε βελτίωση της επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων με βαρέα μέταλλα.[Hankins et al. (2006)

4. Προσρόφηση

4.1 Γενικά

Η προσρόφηση των τασιενεργών σε στερεές επιφάνειες είναι σημαντική σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, π.χ. διασπορά των στερεών σε υδατικά διαλύματα, απορρυπαντικότητα, διαλυτοποίηση χημικών κ.α [Holmberg 2003d, Rosen 1989c].

Η προσρόφηση των τασιενεργών καθορίζεται κυρίως από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι η αλληλεπίδραση του τασιενεργού με την επιφάνεια και ο δεύτερος είναι η υδροφοβικότητα του τασιενεργού, που προκαλεί το λεγόμενο υδροφοβικό φαινόμενο (hydrophobic effect). Αυτή η ωθούσα δύναμη συνδέεται στενά με τη δομή του τασιενεργού και συνεπώς με τα χαρακτηριστικά διαλυτότητας του τασιενεργού στο νερό. Έχει βρεθεί ότι είναι η κυρίαρχη ωθούσα δύναμη στην προσρόφηση τασιενεργών σε πολλές περιπτώσεις. Ο λόγος είναι ότι στις υδρόφοβες επιφάνειες τα τασιενεργά προσροφώνται γενικώς με το υδρόφοβο τμήμα τους σε επαφή με την επιφάνεια και το αντίστοιχο υδρόφιλο σε επαφή με το διάλυμα. Αυτή η διαμόρφωση προκαλείται αυθόρμητα από την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, η οποία δημιουργεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τασιενεργού και το σχηματισμό μικυλίων και η οποία απομακρύνει το υδρόφοβο τμήμα από το υδατικό περιβάλλον σε πιο υδρόφοβη περιοχή μέσω της προσρόφησης. Πράγματι, έχει βρεθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης βρίσκεται πολύ κοντά στην ελεύθερη ενέργεια μικυλιοποίησης του τασιενεργού [Holmberg 2003d].

Σε πολύ πολικές επιφάνειες, από την άλλη πλευρά, τα τασιενεργά (σε μικρές συγκεντρώσεις) προσροφώνται με την πολική ομάδα σε επαφή με την επιφάνεια λόγω της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην υδρόφιλη ομάδα (κεφαλή) και την επιφάνεια.

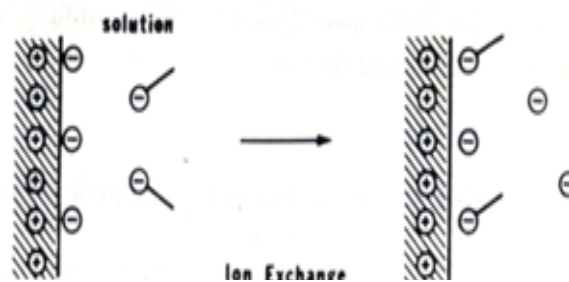
Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, δύο διαφορετικές δομές στην επιφάνεια είναι πιθανές. Εάν υπάρχει ισχυρή έλξη ανάμεσα στην ομάδα κεφαλή του τασιενεργού και την επιφάνεια, σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα, όπου οι υδρόφιλες ομάδες είναι σε επαφή με την επιφάνεια και οι υδρόφοβες βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα. Αυτή η δομή προσρόφησης δημιουργεί μια υδρόφοβη επιφάνεια, η οποία με τη σειρά της προσροφά περαιτέρω τασιενεργά με την ίδια διαμόρφωση όπως περιγράφηκε για τις υδρόφοβες επιφάνειες, π.χ. ένα διμοριακό στρώμα τασιενεργού θα δημιουργηθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα, στην προσρόφηση φορτισμένων τασιενεργών σε αντίθετα φορτισμένες επιφάνειες [Holmberg 2003d].

Εάν όμως η έλξη ανάμεσα στην υδρόφιλη ομάδα του τασιενεργού (κεφαλή) και στην επιφάνεια είναι ενδιάμεσης έντασης, τότε μικύλια ή άλλα συσσωματώματα τασιενεργού θα σχηματισθούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή η έλξη ανάμεσα στα υδρόφοβα υδρογονοανθρακικά τμήματα είναι ισχυρότερη από ό,τι η έλξη ανάμεσα στις κεφαλές του τασιενεργού και την επιφάνεια. Η συσσωμάτωση του τασιενεργού στην επιφάνεια είναι ζήτημα ισορροπίας ανάμεσα στην αλληλεπίδραση της κεφαλής του τασιενεργού με την επιφάνεια και την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα υδρόφοβα τμήματα του τασιενεργού [Holmberg 2003d].

4.2 Μηχανισμοί προσρόφησης

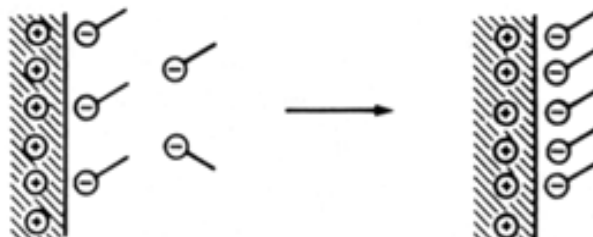
Οι μηχανισμοί προσρόφησης ιοντικών και μη ιοντικών τασιενεργών είναι δυνατόν να ταξινομηθούν ως ακολούθως [Rosen 1989c, Myers 1988e]:

1. Ιοντοεναλλαγή Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει την αντικατάσταση των περιβαλλόντων ιόντων (counterions) των προσροφημένων από το διάλυμα με όμοια φορτισμένα ιόντα τασιενεργών (Σχ.7).



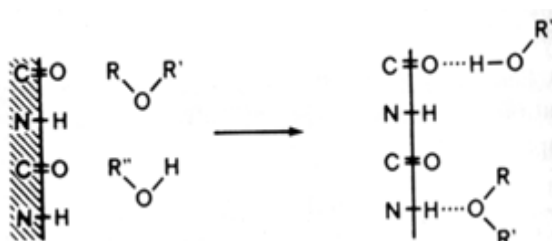
Σχήμα 7. Μηχανισμός ιοντοεναλλαγής

2. Ζεύξη ιόντων Η προσρόφηση των ιόντων τασιενεργού μπορεί να λάβει χώρα από το διάλυμα σε αντίθετα φορτισμένα ενεργά κέντρα (Σχ.8).



Σχήμα 8. Μηχανισμός ζεύξη ιόντων

3. Δεσμός υδρογόνου Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο υπόστρωμα και το προσροφητικό μέσο (Σχ.9).



Σχήμα 9. Μηχανισμός δεσμού υδρογόνου

4. Προσρόφηση μέσω της πόλωσης των π ηλεκτρονίων. Προσρόφηση σε στερεά υποστρώματα που είναι αποτέλεσμα των ελκτικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στον αρωματικό πυρήνα του προσροφητικού μέσου και στα θετικά φορτισμένα κέντρα του υποστρώματος.

5. Προσρόφηση μέσω δυνάμεων διασποράς van der Waals. Η προσρόφηση μέσω αυτού του μηχανισμού γενικά αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους της προσροφούμενης ουσίας. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να δράσει ως συμπληρωματικός μηχανισμός στους άλλους τύπους της προσρόφησης (Σχ.10).



Σχήμα 10. Μηχανισμός προσρόφησης μέσω δυνάμεων διασποράς

6. Προσρόφηση μέσω εναλλασσόμενης υδρόφοβης δέσμευσης. Αυτός ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα όταν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις του τασιενεργού γίνονται αρκετά μεγάλες ώστε να επιτρέψουν την προσρόφηση μέσω συσσωμάτωσης των αλυσίδων. Μέσω αυτού του μηχανισμού σε υψηλή κάλυψη της επιφάνειας προσρόφηση από την υγρή φάση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στα ήδη προσροφημένα μόρια τασιενεργού.

Με την απουσία φορτισμένων κέντρων, η προσρόφηση μη ιοντικών τασιενεργών σε στερεές επιφάνειες γενικά ακολουθεί τους μηχανισμούς 3 – 6 [von Rubinski 1988].

Κινητική προσρόφησης :

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια: Μεταφορά στη μάζα του υγρού: Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω στους κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.

Μεταφορά με διάχυσης στο επιφανειακό στρώμα: Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος στους την 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 , γιατί ο ρυθμός στους φυσικής προσρόφησης είναι μικρός.

Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα στους ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. 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 [Metcalf & Eddy: "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003].

Ισόθερμες προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης [Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων»,

Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.]

Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή.

Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Όπου:

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή,

C_o : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα,

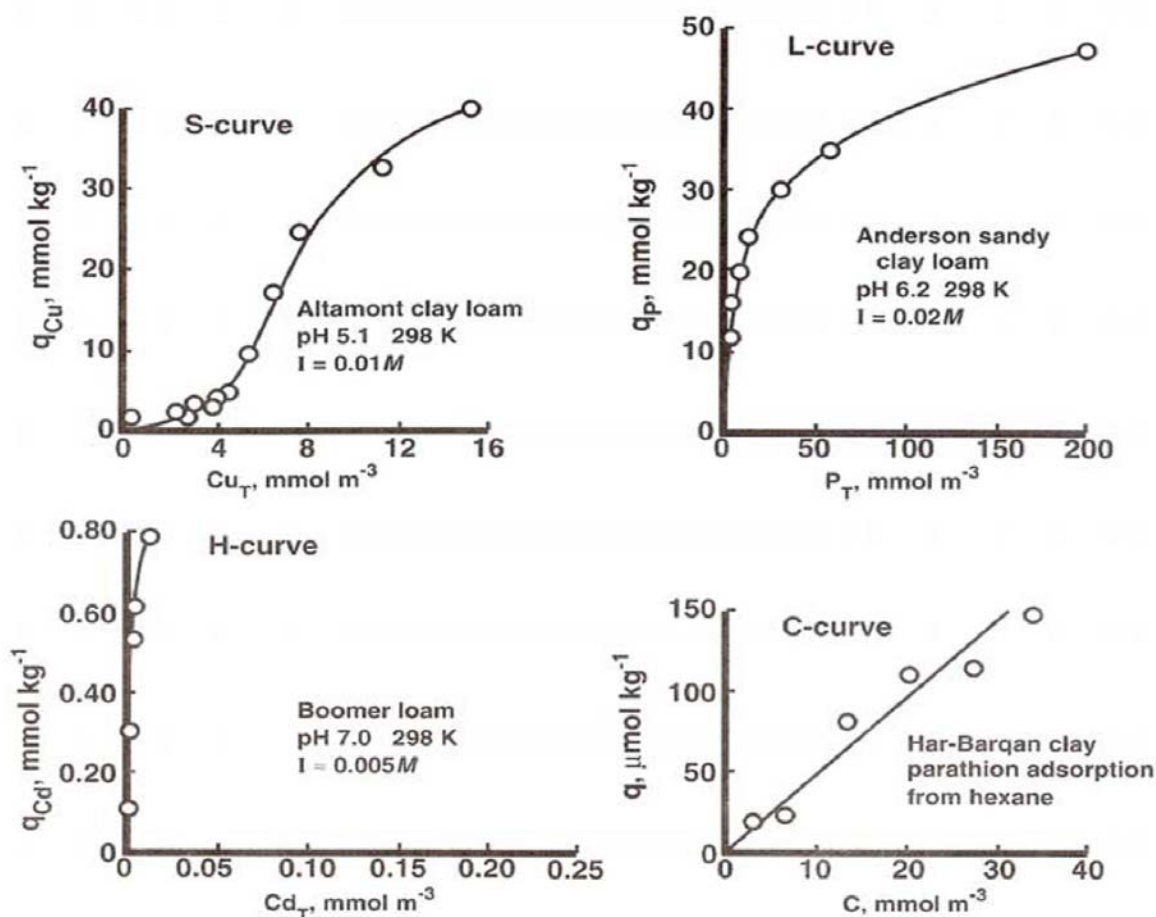
C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας mg/L,

V : ο όγκος της υγρής μάζας,

m : η μάζα του προσροφητή.

Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. [Brunauer, S. 1945. [The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I. Princeton Univ. Press Princeton, New Jersey]. 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 στο Σχήμα 11. [Goldberg, S., and G. Sposito. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J.48:779-783].



Σχήμα 11. Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης.

Ο Ν Ο Μ Α	Ε Ξ Ι Σ Ω Σ Η Ι Σ Ο Θ Ε Ρ Μ Η Σ	ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (1)$	Χημορρόφηση και φυσική προσρόφηση
Freundlich	$v = k \frac{1}{p^n}, (n > 1) \quad (2)$	Χημορρόφηση και φυσική προσρόφηση
Henry	$v = k' p \quad (3)$	Χημορρόφηση και φυσική προσρόφηση
Slygin Frumkin (Temkin)	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{1}{\alpha} \ln c_a p \quad (4)$	Χημορρόφηση
Brunauer Emmet Teller (B.E.T.)	$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0} \quad (5)$	Φυσική προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων

Πίνακας 14. Επιλογή ισοθέρμων προσρόφησης

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 (1)-(5) 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.

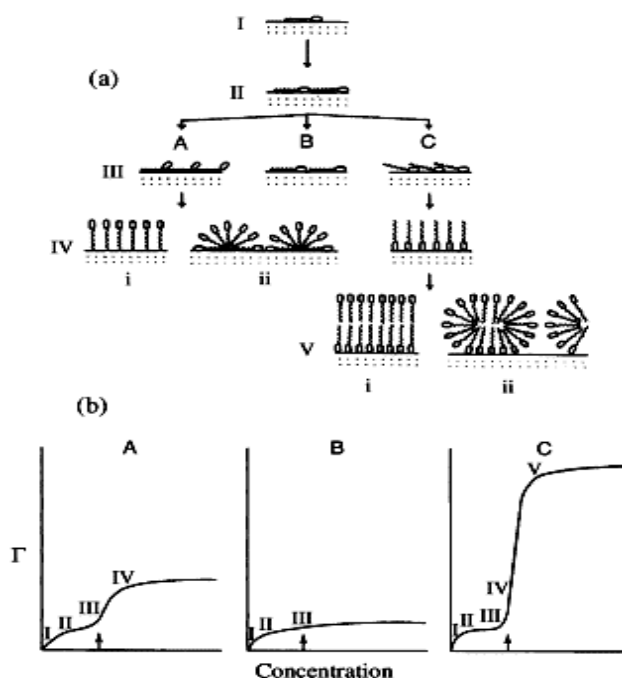
Με όσο έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα μπορούμε να πούμε ότι οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν αν διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας. Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης τα οποία κατατάσσονται σε μια από τις πιο πάνω γενικές κατηγορίες [Spark, K. M., Johnson B.B., Wells J.D., (1995). Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides].

4.3 Προσρόφηση μη ιοντικών τασιενεργών

Τα μη ιοντικά τασιενεργά προσροφώνται κυρίως κατά φυσικό τρόπο παρά ηλεκτροστατικά ή χημικά. Όμως, διαφέρουν από πάρα πολλά άλλα τασιενεργά στο γεγονός ότι αρκετά μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση, θερμοκρασία ή μοριακή δομή του προσροφητικού μέσου μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση. Αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις προσροφούμενης ουσίας – προσροφούμενης ουσίας (adsorbate – adsorbate interactions) και προσροφούμενης ουσίας – διαλύτη (adsorbate – solvent) και προσροφούμενης ουσίας – προσροφητικού μέσου, οι οποίες προκαλούν συσσωμάτωση τασιενεργού στο κύριο διάλυμα και οδηγούν σε αλλαγή του προσανατολισμού και της χωροθέτησης στην επιφάνεια.

Το σχήμα 11(α) παρουσιάζει μια γενική σχηματική πορεία των πιο πιθανών αλλαγών προσανατολισμού οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση του μορίου του τασιενεργού από το διάλυμα στη στερεή επιφάνεια.

Και Το σχήμα 11 (b) δείχνει τρεις ισόθερμες προσρόφησης που αντιστοιχούν στις διαφορετικές πορείες προσρόφησης που φαίνονται στο σχήμα 10(α) [Somansudaran 1997].



Σχήμα 12. Πορεία προσρόφησης μορίων μη ιοντικών τασιενεργών

Η προσρόφηση από υδατικό διάλυμα μη ιοντικών τασιενεργών εξαρτάται από την ισορροπία των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις υδρόφοβες δυνάμεις και το πολικό τμήμα του τασιενεργού ανεξάρτητα εάν η επιφάνεια είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη. Αυτή η ισορροπία εκφράζεται από τους Holmberg et al. (2000d) με την κρίσιμη παράμετρο χωροθέτησης (CPP – Critical Packing Parameter). Η προσρόφηση αυξάνεται καθώς η παράμετρος CPP αυξάνεται. Η αύξηση της παραμέτρου CPP ενός συστήματος μονής αλυσίδας μη ιοντικού τασιενεργού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Αύξηση της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας του τασιενεργού.
 - Αντικατάσταση διακλαδωμένης υδρογονοανθρακικής αλυσίδας τασιενεργού με ευθείας αλυσίδας με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.
 - Μείωση του μήκους της πολυαιθυλενοξειδικής αλυσίδας του τασιενεργού.
 - Αύξηση της θερμοκρασίας
 - Προσθήκη άλατος (ηλεκτρολύτη).
- Περαιτέρω, μείωση της παραμέτρου CPP των μη ιοντικών τασιενεργών μπορεί να επιτευχθεί με τη προσθήκη μη ιοντικού τασιενεργού στο σύστημα.

Η έρευνα της προσρόφησης των μη ιοντικών τασιενεργών σε στερεά αφορά κυρίως υδατικά διαλύματα. Έμφαση έχει δοθεί στην έρευνα της μεταβολής των τεχνικών και χημικών χαρακτηριστικών του στερεού προσροφητικού μέσου. Ως τυπικά μη ιοντικά τασιενεργά στις περισσότερες έρευνες έχουν χρησιμοποιηθεί οι πολυοξαιθυλενικές αλκοόλες, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_xH$ και οι πολυοξαιθυλενικές αλκυλοφαινόλες, $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_xH$. Η προσρόφηση των πολυοξαιθυλιωμένων αλκυλοφαινολών διαφέρει από αυτή των πολυοξαιθυλιωμένων αλκοολών. Στην πρώτη περίπτωση των αλκυλοφαινολών, ο αρωματικός δακτύλιος εξασκεί συγκεκριμένες δυνάμεις αλληλεπίδρασης ιδιαίτερα με τα υδρόφοβα στερεά. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι συνήθως του τύπου Langmuir και το ύψος του πλατώ των ισοθέρμων μειώνεται με την αύξηση του αριθμού ομάδων αιθυλενοξειδίου [von Rubinski 1988].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.Υλικά και συσκευές

5.1 Τασιενεργά

Τα τασιενεργά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

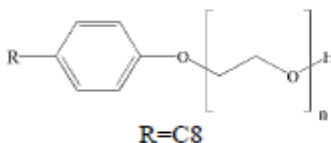
α) X114(Triton) (αιθοξυλιωμένη οκτυλφαινόλη). Η δομή και οι ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα 5.

β) 91-8E (Neodol), (αιθοξυλιωμένη αλκοόλη). Η δομή και οι ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα 6.

γ) L16-95, S16-70 (Ζαχαροεστέρες) (Sucrose or sugar esters). Η δομή και οι ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα7.

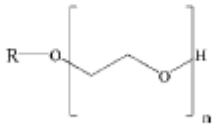
Τασιενεργό	Αριθμός n^a	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	HLB b	ΚΣΜ γ x 10 $^{-4}$ (mol/l)	Διαλυτότητα $s^δ$
X-114	8	558	12.4	2.65	$s^δ$

Δομή:

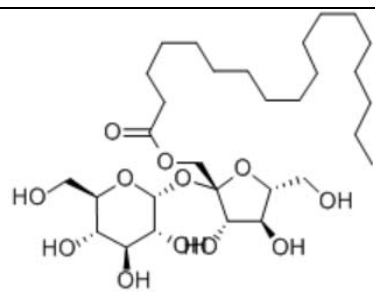
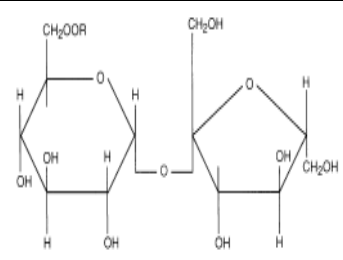


α: n είναι ο αριθμός αιθυλενοξειδίων στον ανωτέρω συντακτικό τύπο, β: σημαίνει Υδρόφιλη – Λιπόφιλη ισορροπία, γ: Κρίσιμη συγκέντρωση μικελίου σύμφωνα με τον κατασκευαστή του προϊόντος (CMC – critical micelle concentration), δ: άμεσα διαλυτό στο νερό.

Πίνακας 5. Ιδιότητες του Triton 114

Τασιενεργό	Αριθμός n^d	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	HLB ^β	ΚΣΜ ^γ x 10 ⁻⁴ (mol/l)	Διαλυτότητα
91-8E	8	512	13.7	10	s
Δομή:					
<p>Η κατανομή του αριθμού ατομών άνθρακα είναι C9: 18%, C10: 50%, C11:32%. Συνεπώς ο μέσος αριθμός ατόμων άνθρακα είναι 10.14.</p>					

Πίνακας 6. Ιδιότητες του Neodol 91-8E

Τύπος	MB	Δομή	HLB	Purity of combined fatty acids (%)	R (C)	Form
S-1670	608.7		4	70	18	Powder
L-1695	561.1		4.3	95	12	Pellet

Πίνακας 7. Ιδιότητες της ομόλογης σειράς ζαχαροεστέρων.

Στα τασιενεργά (Triton, Neodol) το υδρόφιλο τμήμα του μορίου αποτελείται από έναν αριθμό αιθοξυλιωμένων ομάδων $(CH_2CH_2O)_n$, ενώ στους ζαχαροεστέρες αποτελείται από τα ελεύθερα υδροξύλια της ζαχαρόζης (στο μονοεστέρα 7). Το υδρόφοβο τμήμα είναι η υδρογονοανθρακική αλυσίδα.

Η διαφορά ανάμεσα στο Triton 114 και Neodol 91-8E έγκειται στη φύση της υδρόφοβης υδρογονοανθρακικής αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, το υδρόφοβο τμήμα της σειράς Triton περιέχει μια διακλαδωμένη ανθρακική αλυσίδα με οκτώ άτομα άνθρακα και έναν αρωματικό δακτύλιο, (με υδροφοβικότητα 3.5 άτομα άνθρακα), άρα συνολικά 11.5 άτομα άνθρακα ενώ της σειράς Neodol αποτελείται από μια υδρογονοανθρακική αλυσίδα κατά 80 % γραμμική και κατά 20% διακλαδωμένη με μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα 10.14. Σύμφωνα με τα τεχνικά φυλλάδια του κατασκευαστή, η σειρά Neodol έχει καθαρότητα της τάξης του 100 % και η σειρά Triton καθαρότητα της τάξης του 97%.

Η διαφορά μεταξύ των ζαχαροεστέρων S-1670 L-1695 οφείλεται στον αριθμό ατόμων άνθρακα της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας δηλαδή ο S-1670 είναι πιο υδρόφοβος (18 C) σε σχέση με τον L-1695 (12 C).

Τα κριτήρια για την επιλογή των μη ιοντικών τασιενεργών ήταν:

1. Η διάθεση των επιλεγθέντων τασιενεργών σε ομόλογες σειρές (με την ίδια υδρόφοβη αλλά διαφορετική υδρόφιλη ομάδα) και σε ικανοποιητική καθαρότητα ώστε να είναι δυνατή η μελέτη της διαφοροποίησης των αλληλεπιδράσεων, που προκαλείται στα εξετασθέντα διεπιφανειακά φαινόμενα. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στη βαθμιαία μεταβολή των υδρόφιλων ομάδων στο μόριο μεταξύ των μελών κάθε ομόλογης σειράς.
2. Η επιλογή δύο ομόλογων σειρών με διαφορετική υδρόφοβη ομάδα αλλά παρόμοια συνολική υδροφοβικότητα (η μία υδρόφοβη ομάδα περιέχει και αρωματικό δακτύλιο και η άλλη μόνο αλκυλική αλυσίδα). Η επιλογή αυτή επιτρέπει την πιθανολόγηση μηχανισμών με βάση την υδρόφοβη ομάδα και την ερμηνεία της διαφοροποιημένης συμπεριφοράς στην εξέταση των διεπιφανειακών φαινομένων.

- 3.** Τα τασιενεργά ανήκουν σε κατηγορίες με ευρύτατη χρήση εφαρμογών και κυρίαρχη θέση τόσο στο ερευνητικό όσο και εμπορικό επίπεδο.
- 4.** Η ελλιπής διερεύνηση των τασιενεργών αυτών σε συστηματικές μελέτες με αυτή την προσέγγιση στην αποκάλυψη των αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια των μεμβρανών.
- 5.** Ο μη ιοντικός χαρακτήρας των τασιενεργών αποκλείει την ανάπτυξη ισχυρών ή λιγότερο ισχυρών δυνάμεων στη διεπιφάνεια.

- 6.** Οι μικρές τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλίου και τα μεγάλα μικύλια των μη ιοντικών τασιενεργών, τα οποία επιτρέπουν τη χρήση μεμβρανών υψηλού cut 110 – off (και κατά συνέπεια υψηλούς ρυθμούς ροής) [Dunn et al. 1985, Szymanowski 2000].

5.2 Μεμβράνες

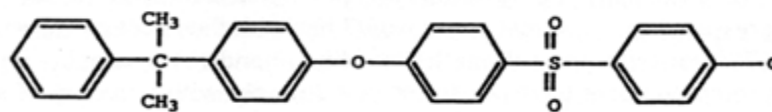
Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν :

α) Πολυσουλφόνιο με cut-off 5000 (5KPSU), και 30000 (30KPSU)

β) Οξική Κυτταρίνη με 5000 (5KH), και 30000 (30KH)

Πολυσουλφόνες (PSU):

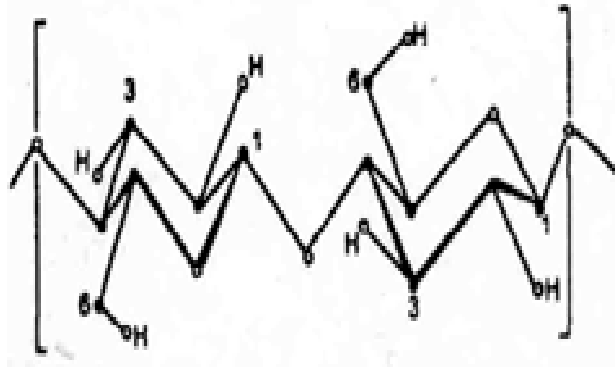
Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών (diphenylene sulfone). Η ομάδα $-SO_2$ είναι αρκετά σταθερή και κάθε ένα από τα μόρια του οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Τέλος, οι ομάδες φαινυλο-σουλφονών (phenyl sulfone) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα (Σχήμα 13) [Cheryan 1998b, Merry 1996].



Σχήμα 13. Δομή πολυσουλφόνης

Οξική κυτταρίνη (KH)

Η αρχική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη η οποία είναι ένα πολυμερές από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης (Σχ.14). Η κυτταρίνη και τα παράγωγα της είναι, γενικά, ευθύγραμμα και άκαμπτα μόρια, σε σχήμα ράβδου και αυτές οι ιδιότητες θεωρούνται σημαντικές στις εφαρμογές της υπερδιήθησης. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων ή τριχίδια βαμβακόσπορου (cotton linters), εάν και υπήρξε ενδιαφέρον για μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία είναι χημικά τροποποιημένος χαρτοπολτός.



Σχήμα 14. Δομή κυτταρίνης

Η οξική κυτταρίνη (CA) παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ). Μία ακόμα σημαντική φυσική ιδιότητα της κυτταρίνης είναι ο βαθμός πολυμερισμού της που είναι 100-200, δηλαδή μοριακό βάρος περίπου 25000-80000. Τα πλεονεκτήματα της οξικής κυτταρίνης και των παραγώγων της ως υλικά μεμβρανών συνοψίζονται παρακάτω:

Υδροφιλικότητα η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ελαχιστοποίηση του «στομώματος» των μεμβρανών. Υψηλές τιμές ροής για μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων .Σχετικά εύκολη Παρασκευή .Χαμηλό κόστος [Cheryan 1998b, Merry 1996].

5.3 Ρύποι

α) Alachlor:

Το Alachlor (φυτοφάρμακο): ήταν σε μορφή σκόνης, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα σε συγκέντρωση 0,05 gr\L.

β) Zn⁺⁺:

Χρησιμοποιήθηκε το άλας του Zn(NO₃)₂ και παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 5 ppm Zn⁺⁺ με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας (1,9988 gr\L) Zn(NO₃)₂.

5.4 Συσκευές:

Χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας ανακινούμενο παλινδρομικώς (Σχ 15).



Σχήμα 15. Υδατόλουτρο ανακινούμενο παλινδρομικώς

6 Πειραματική Διαδικασία

6.1 Παρασκευή των διαλυμάτων ρύπων και τασιενεργών

- 1) Υδατικά διαλύματα Alachlor ($0,01\text{g/L}$, $0,02\text{g/L}$, $0,04\text{g/L}$, $0,05\text{g/L}$).
- 2) Υδατικό διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,5 ppm δηλαδή $0,5\text{ gr/L}$ (Zn^{++}) σε ένα λίτρο νερό.
- 3) Υδατικά διαλύματα Triton X114 με συγκεντρώσεις 0,5, 1, 2, 3 CMC. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 3 CMC από το Triton X114 : Ζυγίστηκαν $3 \cdot 0,15 = 0,45\text{g}$ και μετά διαλύθηκαν σε ένα λίτρο νερό. Με κατάλληλη αραιώση του πυκνού διαλύματος παρασκευάστηκαν τα αραιότερα διαλύματα 0,5, 1, 2 CMC.
- 4) Υδατικά διαλύματα Neodol 91-8E με συγκεντρώσεις 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC, 3 CMC. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 3 CMC από το Neodol 91-8E . Ζυγίστηκαν $3 \cdot 0,512 = 1,536\text{ gr}$ και μετά διαλύθηκαν σε ένα λίτρο νερό. Με κατάλληλη αραιώση του πυκνού διαλύματος παρασκευάστηκαν τα αραιότερα διαλύματα 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC.
- 5) Υδατικά διαλύματα ζαχαροεστέρα L1695 με συγκεντρώσεις 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC, 3 CMC. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 3 CMC από το ζαχαροεστέρας L1695. Ζυγίστηκαν $3 \cdot 0,95 = 2,85\text{ gr}$ και μετά διαλύθηκαν σε ένα λίτρο νερό. Με κατάλληλη αραιώση του πυκνού διαλύματος παρασκευάστηκαν τα αραιότερα διαλύματα 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC.
- 6) Υδατικά διαλύματα ζαχαροεστέρα S1670 με συγκεντρώσεις 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC, 3 CMC. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 3 CMC από το ζαχαροεστέρας S1670. Ζυγίστηκαν $3 \cdot 0,8 = 2,4\text{ gr}$ και μετά διαλύθηκαν σε ένα λίτρο νερό. Με κατάλληλη αραιώση του πυκνού διαλύματος παρασκευάστηκαν τα αραιότερα διαλύματα 0,5 CMC, 1 CMC, 2 CMC.

6.2 Προκατεργασία των μεμβρανών:

Πριν από κάθε πείραμα, οι μεμβράνες οι οποίες είναι αποθηκευμένες σε διάλυμα 20% αιθανόλη, κόπηκαν σε μικρά κομμάτια από επίπεδα φύλλα (flat sheets) και ξεπλύθηκαν πλήρως τρεις φορές για 20 s με απιονισμένο νερό για να φύγει η αιθανόλη.

6.3 Πειράματα προσρόφησης

Οι κυκλικές μεμβράνες (flat sheets) τεμαχίζονταν ώστε να προκύψουν συνολικά 30 τεμάχια μεμβράνης. Ακολούθως, τα τεμάχια ξεπλύνονταν με απιονισμένο νερό για να απομαρυνθεί η αιθανόλη, η οποία χρησιμοποιείται για την προστασία της μεμβράνης κατά την αποθήκευση. Μετά κάθε τεμάχιο μεμβράνης (υγρό) ετοποθετείτο σε προζυγισμένη γνωστού βάρους κωνική φιάλη των 25ml και ζυγιζόταν. W_{ma}

6.3.1 Κινητική προσρόφησης

Σε κάθε σειρά πέντε κωνικών φιαλών (οι οποίες περιείχαν 1 τεμάχιο από κάθε μεμβράνη) προστέθηκαν 20ml διαλύματος κάθε τασιενεργού με συγκέντρωση 3 CMC. Επίσης σε άλλες δύο σειρές πέντε κωνικών φιαλών προστέθηκαν 20ml διαλύματος Alachlor(0,05gr\L) και 20ml διαλύματος $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 5 ppm. Οι 30 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στο λουτρό θερμοκρασίας 24 °C. Οι κωνικές απομακρύνονταν από το λουτρό σε χρόνους 30, 60, 120, 180, 240 s για κάθε διάλυμα χημικής ουσίας. Δείγματα από το υπερκείμενο υγρό κάθε φιάλης αναλύονταν για τον προσδιορισμό του τασιενεργού η του κάθε ρύπου. Μετά την απόρριψη του διαλύματος η μεμβράνη ξηραίνονταν και ζυγιζόταν, W_m . Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 120 πειράματα, 30 για κάθε μεμβράνη.

6.3.2 Ισορροπία προσρόφησης

Προσρόφηση τασιενεργών (μορίων η μικυλίων) η ρύπων: Σε κάθε σειρά τεσσάρων κωνικών φιαλών (οι οποίες περιείχαν 1 τεμάχιο μεμβράνης) προστέθηκαν 20ml διαλύματος κάθε τασιενεργού με συγκεντρώσεις 0.5, 1, 2, 3 CMC. Οι 16 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στο λουτρό θερμοκρασίας 24 °C επί 4 ώρες. Δείγματα από το υπερκείμενο υγρό κάθε φιάλης αναλύονταν για τον προσδιορισμό του τασιενεργού. Μετά την απόρριψη του διαλύματος η μεμβράνη ξηραινόταν και ζυγίζοταν, W_m . Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 64 πειράματα, 16 για κάθε μεμβράνη.

Επίσης μελετήθηκε η προσρόφηση του Alachlor σε μια σειρά τεσσάρων κωνικών (οι οποίες περιείχαν 1 τεμάχιο μεμβράνης) όπου προστέθηκαν 20ml διαλύματος Alachlor με περιεκτικότητες 0.01g/L , 0.02 g/L , 0.04 g/L , 0.05 g/L). Οι 16 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στο λουτρό θερμοκρασίας 24 °C επί 4 ώρες. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια παραπάνω διαδικασία.

Επίσης μελετήθηκε η προσρόφηση του Zn^{++} σε μια σειρά τεσσάρων κωνικών (οι οποίες περιείχαν 1 τεμάχιο μεμβράνης) όπου προστέθηκαν 20ml διαλύματος Zn^{++} (1 ppm, 2ppm, 3ppm, 4ppm). Οι 16 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στο λουτρό θερμοκρασίας 24 °C επί 4 ώρες. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια παραπάνω διαδικασία.

6.4 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (Υψηλής Απόδοσης) HPLC

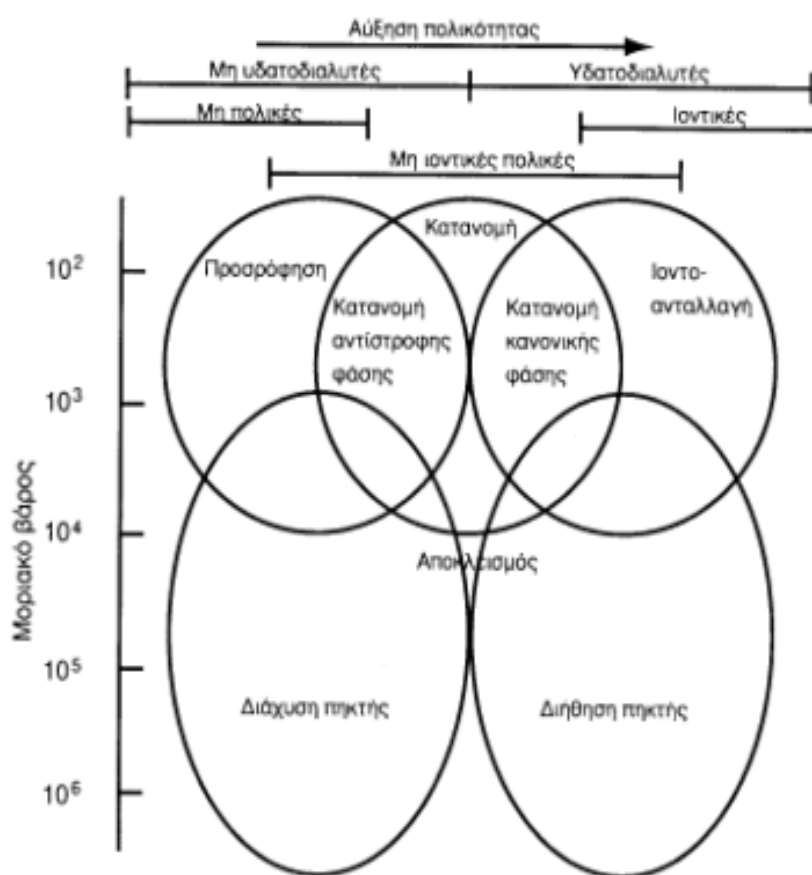
Επειδή ο ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των τασιενεργών και των ρύπων έγινε με την μέθοδο HPLC, περιγράφεται παρακάτω η τεχνική της μεθόδου.

Αρχή της μεθόδου: Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος σε υγρή φάση είναι αποτέλεσμα της συνδιαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητικής υγρής φάσης (οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται διαφορετικά μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης και επομένως μετακινούνται διαφορετικά με τη μορφή ζωνών, και τελικά εκλύονται η μία μετά την άλλη). Το μηχάνημα (**HPLC**) που χρησιμοποιήθηκε κατά την διπλωματική αυτή είναι Το HPLC pump LC1120. (Σχ 16)

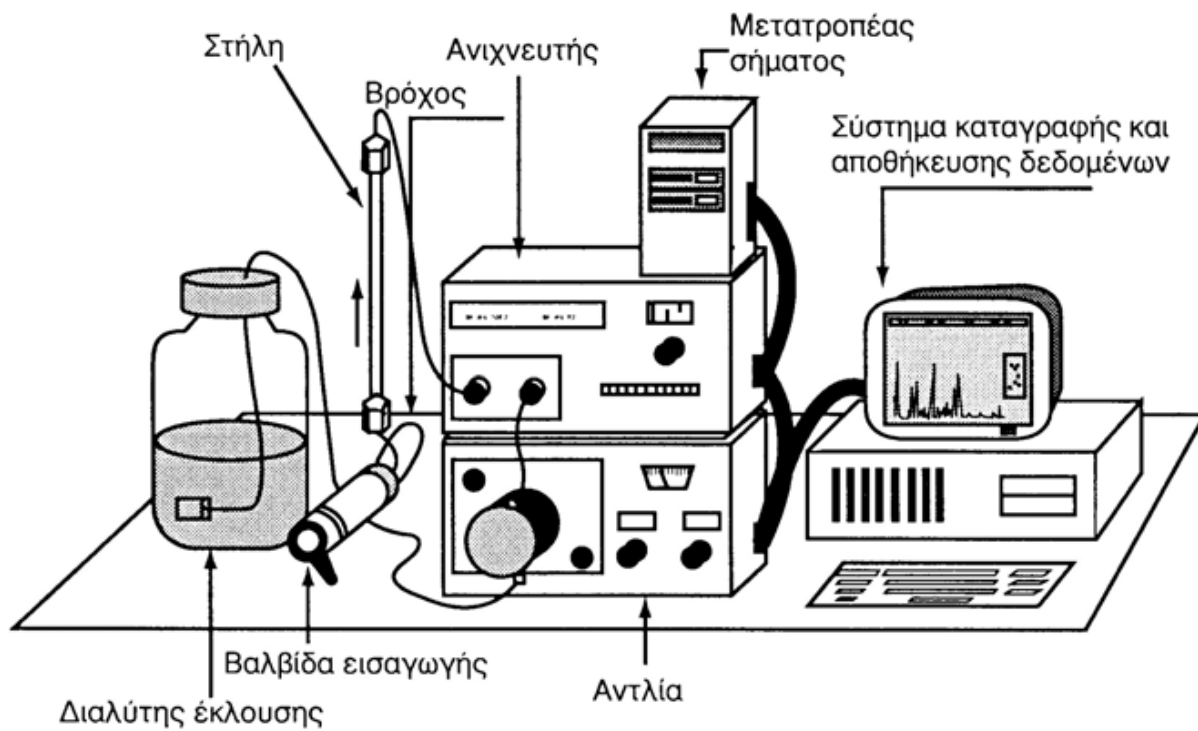


Σχήμα 16.HPLC pump LC1120

Στην HPLC είναι δυνατή η χρήση μίγματος διαλυτών καθώς και η βαθμιαία μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης (gradient elution). Επίσης είναι δυνατή η χρησιμοποίηση αναλυτικών στηλών σε σειρά, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος. Ο χρόνος ανάλυσης με την τεχνική της HPLC είναι συνήθως μικρός της τάξης των μερικών λεπτών, ενώ η ακρίβεια και η επαναληψιμότητά της είναι πολύ καλές. Γενικά, η HPLC είναι μια ευαίσθητη ποιοτική και ποσοτική αναλυτική τεχνική που υπερέχει σε σχέση με τις υπόλοιπες χρωματογραφικές τεχνικές. Εενδείκνυται για την ανάλυση μη πτητικών ή θερμοευαίσθητων ουσιών. Χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό πολλών χημικών ουσιών όπως αμινοξέων, υδατανθράκων, αλκαλοειδών, αφλατοξινών, βιταμινών, φαρμάκων, στεροειδών, αντιβιοτικών, λιπών, κ.α. Στην HPLC μπορούν να εφαρμοστούν όλα τα είδη των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς, με την κατάλληλη επιλογή του υλικού πλήρωσης της στήλης (στατική φάση) και του διαλύτη έκλουσης (κινητή φάση).



Σχήμα 17.εφαρμογές μηχανισμών HPLC στην ανάλυση διαφόρων ενώσεων



Σχήμα 18. Τυπική διάταξη Υγρού Χρωματογράφου Υψηλής Απόδοσης

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της Ε.Ε.Ε η του ρύπου στις μεμβράνες γινότανε με τον παρακάτω τύπο:

$$C_m = \frac{C_0 * V_0 - C_{eq}(V_0 + \Delta V) * 0.0001}{W_d}$$

$$\Delta V = \frac{W_w - W_d}{P}$$

Όπου P είναι η πυκνότητα του νερού ,έτσι αριθμητικά $\Delta V = W_w - W_d$ οπότε έχουμε :

$$C_m = \frac{C_0 * V_0 - C_{eq}(V_0 + W_w - W_d) * 0.0001}{W_d}$$

Όπου :

C_0 αρχική συγκέντρωση σε mg/l

V_0 αρχική ποσότητα διαλύματος σε ml

W_w βάρος υγρής μεμβράνης σε g

W_d βάρος ξηρής μεμβράνης σε g

C_{eq} συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα σε mg/l

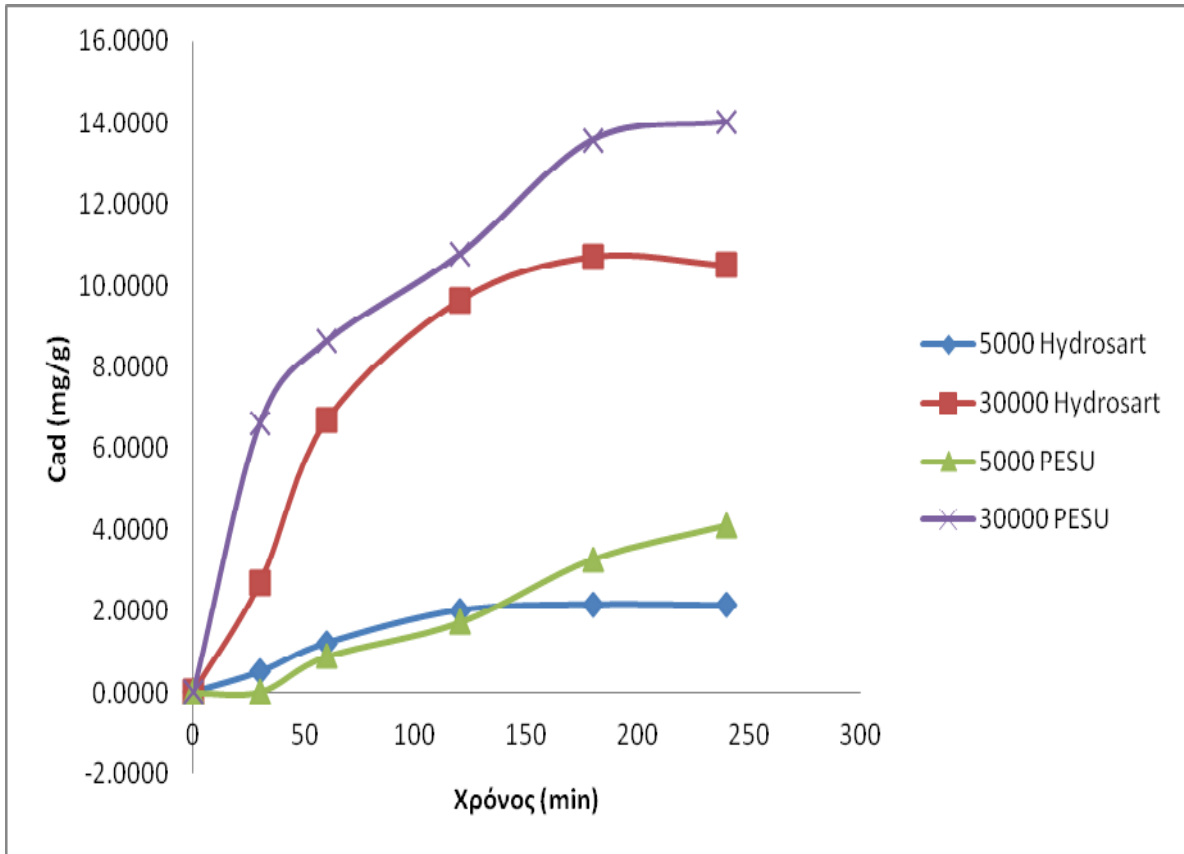
C_m συγκέντρωση ισορροπίας στην μεμβράνη σε mg/g

7.1 Κινητικές προσρόφησης:

Τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης κάθε τασιενεργού (Titon 114, Neodol 91-8E, Ζαχαροεστέρες L-1695, S-1670) καθώς και του Alachlor και του ψευδαργύρου στις τέσσερις μεμβράνες (5KH, 5KPSU, 30KH, 30KPSU) δίνονται στους Πίνακες 8, 9, 10, 11, 12, 13 και τα Σχήματα 19, 20, 21, 22, 23, 24 αντιστοίχως.

Πίνακας 8 Κινητικές προσρόφησης τασιενεργού Triton X114 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

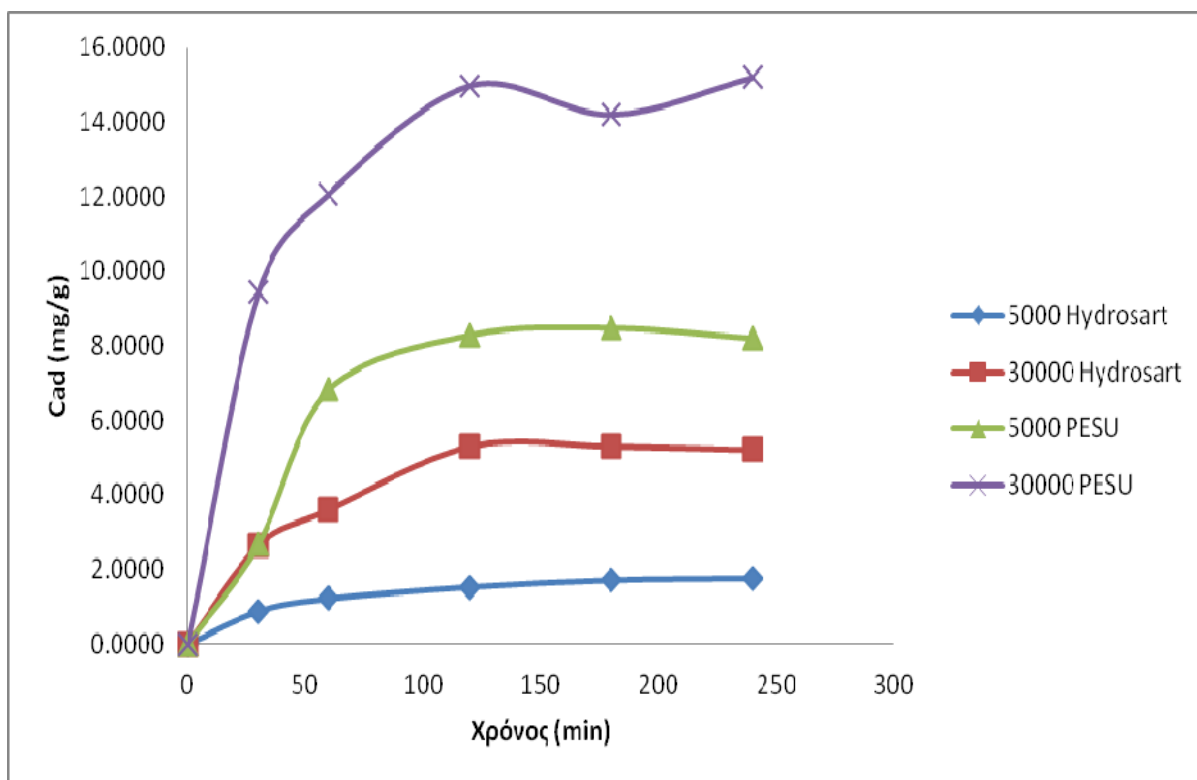
	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
30	0,4970	2,6906	0,0220	6,6086
60	1,2081	6,6841	0,8808	8,6239
120	2,0168	9,6349	1,7197	10,7633
180	2,1644	10,7073	3,2690	13,5775
240	2,1366	10,4969	4,0969	14,0226



Σχήμα 19 Προσρόφηση τασιενεργού Triton X114 σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 9 Κινητικές προσρόφησης τασιενεργού Neodol 91-8E στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

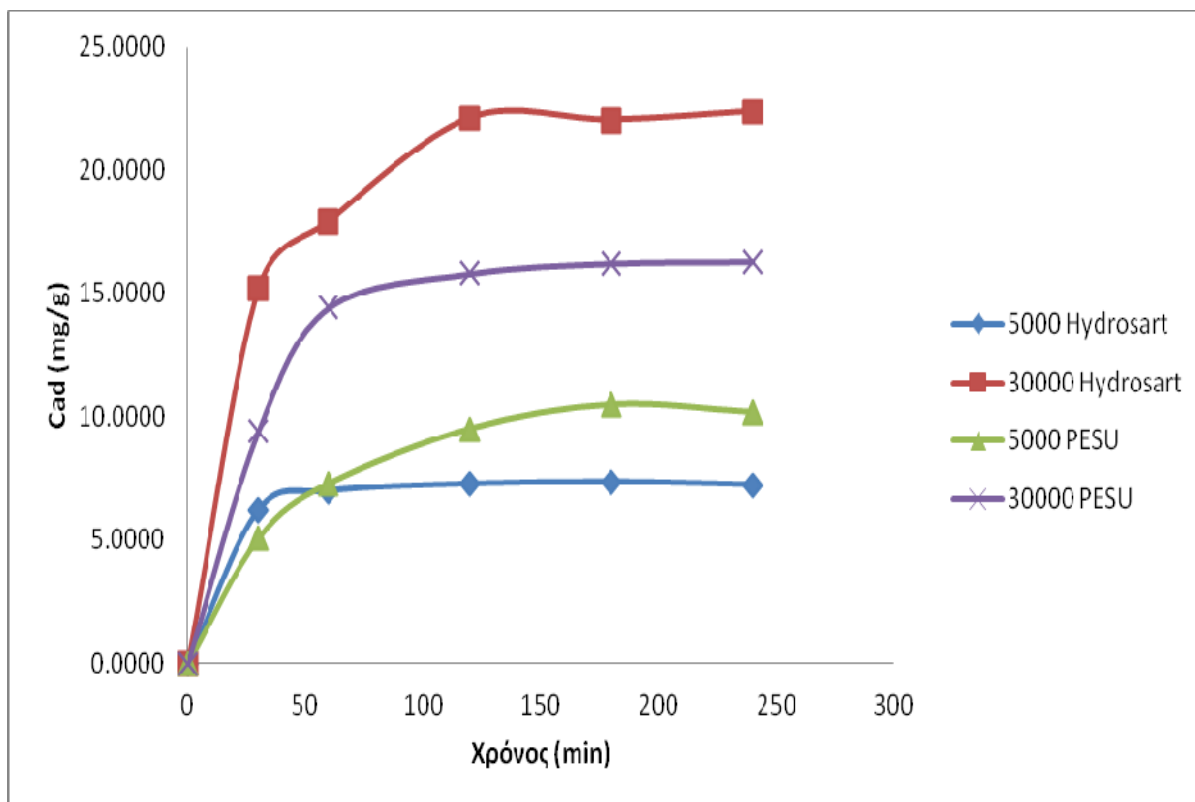
	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
30	0,8796	2,6545	2,6887	9,4230
60	1,2160	3,6073	6,8300	12,0728
120	1,5223	5,3032	8,2897	14,9752
180	1,7052	5,2966	8,4807	14,1952
240	1,7529	5,2074	8,2003	15,1939



Σχήμα 20 Προσρόφηση τασιενεργού Neodol 91-8E σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 10 Κινητικές προσρόφησης τασιενεργού ζαχαροεστέρα L1695
στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

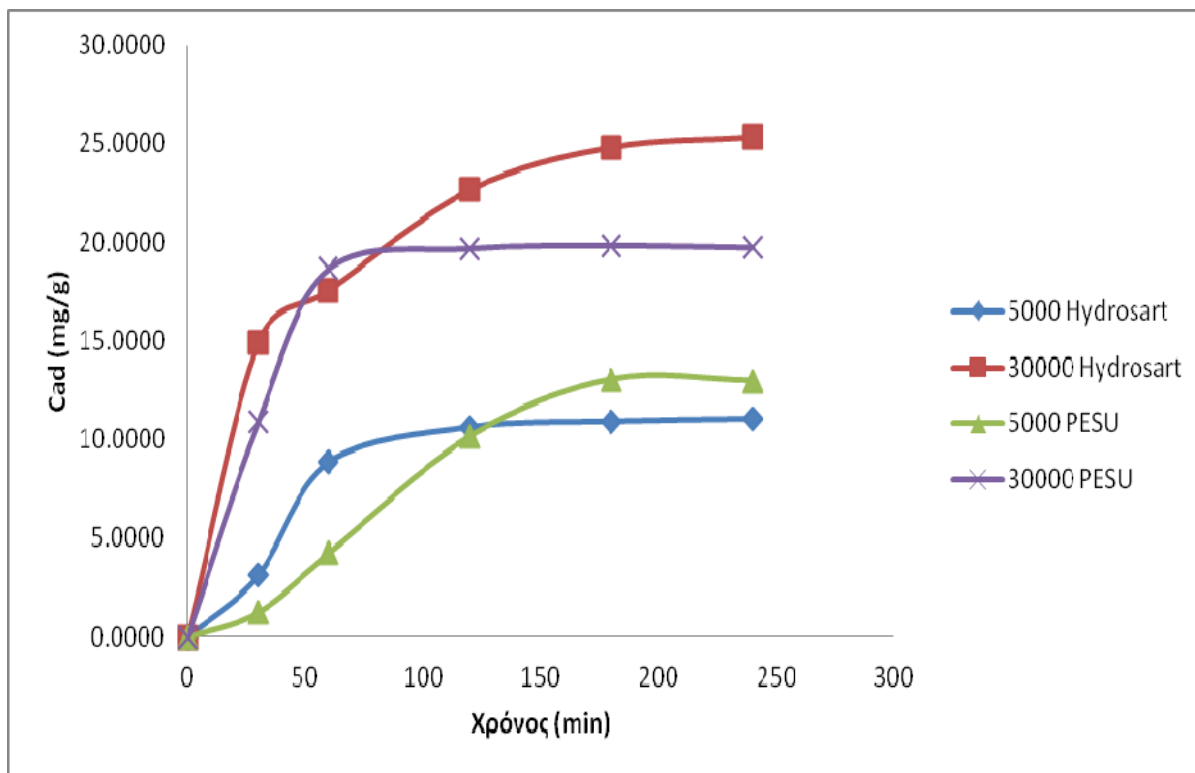
	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30	6.2088	15.1764	5.0576	9.4056
60	6.9762	17.9239	7.2819	14.4217
120	7.2628	22.0983	9.4917	15.8035
180	7.3487	22.0113	10.4598	16.2118
240	7.2276	22.3602	10.1519	16.2802



Σχήμα 21 Προσρόφηση τασιενεργού ζαχαροεστέρα L1695σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 11 Κινητικές προσρόφησης τασιενεργού ζαχαροεστέρα S1670
στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

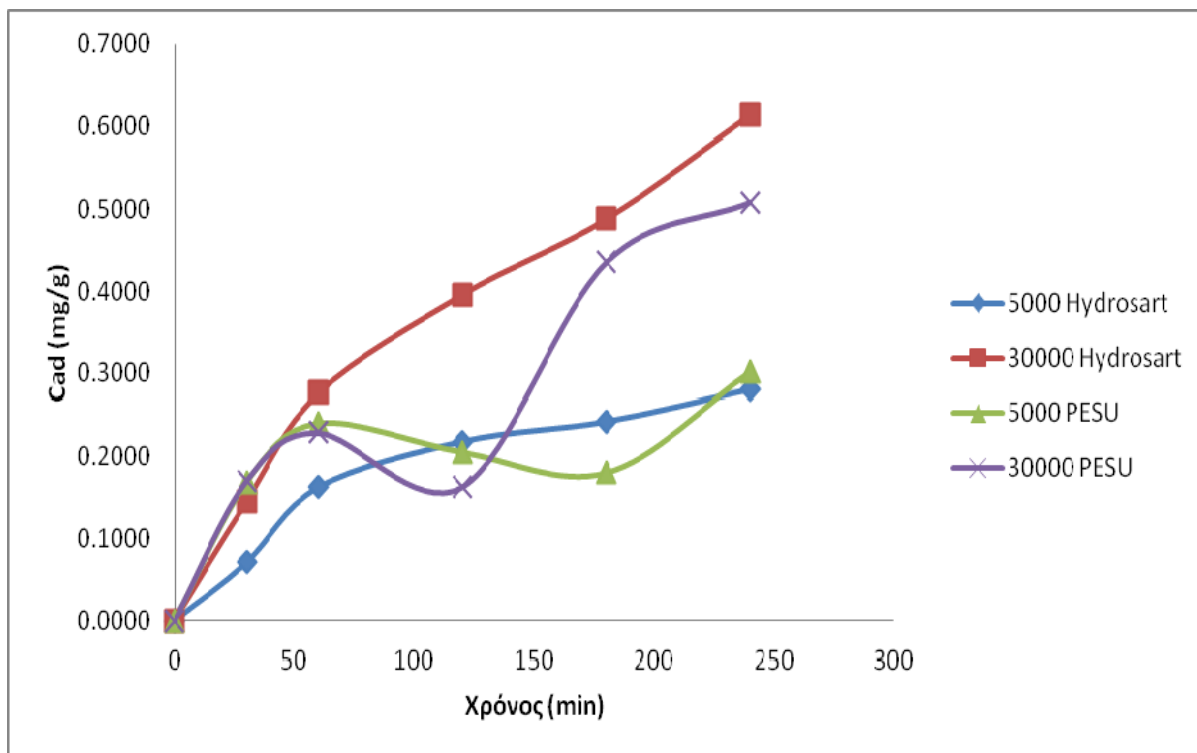
	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30	3.1492	14.9341	1.2632	10.9033
60	8.8787	17.5538	4.2578	18.6554
120	10.6338	22.6614	10.1716	19.6771
180	10.9271	24.8031	13.0469	19.8241
240	11.0517	25.3077	12.9765	19.7297



Σχήμα 22 Προσρόφηση τασιενεργού ζαχαροεστέρα S1670 σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 12 Κινητικές προσρόφησης του Alachlor στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

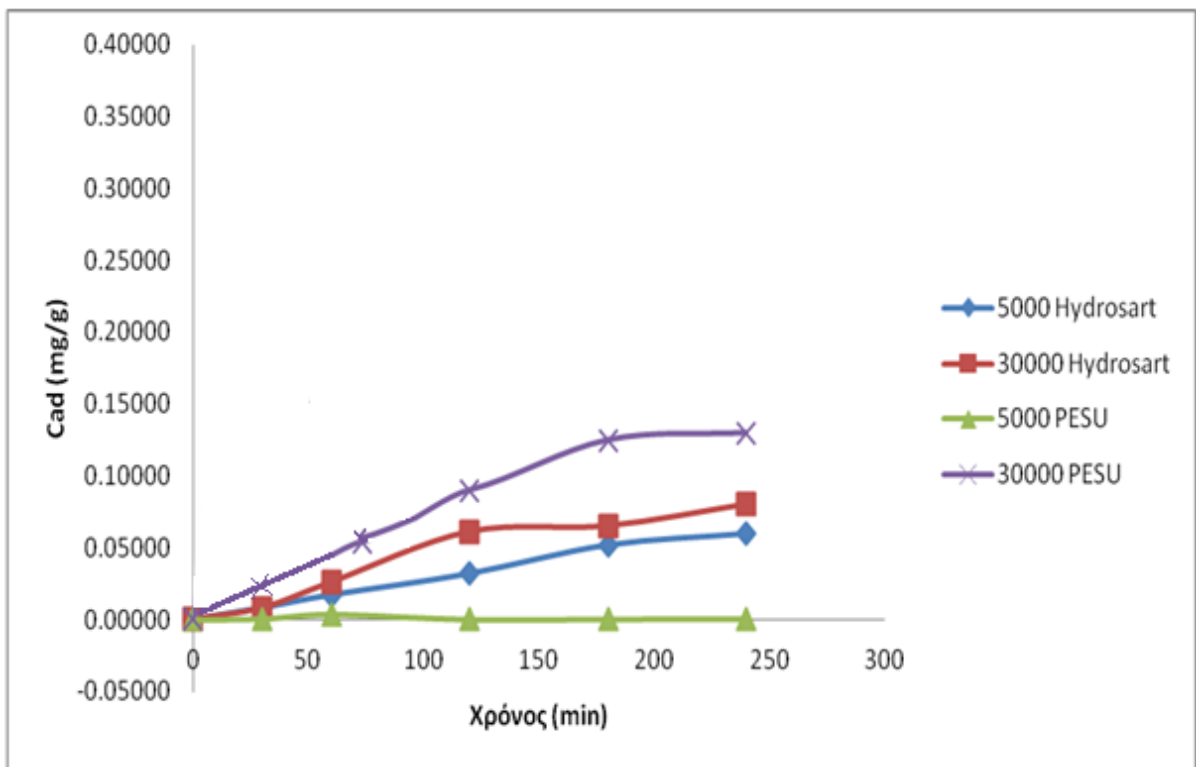
	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30	0.0712	0.1458	0.1688	0.1703
60	0.1627	0.2768	0.2406	0.2291
120	0.2182	0.3961	0.2059	0.1632
180	0.2421	0.4883	0.1803	0.4354
240	0.2807	0.6142	0.3025	0.5085



Σχήμα 23 Προσρόφηση του Alachlor σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 13 Κινητικές προσρόφησης του Zn^{++} στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

	5000 Hydrosart	30000 Hydrosart	5000 PESU	30000 PESU
Χρόνος (min)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)	Cad (mg/g)
0	0.00000	0.00000	0.0000	0
30	0.00800	0.00800	0.0005	0.035
60	0.01700	0.02580	0.0036	0.075
120	0.03200	0.06100	0.0001	0.09
180	0.05200	0.06500	0.0003	0.125
240	0.06000	0.08000	0.0005	0.13



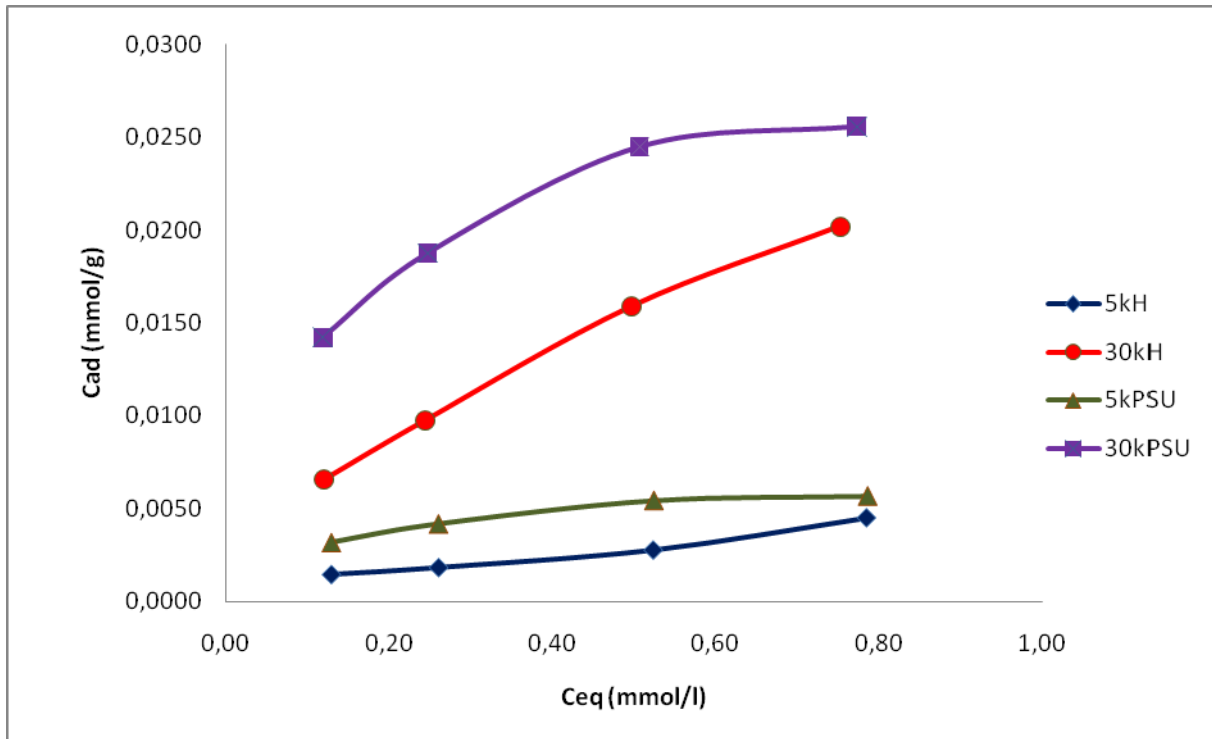
Σχήμα 24 Προσρόφηση του Zn²⁺ σε μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

7.2 Ισόθερμες Προσρόφησης:

Τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης κάθε τασιενεργού (Titon 114, Neodol 91-8E, Ζαχαροεστέρες L-1695, S-1670) καθώς και του Alachlor και του ψευδαργύρου στις τέσσερις μεμβράνες ((5KH, 5KPSU, 30KH, 30KPSU) δίνονται στους Πίνακες 14, 15, 16, 17, 18, 19, και ισόθερμες στα Σχήματα 25, 26, 27, 28, 29, 30 αντιστοίχως.

Πίνακας 14 Προσρόφησης ισορροπίας Triton X114 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

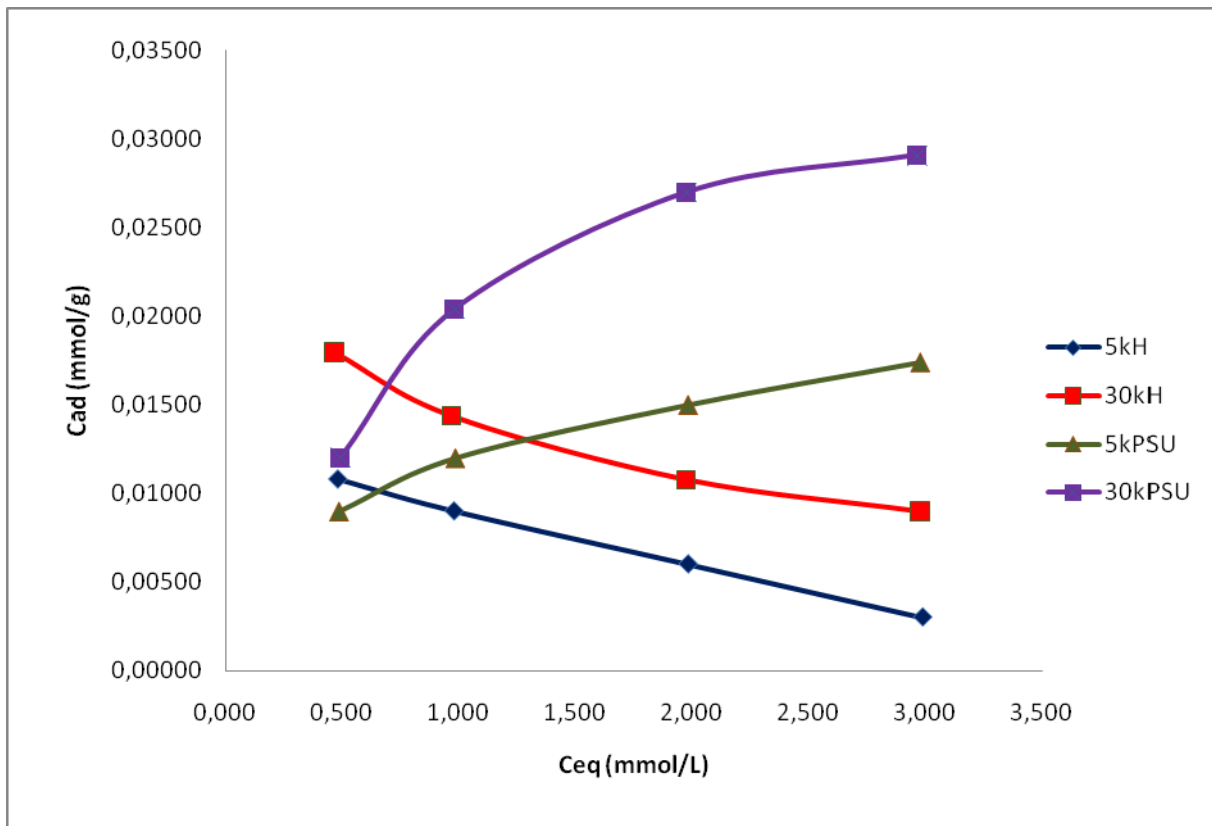
	CMC	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0,5	0,133	20,000	0,082	0,0385	0,12942	0,00145333
	1,0	0,265	20,000	0,081	0,0379	0,26098	0,00182489
	2,0	0,530	20,000	0,07	0,035	0,52424	0,00276711
	3,0	0,795	20,000	0,069	0,0355	0,78571	0,00449111
30kH	0,5	0,133	20,000	0,0921	0,0387	0,11953	0,00654000
	1,0	0,265	20,000	0,0964	0,0418	0,24398	0,00974091
	2,0	0,530	20,000	0,0982	0,0395	0,49717	0,01588521
	3,0	0,795	20,000	0,0891	0,0395	0,75322	0,02021000
5kPSU	0,5	0,133	20,000	0,0413	0,0237	0,12865	0,00315556
	1,0	0,265	20,000	0,0405	0,0227	0,26004	0,00416756
	2,0	0,530	20,000	0,0341	0,0195	0,52431	0,00544444
	3,0	0,795	20,000	0,0463	0,0268	0,78661	0,00568889
30kPSU	0,5	0,133	20,000	0,0372	0,0187	0,11911	0,01420000
	1,0	0,265	20,000	0,04	0,0183	0,24757	0,01875400
	2,0	0,530	20,000	0,0321	0,0186	0,50687	0,02450000
	3,0	0,795	20,000	0,0293	0,0162	0,77376	0,02560000



Σχήμα 25 Ισόθερμες προσρόφησης Triton X114 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 15 Προσρόφησης ισορροπίας Neodol 91-8E στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

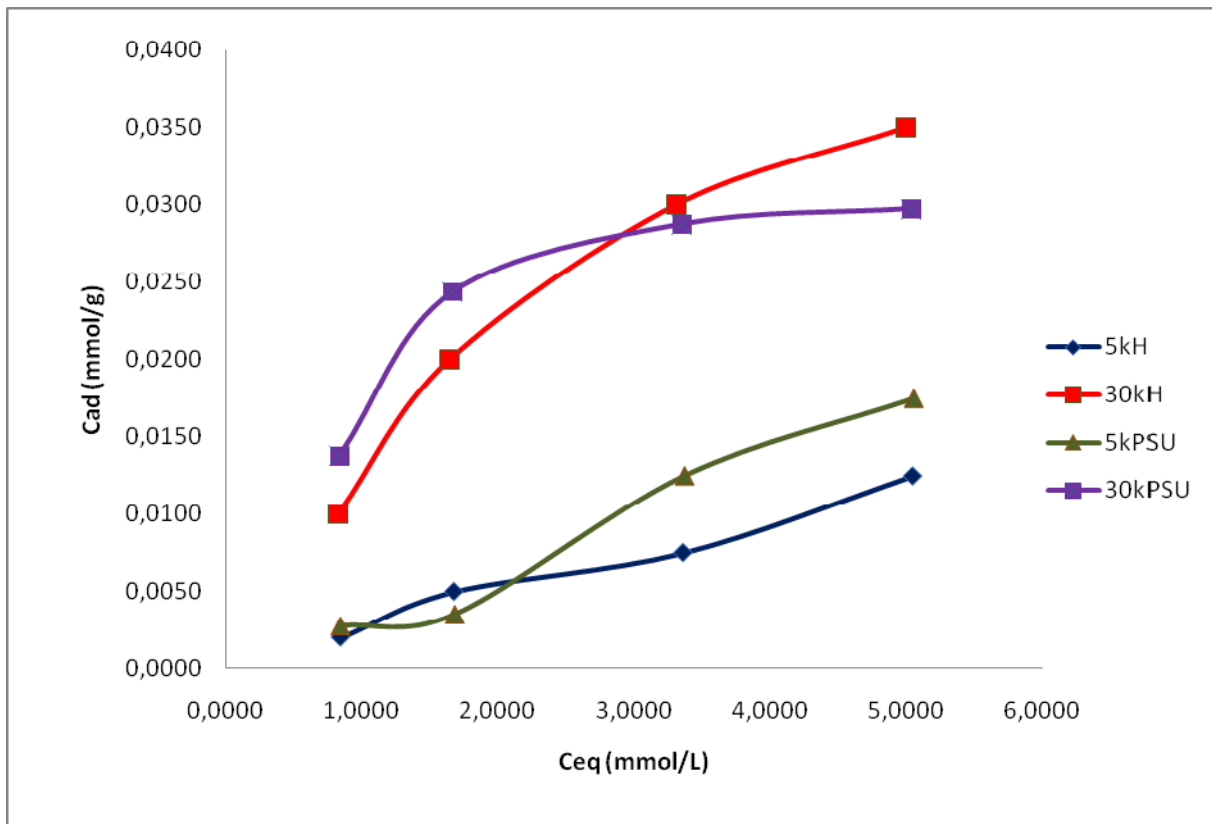
	CMC	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0,5	0,5	20	0,058	0,0311	0,483	0,01080
	1,0	1,0	20	0,072	0,0392	0,981	0,00900
	2,0	2,0	20	0,073	0,0429	1,984	0,00600
	3,0	3,0	20	0,074	0,0395	2,989	0,00300
30kH	0,5	0,5	20	0,0858	0,0361	0,466	0,01800
	1,0	1,0	20	0,0903	0,0392	0,969	0,01440
	2,0	2,0	20	0,0863	0,0375	1,975	0,01080
	3,0	3,0	20	0,0789	0,0378	2,977	0,00900
5kPSU	0,5	0,5	20	0,0464	0,0261	0,488	0,00900
	1,0	1,0	20	0,0384	0,0217	0,986	0,01200
	2,0	2,0	20	0,0338	0,02	1,984	0,01500
	3,0	3,0	20	0,0361	0,0218	2,979	0,01740
30kPSU	0,5	0,5	20	0,0228	0,0163	0,490	0,01200
	1,0	1,0	20	0,036	0,0188	0,980	0,02040
	2,0	2,0	20	0,0241	0,0166	1,977	0,02700
	3,0	3,0	20	0,0331	0,022	2,966	0,02910



Σχήμα 26 Ισόθερμες προσρόφησης Neodol 91-8E στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 16 Προσρόφησης ισορροπίας ζαχαροεστέρα L1695 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

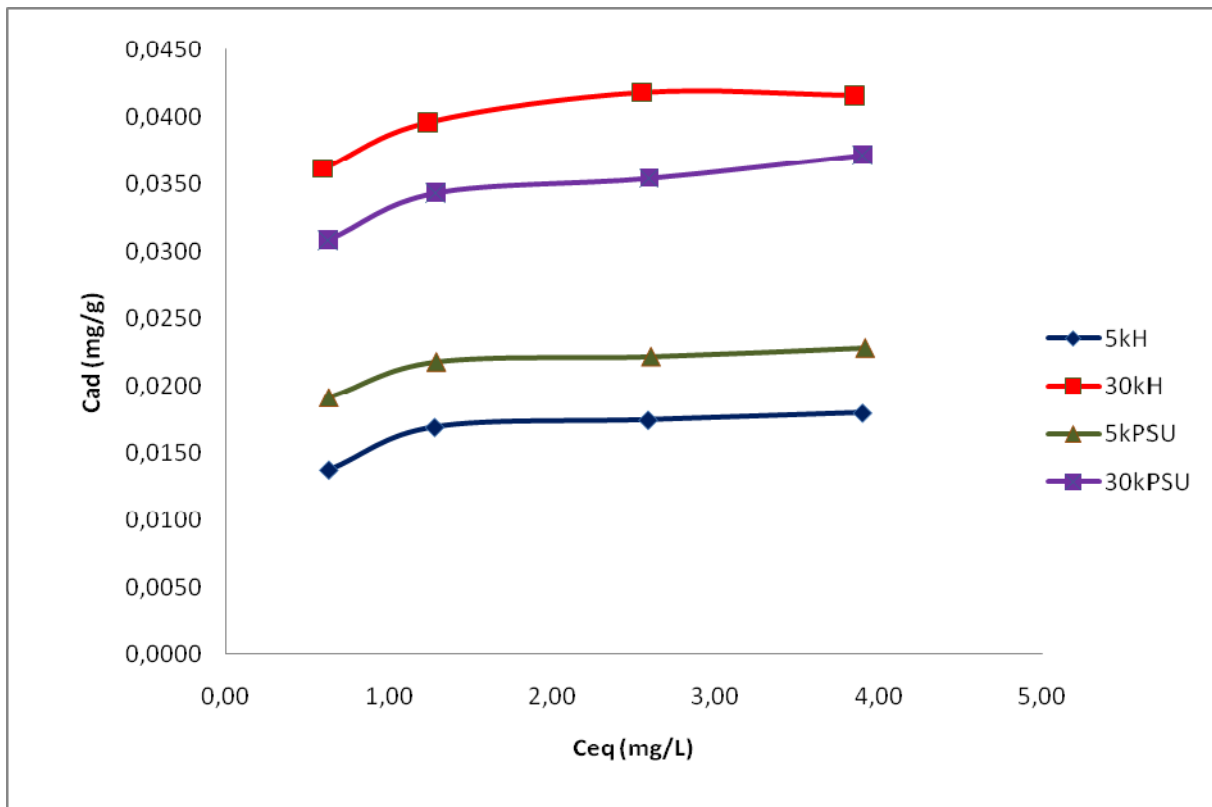
	CMC	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0,500	0,847	20,000	0,059	0,0331	0,8426	0,0020
	1,000	1,690	20,000	0,073	0,0389	1,6774	0,0050
	2,000	3,386	20,000	0,083	0,0398	3,3638	0,0075
	3,000	5,079	20,000	0,055	0,0317	5,0533	0,0125
30kH	0,500	0,847	20,000	0,076	0,0364	0,8272	0,0100
	1,000	1,690	20,000	0,0824	0,0389	1,6475	0,0200
	2,000	3,386	20,000	0,0858	0,0439	3,3132	0,0300
	3,000	5,079	20,000	0,0833	0,0395	4,9989	0,0350
5kPSU	0,500	0,847	20,000	0,0362	0,0211	0,8435	0,0028
	1,000	1,690	20,000	0,0482	0,0281	1,6834	0,0035
	2,000	3,386	20,000	0,0351	0,0194	3,3712	0,0125
	3,000	5,079	20,000	0,0389	0,0225	5,0552	0,0175
30kPSU	0,500	0,847	20,000	0,0265	0,0191	0,8336	0,0138
	1,000	1,690	20,000	0,0241	0,018	1,6676	0,0244
	2,000	3,386	20,000	0,0452	0,0187	3,3547	0,0288
	3,000	5,079	20,000	0,0465	0,021	5,0413	0,0297



Σχήμα 27 Ισόθερμες προσρόφησης ζαχαροεστέρα L1695 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 17 Προσρόφησης ισορροπίας ζαχαροεστέρα S1670 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

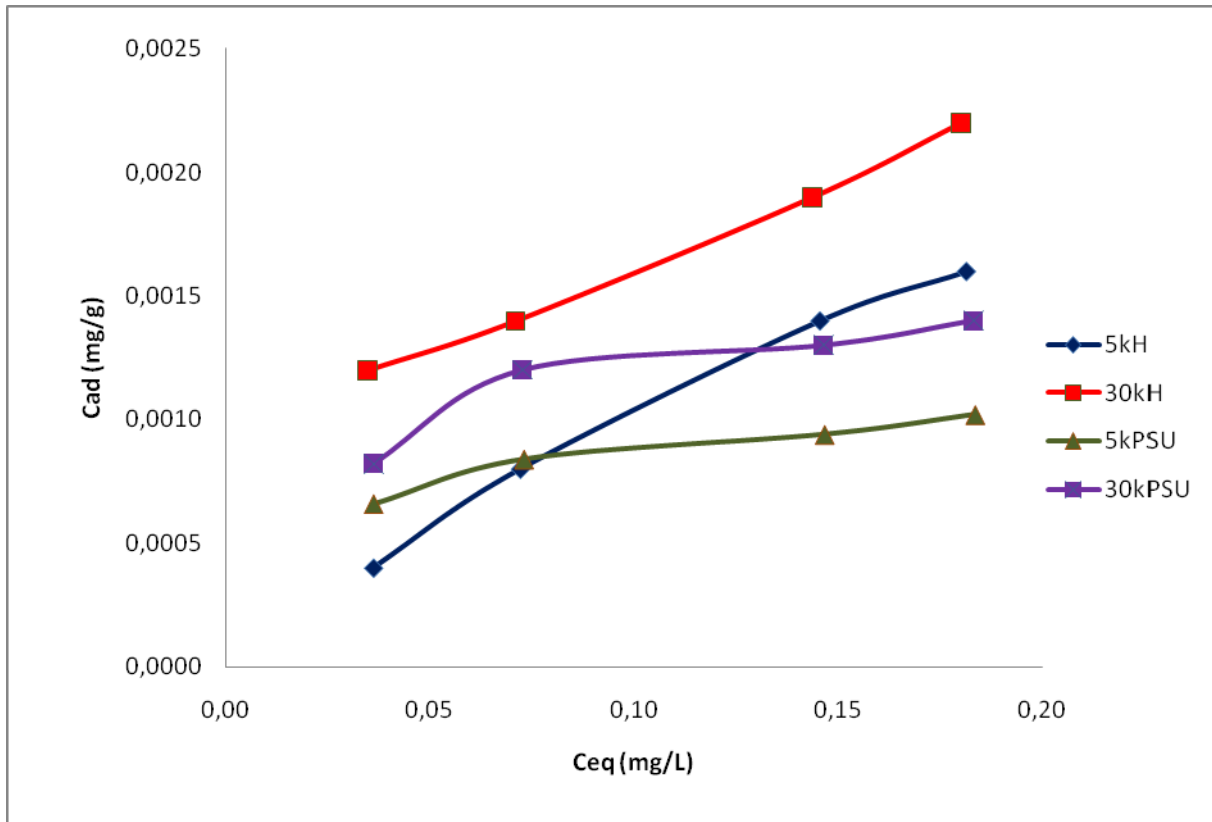
	CMC	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0.500	0.657	20.000	0.074	0.0374	0.63	0.0137
	1.000	1.314	20.000	0.068	0.0386	1.28	0.0169
	2.000	2.628	20.000	0.069	0.0404	2.59	0.0174
	3.000	3.942	20.000	0.062	0.0364	3.90	0.0180
30kH	0.500	0.657	20.000	0.0738	0.0356	0.59	0.0361
	1.000	1.314	20.000	0.0786	0.0375	1.237207539	0.0396
	2.000	2.628	20.000	0.0692	0.0355	2.549509077	0.0418
	3.000	3.942	20.000	0.0811	0.0393	3.85224411	0.0416
5kPSU	0.500	0.657	20.000	0.0451	0.0254	0.63	0.0191
	1.000	1.314	20.000	0.0361	0.0211	1.290057342	0.0218
	2.000	2.628	20.000	0.034	0.0195	2.604503005	0.0222
	3.000	3.942	20.000	0.0354	0.0203	3.91589622	0.0228
30kPSU	0.500	0.657	20.000	0.0401	0.0205	0.62	0.0308
	1.000	1.314	20.000	0.0239	0.0158	1.286366222	0.0343
	2.000	2.628	20.000	0.0252	0.0186	2.594203313	0.0354
	3.000	3.942	20.000	0.0307	0.0201	3.90256574	0.0372



Σχήμα 28 Ισόθερμες προσρόφησης ζαχαροεστέρα S1670 στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 18 Προσρόφησης ισορροπίας Alachlor στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

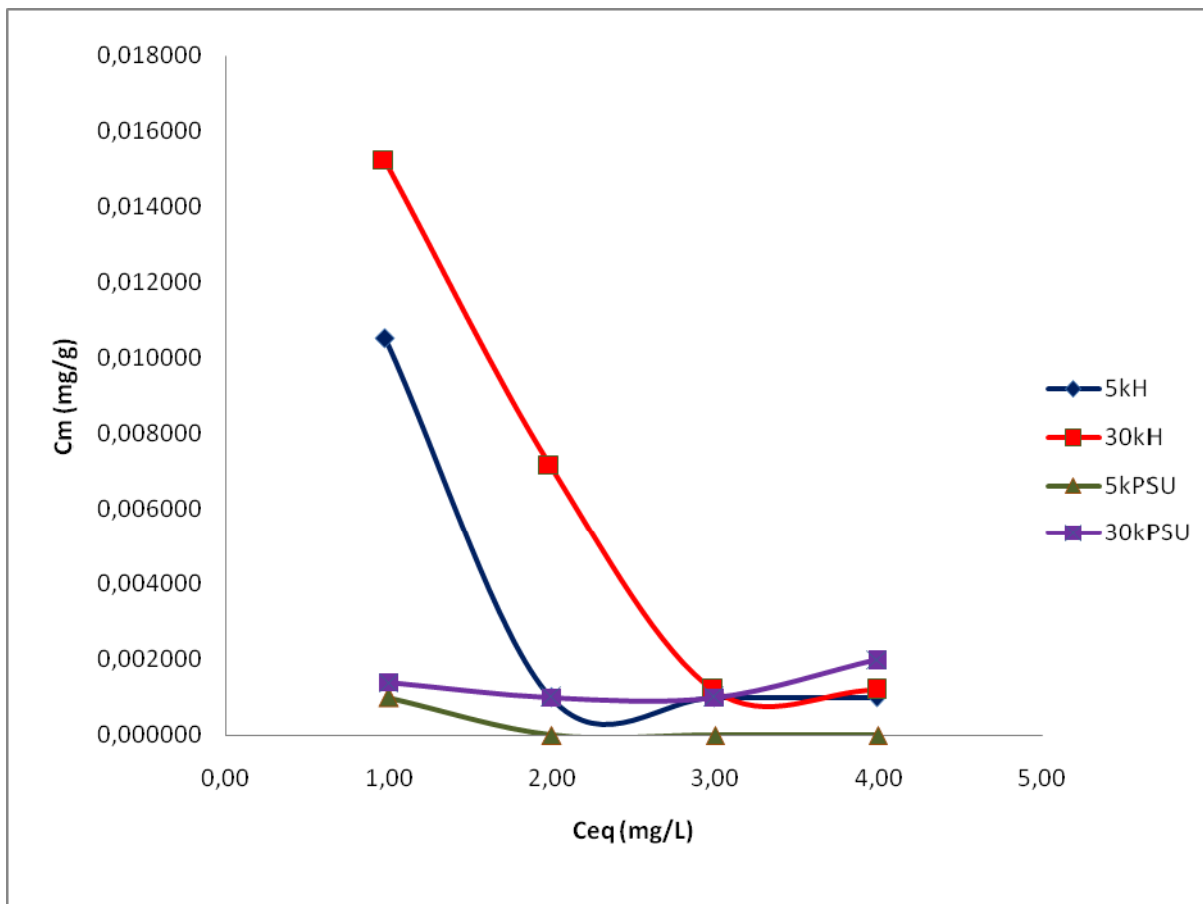
	CMC	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0.500	0.037	20	0.085	0.0383	0.04	0.0004
	1.000	0.074	20	0.0953	0.0416	0.07	0.0008
	2.000	0.148	20	0.0683	0.0311	0.15	0.0014
	3.000	0.185	20	0.085	0.0391	0.18	0.0016
30kH	0.500	0.037	20	0.0953	0.0362	0.03	0.0012
	1.000	0.074	20	0.1005	0.0388	0.071064765	0.0014
	2.000	0.148	20	0.102	0.0387	0.143868157	0.0019
	3.000	0.185	20	0.0958	0.0382	0.180278797	0.0022
5kPSU	0.500	0.037	20	0.0429	0.024	0.04	0.0007
	1.000	0.074	20	0.0365	0.0207	0.073072872	0.0008
	2.000	0.148	20	0.0398	0.0222	0.146827392	0.0009
	3.000	0.185	20	0.0368	0.021	0.183783811	0.0010
30kPSU	0.500	0.037	20	0.0451	0.0198	0.04	0.0008
	1.000	0.074	20	0.045	0.0193	0.072748518	0.0012
	2.000	0.148	20	0.0496	0.0188	0.146552309	0.0013
	3.000	0.185	20	0.0478	0.0196	0.183369449	0.0014



Σχήμα 29 Ισόθερμες προσρόφησης Alachlor στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

Πίνακας 19 Προσρόφησης ισορροπίας Zn^{++} στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

	Co (mmol/L)	Vo (ml)	Ww (g)	Wd (g)	Ceq (mmol/L)	Cm (mmol/g)
5kH	0.001	1	20	0.085	0.0383	0.98
	0.002	2	20	0.0953	0.0416	1.99
	0.003	3	20	0.0683	0.0311	2.99
	0.004	4	20	0.085	0.0391	3.99
30kH	0.001	1	20	0.0953	0.0362	0.97
	0.002	2	20	0.1005	0.0388	1.979951885
	0.003	3	20	0.102	0.0387	2.988220283
	0.004	4	20	0.0958	0.0382	3.986227664
5kPSU	0.001	1	20	0.0429	0.024	1.00
	0.002	2	20	0.0365	0.0207	1.998421247
	0.003	3	20	0.0398	0.0222	2.997362321
	0.004	4	20	0.0368	0.021	3.996842494
30kPSU	0.001	1	20	0.0451	0.0198	1.00
	0.002	2	20	0.045	0.0193	1.996469537
	0.003	3	20	0.0496	0.0188	2.994448549
	0.004	4	20	0.0478	0.0196	3.992410701

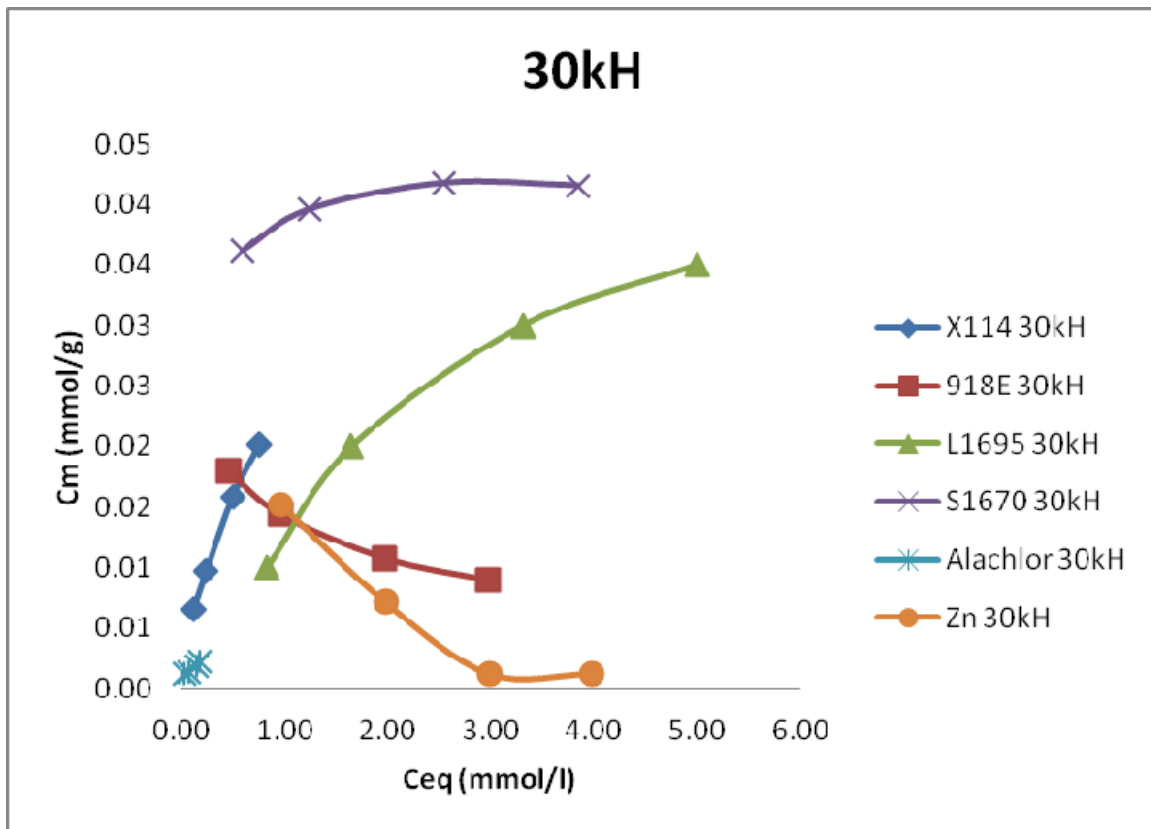


Σχήμα 30 Ισόθερμες προσρόφησης Zn⁺⁺ στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

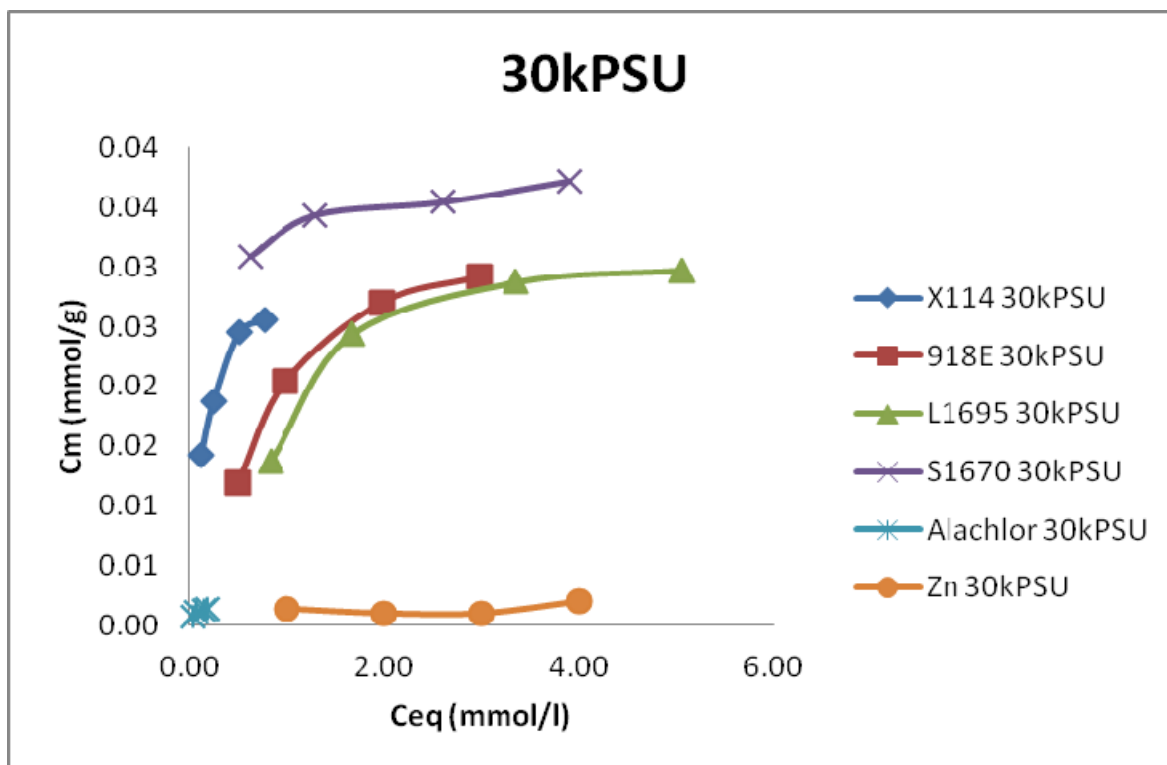
7.3 Συγκρίσεις

Πίνακας 20 Σύγκριση της προσρόφησης τασιενεργών και ρύπων στις μεμβράνες Hydrosart και PESU (24 °C)

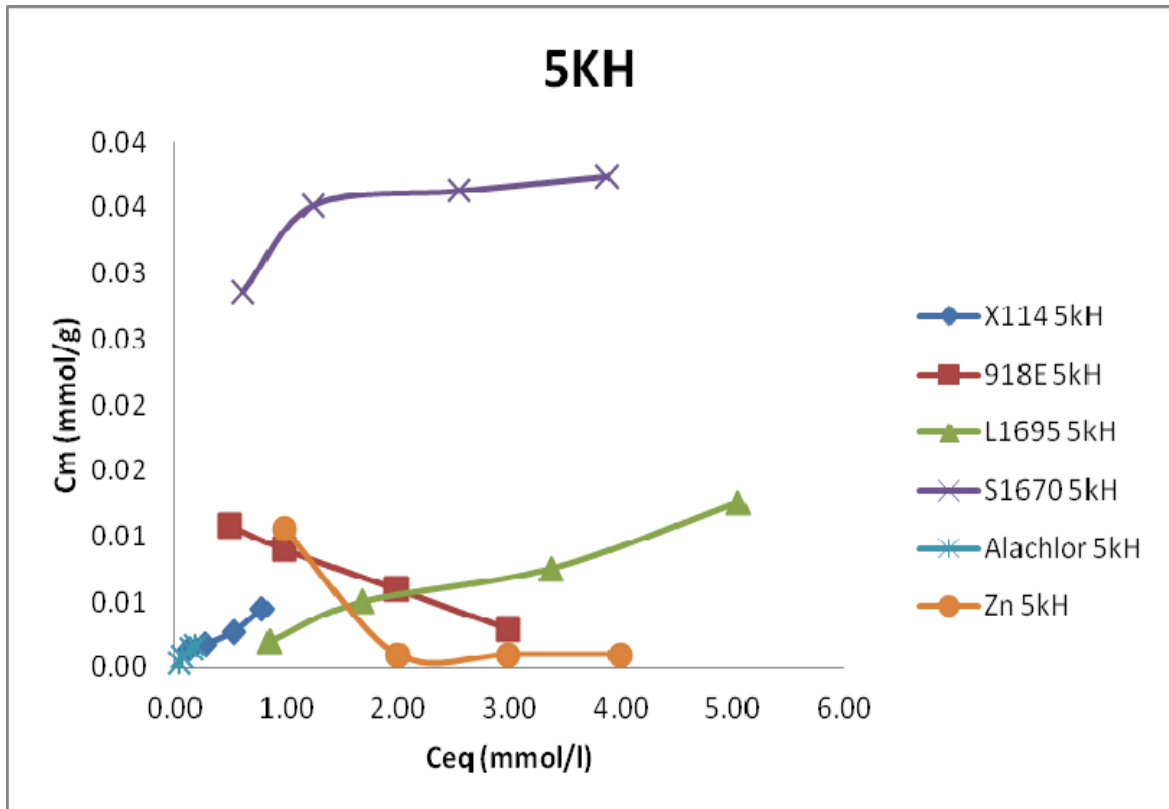
	30kh		30kpsu		5kH		5kpSU	
X114	0.11953	0.00654000	0.11911	0.01420000	0.12942	0.00145333	0.12865	0.00315556
	0.24398	0.00974091	0.24757	0.01875400	0.26098	0.00182489	0.26004	0.00416756
	0.49717	0.01588521	0.50687	0.02450000	0.52424	0.00276711	0.52431	0.00544444
	0.75322	0.02021000	0.77376	0.02560000	0.78571	0.00449111	0.78661	0.00568889
918E	0.47	0.0180	0.49	0.0120	0.48	0.0108	0.49	0.0090
	0.969299	0.0144	0.979981	0.0204	0.98	0.0090	0.986157	0.0120
	1.974931	0.0108	1.976849	0.0270	1.98	0.0060	1.983631	0.0150
	2.976873	0.0090	2.966344	0.0291	2.99	0.0030	2.978904	0.0174
L1695	0.83	0.0100	0.83	0.0138	0.84	0.0020	0.84	0.0028
	1.647517	0.0200	1.66757	0.0244	1.68	0.0050	1.683391	0.0035
	3.313209	0.0300	3.354674	0.0288	3.36	0.0075	3.371229	0.0125
	4.998927	0.0350	5.041346	0.0297	5.05	0.0125	5.055167	0.0175
S1670	0.59	0.0361	0.62	0.0308	0.60	0.0286	0.62	0.0262
	1.237208	0.0396	1.286366	0.0343	1.24	0.0352	1.281566	0.0298
	2.549509	0.0418	2.594203	0.0354	2.55	0.0363	2.596517	0.0304
	3.852244	0.0416	3.902566	0.0372	3.87	0.0374	3.907341	0.0312
Alachlor	0.03	0.0012	0.04	0.0008	0.04	0.0004	0.04	0.0007
	0.071065	0.0014	0.072749	0.0012	0.07	0.0008	0.073073	0.0008
	0.143868	0.0019	0.146552	0.0013	0.15	0.0014	0.146827	0.0009
	0.180279	0.0022	0.183369	0.0014	0.18	0.0016	0.183784	0.0010
Zn⁺⁺	0.97	0.0153	1.00	0.0014	0.98	0.0105	1.00	0.0010
	1.979952	0.0072	1.99647	0.0010	1.99	0.0010	1.998421	0.0000
	2.98822	0.0012	2.994449	0.0010	2.99	0.0010	2.997362	0.0000
	3.986228	0.0012	3.992411	0.0020	3.99	0.0010	3.996842	0.0000



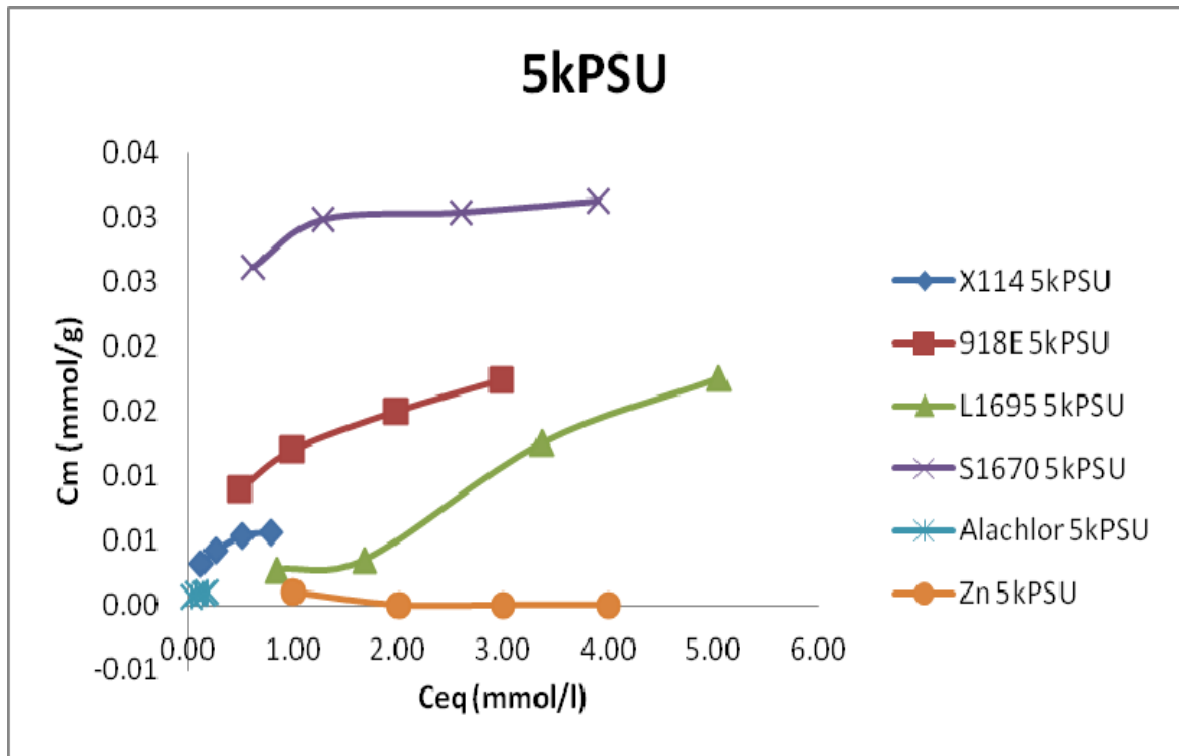
Σχήμα 31 Σύγκριση της προσρόφησης τασιενεργών και ρύπων στην μεμβράνη 30 ΚΗ (24 °C)



Σχήμα 32 Σύγκριση της προσρόφησης τασιενεργών και ρύπων στην μεμβράνη 30 KPSU (24 °C)



Σχήμα 33 Σύγκριση της προσρόφησης τασιενεργών και ρύπων στην μεμβράνη 5 ΚΗ (24 °C)

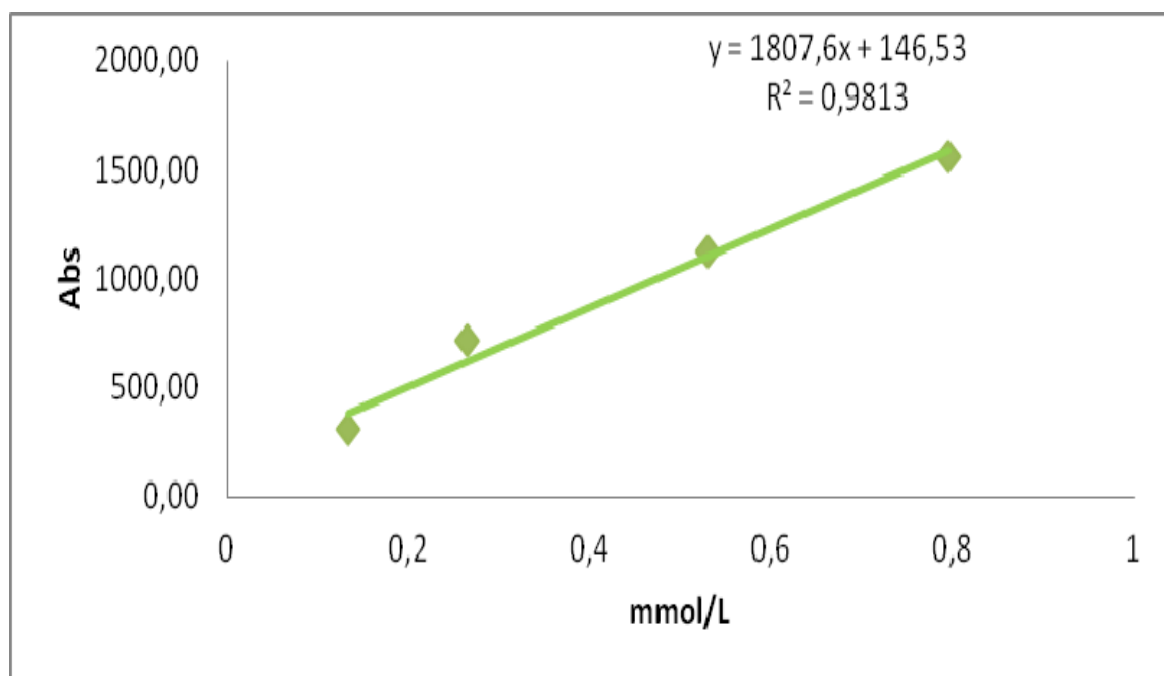


Σχήμα 34 Σύγκριση της προσρόφησης τασιενεργών και ρύπων στην μεμβράνη 5 KPSU (24 °C)

7.4 Οι Καμπύλες Αναφοράς κάθε τασιενεργού (Triton X114, Neodol 91-8E, Ζαχαροεστέρες L-1695, S-1670)) καθώς και του Alachlor και του ψευδαργύρου δίνονται από τους Πίνακες 20, 21, 22, 23, 24, 25 και στα Σχήματα 31, 32, 33, 34, 35, 36.

Πίνακας 20

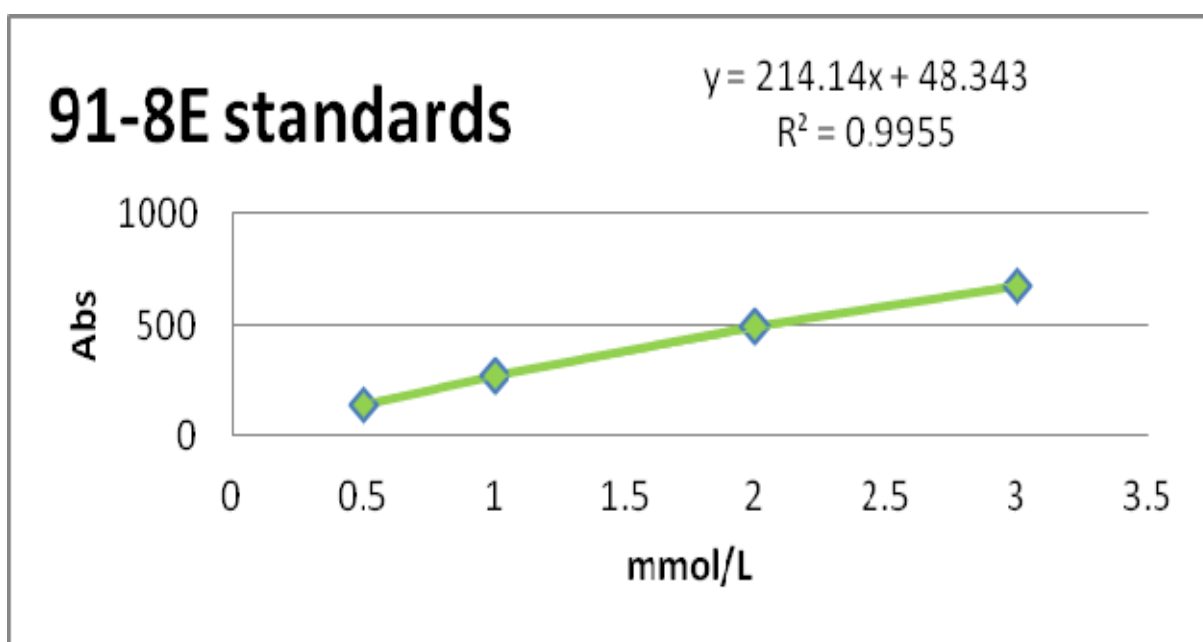
mmol/L	Abs
0,1325	305,42
0,265	717,09
0,53	1123,00
0,795	1554,20



Σχήμα 31 Καμπύλη αναφοράς τασιενεργού X114

Πίνακας 21

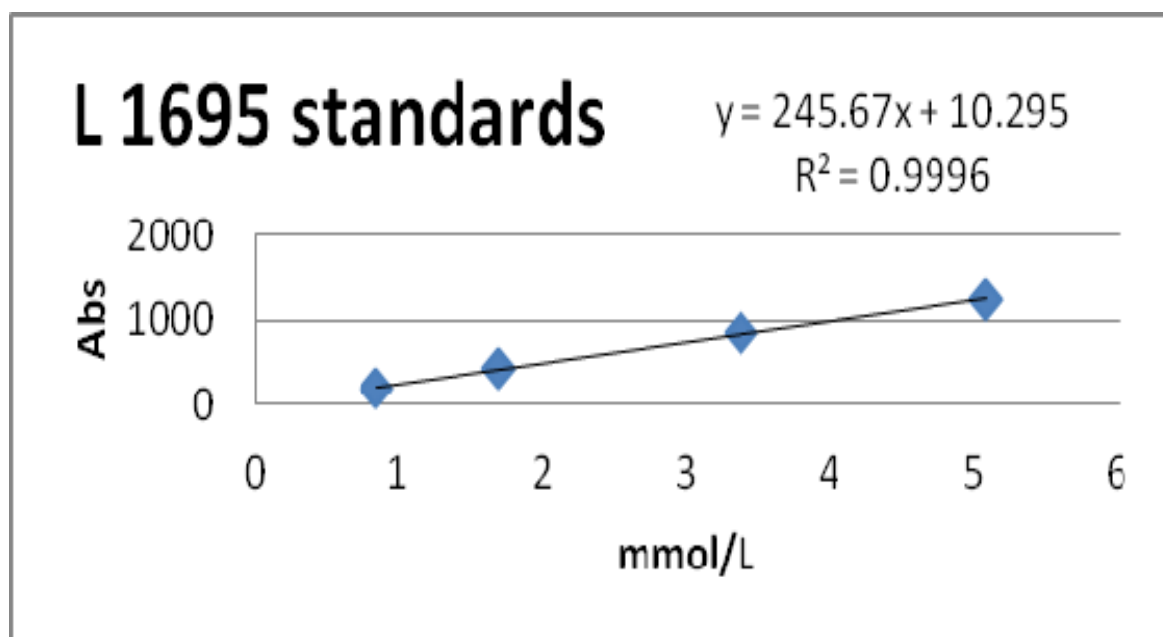
mmol/L	Abs
0.5	151.6777476
1	258.3611406
2	473.2275669
3	688.3901392



Σχήμα 32 Καμπύλη αναφοράς τασιενεργού 91-8E

Πίνακας 22

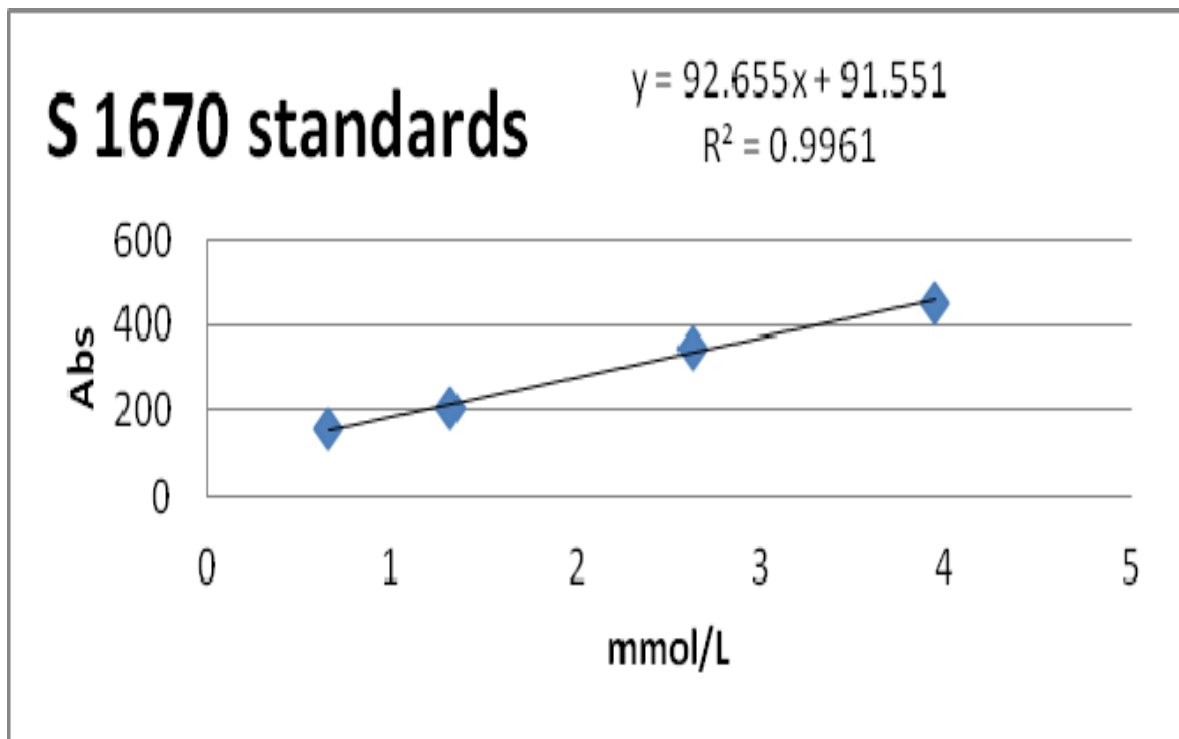
mmol/L	Abs
0.847	217.29626
1.69	422.38554
3.386	836.682
5.079	1251.7393



Σχήμα 33 Καμπύλη αναφοράς τασιενεργού L1695

Πίνακας 23

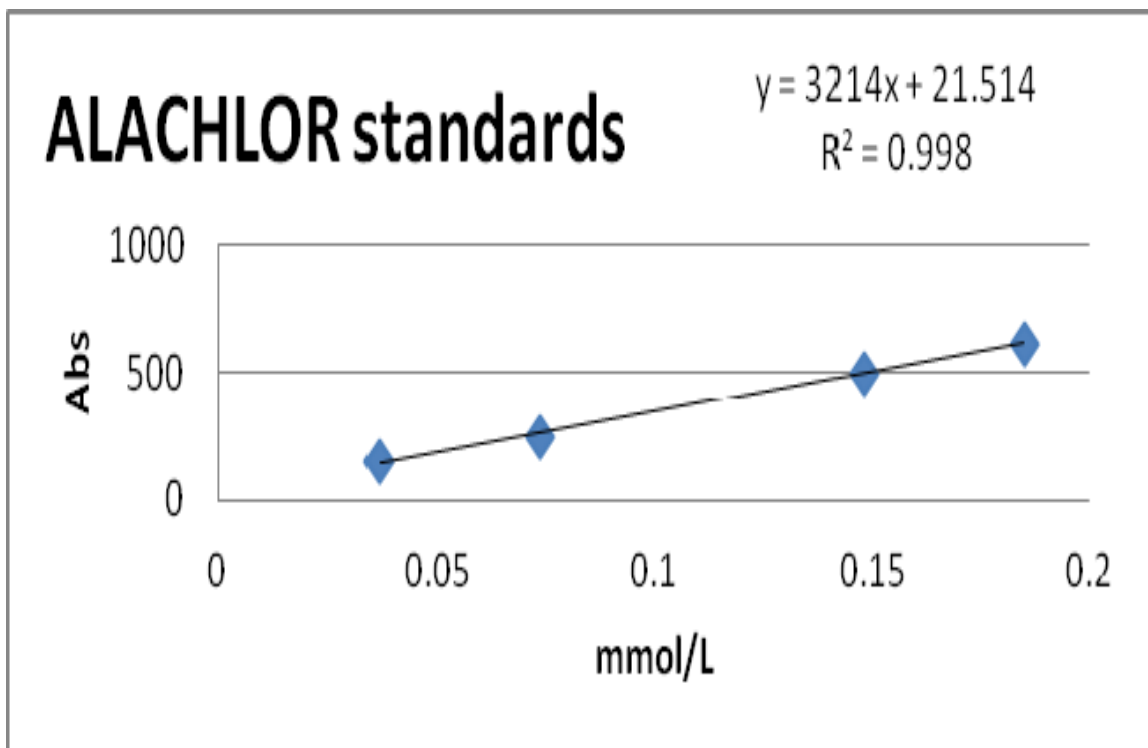
mmol/L	Abs
0.657	149.94
1.314	210.104
2.628	331.444
3.942	453.307



Σχήμα 34 Καμπύλη αναφοράς τασιενεργού S1670

Πίνακας 24

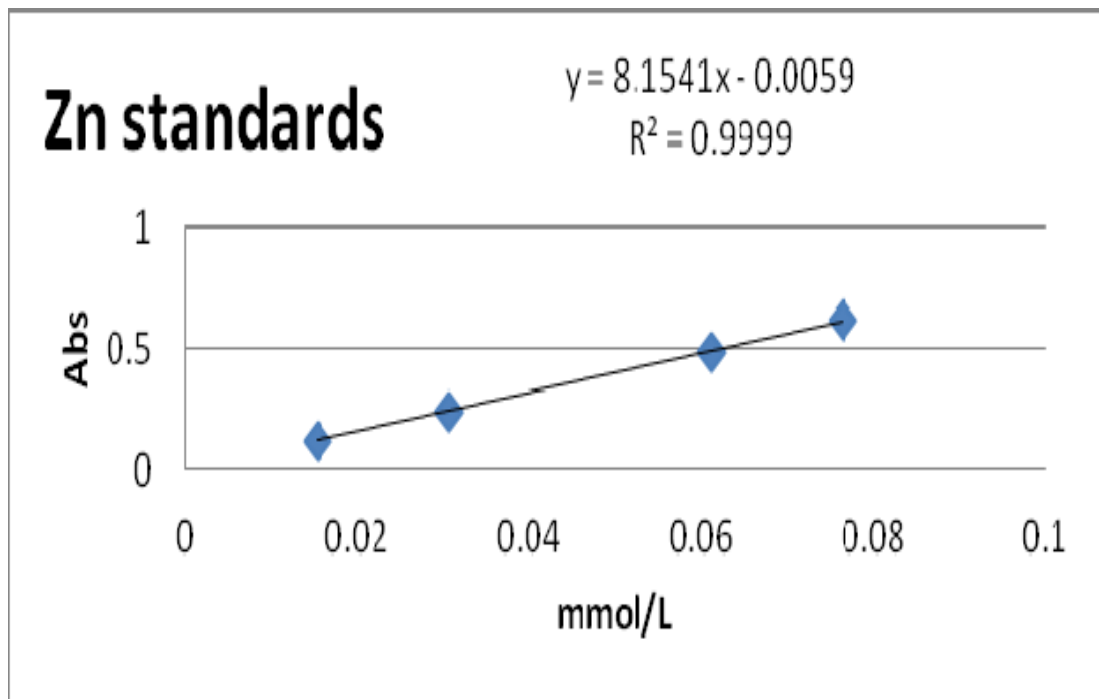
mmol/L	Abs
0.037	137.699
0.074	253.379
0.148	489.319
0.185	604.712



Σχήμα 35 Καμπύλη αναφοράς του Alachlor

Πίνακας 25

mmol/L	Abs
0.0152929	0.116
0.0305857	0.242573473
0.0611714	0.367311917
0.0764643	0.491514645



Σχήμα 36 Καμπύλη αναφοράς του Zn^{++}

Συμπεράσματα

α) Κινητική Προσρόφησης

Γενικώς για την κινητική προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου: η προσρόφηση αποτελείται από ένα τμήμα ευθύγραμμο όπου η απομάκρυνση των τασιενεργών είναι ταχεία και φαίνεται να πλησιάζει την μέγιστη τιμή σε χρόνο 60-120 min, και ένα τμήμα οριζόντιο που φανερώνει την ολοκλήρωση της προσρόφησης σε 240min.

Στην περίπτωση των ρύπων, οι καμπύλες εμφανίζουν αύξηση της προσρόφησης με τον χρόνο και προσεγγίζεται στο μέγιστο σε χρόνο 240min.

β) Ισορροπία

παρατηρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα προσρόφηση κάθε τασιενεργού σε κάθε μεμβράνη που εξετάστηκε και γενικώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του τασιενεργού στο διάλυμα αυξάνεται και η συγκέντρωση του στην μεμβράνη, δηλαδή τα μικύλια συγκρατούνται περισσότερα από τα μόρια, εξαίρεση διαπιστώθηκε στην περίπτωση του Neodol και του ψευδαργύρου στις μεμβράνες PSU 5000 και 30000.

Πολυσουλφόνες:

- Στην μεμβράνη 30 KPSU έχουμε μεγαλύτερη προσρόφηση σε σχέση με την μεμβράνη 5 KPSU για όλα τα τασιενεργά και τους ρύπους (Σχ 32-34), που σημαίνει ότι συμβαίνει μεγαλύτερη συγκράτηση μορίων ή μικυλίων μέσα στους πόρους των μεμβρανών αφού πρόκειται μεμβράνες με την ίδια δομή και ίδια κατάσταση στην πλευρά των διαλυμάτων.
30KPSU: S-1670>Triton X114≥Neodol 91-8E ≥ L-1695 >>>Zn, AL
5KPSU: S-1670>Neodol 91-8E> L-1695 > Triton X114 >>>Zn, AL

Το γεγονός ότι ο ζαχαροεστέρας S-1670 προσροφάται περισσότερο από τον ζαχαροεστέρα L-1695 και από τα (Triton X114, Neodol 91-8E) εξηγείται από τους μηχανισμούς προσρόφησης.

Η μεμβράνη KPSU είναι υδρόφοβη και ο ζαχαροεστέρας S-1670 έχει μεγαλύτερη υδροφοβικότητα (υδρόφοβη γραμμική υδρογονανθρακική αλυσίδα με 18 άτομα άνθρακα) σε σύγκριση με τον ζαχαροεστέρα L-1695 και τα Triton X114, Neodol 91-8E. Στα τελευταία τασιενεργά το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους, δηλαδή, έχει 12, 11.5, 13.7 άτομα για L-1695 και τα Triton X114, Neodol 91-8E αντιστοίχως και συνεπώς κυριαρχεί ο υδρόφοβος μηχανισμός. Η προσρόφηση των τασιενεργών αυτών διαφέρει λιγότερο και η διαφοροποίηση τους μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική δομή είτε του υδρόφοβου είτε του υδρόφιλου τμήματος του μορίου τους (γραμμική ή διακλαδωμένη υδρογονανθρακική αλυσίδα, παρουσία ή μη αρωματικού δακτυλίου, υδροξύλια ή ομάδες αιθυλινοξειδίου).

Hydrosart:

- Στην μεμβράνη 30 ΚΗ έχουμε μεγαλύτερη προσρόφηση σε σχέση με την μεμβράνη 5 ΚΗ για όλα τα τασιενεργά και τους ρύπους (Σχ 31-33), που σημαίνει ότι συμβαίνει μεγαλύτερη συγκράτηση μορίων ή μικυλίων μέσα στους πόρους των μεμβρανών αφού πρόκειται μεμβράνες με την ίδια δομή και ίδια κατάσταση στην πλευρά των διαλυμάτων.
30ΚΗ: S-1670 > L-1695 ≥ Triton X114 > Neodol 91-8E >>> Zn, AL
5ΚΗ: S-1670 > L-1695 ≥ Triton X114 > Neodol 91-8E >>> Zn, AL

Το γεγονός ότι ο ζαχαροεστερας : S-1670 προσροφάται περισσότερο απο τον ο ζαχαροεστερα L-1695 και απο τα Triton X114, Neodol 91-8E (παρ' ότι οι μεμβράνες οξικής κυτταρίνης είναι πιο υδρόφιλες απο τις πολυσουλφόνες) φανερώνει οτι ο υδρόφοβος μηχανισμός υπερτερεί. Όσο αναφορά την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των άλλων τασιενεργών ισχύουν όσα αναφέρονται για την προσρόφηση τους στην μεμβράνη PSU. Είναι βεβαίο ότι στις μεμβράνες Hydrosart θα αναπτύσσονται και μηχανισμοί διαφορετικοί λόγω της διαφορετική δομής και της υδροφιλικότητας αυτών των μεμβρανών σε σχέση με τις μεμβράνες PSU.

Οπως είναι αναμενόμενο η προσρόφηση του Alachlor και του ψευδαργύρου είναι μικρή και στις δύο μεμβράνες λόγω του μικρού μεγέθους των μορίων και των ιόντων. Η μεγαλύτερη συγκράτηση τους στην μεμβράνη PSU σε σχέση με την KH ερμηνεύεται, για το Alachlor με τον μηχανισμό των υδρόφοβων δυνάμεων (υδρογονανθρακική αλυσίδα με 14 άτομα άνθρακα) και για τα θετικά ιόντα Zn^{++} στο μηχανισμό των ελκτικών δυνάμεων λόγω των αρνητικά φορτισμένω σουλφονομάδων των μεμβρανών PSU.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adamson A.W., *The Solid – Liquid Interface. Adsorption from Solution in Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley, 1990, pp. 421 – 459.
- Adamczak H., Szymanowski J., Ultrafiltration of micellar solutions containing phenols and oxyethylated methyl dodecanoates of various hydrophilicity, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 1999, 76, 557 – 564.
- (Μαρκόπουλος,1997).
- (Κουϊμτζής Θ.Α., 1989).
- Ahamadi S., Tseng L. K., Batchelor B., Micellar - enhanced ultrafiltration of heavy metals using lecithin, *Sep. Sci. Technol.*, 1994, 29(18), 2435 -2450.
- Ahmad A.I., Puasa S.W., Zuluoli M.M.D., Micellar – enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution, *Desalination*, 2006, 191, 153 –161.
- Aimar P., Baklouti S., Sanchez V., Membrane –solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration, *J. Membr. Sci*, 1986, 29, 207- 224.
- Akay G., Wakeman R. J., Ultrafiltration and Microfiltration of surface dispersions – an evaluation of published research, *Trans. IChemE Part A*, 1993, 411 – 420.
- Akita S., Yang L., Takeuchi H., Micellar –enhanced ultrafiltration of gold (III) with nonionic surfactant, *J. Membr. Sci.*,1997, 133, 189 -194.
- Andree H., Middelhaue B., *Developing Trends in the Area of Light-Duty Liquids*, in: A. Cahn (Ed.), *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives*, Champaign, USA, 1993, p.95.
- Ang C.C., Abdul A.S., Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated site: laboratory and field studies, *Ground Water Monit. Remediat.*, 1994, 14(3), 160 -171.
- Atkins R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S., Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface, *Adv. Colloid Interface Sci.*,2003, 103, 219 – 304.
- Aveyard R., *Adsorption at the Air/Liquid, Liquid/Liquid and Solid/Liquid Interface*,in Th.F. Tadros (Ed.) *Surfactants*, Academic Press Inc., 1984, pp.153 173.
- Baek K., Kim B.-K., Cho H. – J., Yang J. – W., Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration., *J. Hazard. Mater.*, 2003, B99, 303-311.

Baek K., Kim B. – K., Yang J. – W., Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal, *Desalination*, 2003a, 156, 137.

Baker W. R., Overview of Membrane Science. in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000a, pp. 4 – 7.

Baker W. R., Membranes and Modules, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000b, pp. 89 – 127.

Baker W. R., Concentration Polarization, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000c, pp.159 – 224.

Baker W. R., Ultrafiltration, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000d, pp.225 - 262.

Baltus R., Characterization of the pore size distribution using transport measurements, *J. Membrane Sci.*, 1997, 123, 165 – 184.

Banat I. M., Makar R .S., Cameotra S. S., Potential commercial applications of microbial surfactants, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2000, 53 ,495 – 508.

Banerji B.K., Physical Significance of contact angles, *Colloid and Polymer Sci.*, 1981, 259, 391 – 394.

Bhattacharyya, D., Bewley, L. J., Grieves, B. R., Ultrafiltration of laundry waste constituents, *J. WPFC*, 1974, 46(10), 2372 - 2386.

Bielska M., Szymanowski, Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration, *Water Res.*, 2006, 40,1027 – 1033.

Brink S. E. L., Romijn J. D,). Reducing the protein fouling of polysulfone surfaces and polysulfone ultrafiltration membranes: optimization of the type of presorbed layer, *Desalination*,1990, 78, 209 – 233.

Broze G., Solubilization and Detergency, in S.D. Christian, J.F. Scamehorn (Eds), *Solubilization in surfactant aggregates*, Surfactant Science Series vol. 55, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995, pp. 493 – 516.

Byhlin H., Jonsson, Influence of adsorption and concentration polarisation on membrane performance during ultrafiltration of non-ionic surfactant, *Desalination*, 2002,151, 21 – 31.

Chapman Wilbert M., Pellegrino J., Zydney A., Bench-scale testing of surfactantmodified reverse osmosis/nanofiltration membranes, *Desalination*,1998, 115, 15 - 31.

Chen V., Fane A. G., Fell C. D. J., The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization, *J. Membr. Sci*, 1992., 67, 249 – 261.

Cheryan M., Introduction, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998a, pp.1

Cheryan M., Membrane chemistry, structure and function, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998b, pp. 38 – 39, 41 – 53.

Cheryan M., Performance and Engineering Models, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998c, pp.120 – 136.

De la Guardia M., Cardells Peris E., Rubio Morales A., Preconcentration of aluminium by micellar enhanced ultrafiltration , *Anal. Chim. Acta*, 1993, 276, 173 –179.

Diallo M.S., Christie S., Swaminathan P., Johnson JR J.H., Coddard III W.A. Dendrimer Enhanced Ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from Aqueous Solutions Using PAMAM Dendrimers with Ethylene Diamine Core and Terminal NH₂ Groups, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1366.

Doulia D., Gekas V., Trägårdh G., Interaction behaviour in ultrafiltration of nonionic surfactants. Part 1. Flux behaviour, *J. Membr. Sci.*, 1992, 69, 251 – 258.

Doulia D., Gekas V., Tragardh G., Interaction behaviour in ultra-filtration of non-ionic surfactants, Part II: static adsorption below CMC, *J. Membr. Sci.*, 1997, 123, 133-142.

Ducker W. A., Grant L. M., Effect of Substrate Hydrophobicity on Surfactant Surface-Aggregate Geometry, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(28), 11507-11511.

Ducker W. A., Grant L. M., Effect of Substrate Hydrophobicity on Surface-Aggregate Geometry: Zwitterionic and Nonionic Surfactants , *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(27), 5337 – 5345.

Dunaway C.S., Christian S.D., Scamehorn J.F., Overview and History of the Study of Solubilization, in S.D. Christian , J.F. Scamehorn (Eds), *Solubilization in surfactant aggregates*, Surfactant Science Series vol. 55, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995, pp. 3 – 31.

Dunn R. O. Jr., Scamehorn, J. F., Use of micellar-enhanced ultra-filtration to remove dissolved organics from aqueous streams, *Sep. Sci. Technol.*, 1985, 20(4), 257 – 284.

Dunn R. O. Jr., Scamehorn J. F., Concentration polarization effects in the use of micellar-enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater, *Sep. Sci. Technol.*, 1987, 22(2 and 3), 763-789.

Ergican E., Gecol H., Fuchs A., The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane, *Desalination*, 2005, 181, 9 – 26.

Eykamp W., Microfiltration and Ultrafiltration, in R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane separation technology – principles and applications*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1999, pp. 21 – 22.

Fane G. A., Fell D. J. C., A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. *Desalination*, 1987, 62,117-136.

Fane A. G., Fell C. D. J., Kim K. J., The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of proteins, *Desalination*, 1985, 53,37-55.

Fane G. A., Fell D. J. C., A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. *Desalination*, 1987, 62,117-136.

Field R.W., Mass transport and the design of membrane systems, in K. Scott, R.Hughes (Eds.), *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996, pp.67 – 113.

Fillipi B. R., Scamehorn J. F., Christian S. D., Taylor R. W., A comparative economic analysis of copper removal from water by ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration and by conventional solvent extraction, *J. Membr. Sci.*, 1998, 145,27- 44.

Fillipi B. R., Brant L. W., Scamehorn J. F., Christian S. D., Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic-nonionic surfactant mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 213,68-90.

Flemming H. C., Schaule G. (). Biofouling on membrane—a microbiological approach, *Desalination*, 1988, 70, 95 – 119.

Metcalf & Eddy: “Wastewater Engineering, Treatment and Residue”, McGraw-Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003.

Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996.

Goldberg, S., and G. Sposito. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*48:779-783.