



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
Επιβλέπων: ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΒΛΥΣΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΞΑΓΩΓΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Κωνσταντίνος Αθ. Τζάθας

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2023

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελούνταν από τους καθηγητές:

Βλυσίδης Απόστολος, Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)

Κούκιος Εμμανουήλ, Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ

Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής ΕΜΠ

Η επταμελής επιτροπή εξέτασης της Διατριβής αποτελούνταν από τους καθηγητές:

Βλυσίδης Απόστολος Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)

Κούκιος Εμμανουήλ Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

Λυμπεράτος Γεράσιμος Καθηγητής ΕΜΠ

Ταραντίλη Πετρούλα Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα Καθηγήτρια ΕΜΠ

Μιχαηλάκης Αντώνιος Ερευνητής Α, Δ/ντης Ερευνών στο ΜΦΙ

Βλυσίδης Ανέστης Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.» (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Στη βωδοιπόρο μου Πέτρο! &
και τα τρία υπέροχα παιδιά μας
Θάνο, Χριστίνα και Μελίνα.
Αυτή την ανεξάντητη πηγή ενέργειας

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με ημερομηνία έναρξης την 23/11/2016 με επιβλέποντα τον Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ κ. Απόστολο Βλυσίδα και τους κ.κ. Κούκιο Εμμανουήλ, Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ και Λυμπεράτο Γεράσιμο, Καθηγητή ΕΜΠ να απαρτίζουν την τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Στο σημείο αυτό οφείλω από καρδίας να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα κ Απόστολο Βλυσίδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματώσω το στόχο μου κάτω από δύσκολες συνθήκες. Τον ευχαριστώ για τις γνώσεις, που τόσο απλόχερα προσφέρει, για την μεγάλη επιστημονική και επαγγελματική εμπειρία που κατέχει και ανιδιοτελώς μοιράζεται αλλά κυρίως για την δικαιοσύνη και ανθρωπιά του, έννοιες και αξίες που κοντά του είδα να βρίσκουν εφαρμογή κατά γράμμα.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Κούκιο για την άψογη συνεργασία όλα αυτά τα έτη και για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχε στην προσπάθειά μου καθώς και ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον κ. Λυμπεράτο για την πραγματικά άριστη συνεργασία και την άμεση ανταπόκρισή και στήριξή του όποτε χρειάστηκε.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή δεν θα είχε ολοκληρωθεί αν δεν ήταν αρωγός ο μεταδιδακτορικός ερευνητής του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας Δρ. Ανέστης Βλυσίδης, με τον οποίο είχαμε μία άριστη συνεργασία σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο. Θεωρώ πως έχει να προσφέρει πολλά στην επιστήμη του Χημικού Μηχανικού και τον ευχαριστώ ειλικρινά για τον κόπο που κατέβαλε και το ενδιαφέρον που επέδειξε.

Θεωρώ απαραίτητο να ευχαριστήσω την ΕΔΙΠ Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, τον Δρ. Γιώργο Λύτρα και τους συναδέλφους μου υποψήφιους διδάκτορες Γουδέλη Ιωάννα, Θεοδόση Δήμητρα, Λάμπρου Γιώργο, Μαθιουδάκη Δημήτρη, Σεϊντή Γιώργο, Παυλόπουλο Χαράλαμπο και Τσιβά Δημοσθένη για το καλό κλίμα και την αλληλεγγύη που υπάρχει σε αυτό το εργαστήριο. Θα ήταν άδικο επίσης να μην ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς φοιτητές που εκπόνησαν την διπλωματική

εργασία τους κοντά μου στο εργαστήριο και πιο συγκεκριμένα την Ευδοκία Χρυσάγη, τον Ιωσήφ Δαΐδη, τον Νίκο Καρανάσιο και τον Άλκη Σαραντόπουλο. Τους εύχομαι καλή σταδιοδρομία σε ό,τι κάνουν και εύχομαι να κατάφερα να συνεισφέρω το ελάχιστο στην εκπαίδευσή τους. Η βοήθειά τους ήταν ανεκτίμητη.

Τέλος να ευχαριστήσω την σύζυγό μου Πετρούλα και τα παιδιά μου Θάνο, Χριστίνα και Μελίνα για την υπομονή που έκαναν και την κατανόηση που έδειξαν, για τις ώρες που στερήθηκαν τον σύζυγο και πατέρα τους και για το γεγονός ότι απλά και μόνο υπάρχουν στη ζωή μου και δίνουν ένα άλλο νόημα σε αυτήν.

Το τέλος του ταξιδιού

Κι όταν, ύστερα από χρόνια, έφτασα στο δωμάτιο, η ιστορία
είχε από καιρό τελειώσει και δεν απόμενε παρά το σταματημένο
ρολόι, η οροφή με τον άγγελο και λίγα φύλλα λησμονιάς
στο πρόσωπο ενός παιδιού.

Τάσος Λειβαδίτης

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή προτείνει μία ολοκληρωμένη διαδικασία εξαγωγής και παραγωγικής παραλαβής του υπολειμματικού ελαιολάδου καθώς και των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα των διφασικών ελαιοτριβείων. Τόσο το υπολειμματικό ελαιολάδο όσο και οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στα απόβλητα της παραγωγής του ελαιολάδου, αποτελούν τους βασικούς ανασταλτικούς παράγοντες για την δυνατότητα βιολογικής οξειδωσης και επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών με τις κλασικές περιβαλλοντικές τεχνολογίες. Η προτεινόμενη διαδικασία εξαγωγής παραλαμβάνει το υπολειμματικό ελαιολάδο και τις φαινολικές ενώσεις σε τέτοια ποιότητα και ποσότητα που καθιστούν την όλη τεχνολογία βιώσιμη. Επιπλέον, μετά την εφαρμογή της προτεινόμενης διαδικασίας εξαγωγής, τα απόβλητα των διφασικών ελαιοτριβείων, απαλλαγμένα από τους «τοξικούς παράγοντες» μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω σε παραγωγή ενέργειας μέσω αναερόβιας χώνευσης και σε παραγωγή εδαφοβελτιωτικών μέσω συν-κομποστοποίησης.

Η καινοτομία της προτεινόμενης μεθόδου βασίζεται στην προσθήκη πυκνού θειικού οξέος στο υγρό απόβλητο το οποίο δημιουργώντας ένα όξινο σοκ προκαλεί αφενός τον απεγκλωβισμό του υπολειμματικού ελαιολάδου και αφετέρου την απελευθέρωση των φαινολικών ενώσεων που βρίσκονται σε αυτό διασπώντας τους χημικούς δεσμούς των ενώσεων αυτών με την λιγνίνη και την κυτταρίνη των αιωρούμενων στερεών. Μετά το σοκ της προσθήκης του πυκνού θειικού οξέος, το υπολειμματικό ελαιολάδο παραλαμβάνεται με φυγοκέντρηση, ενώ το δε υδάτινο κλάσμα διαυγάζεται διερχόμενο από μεμβράνη μικροδιήθησης και κατόπιν υπερδιήθησης. Το διήθημα, κατόπιν, διέρχεται από μη ιοντική ρητίνη η οποία απορροφά ποσοτικά τις φαινολικές ενώσεις. Η εκρόφηση των φαινολικών από την ρητίνη γίνεται με όξινο αλκοολικό διάλυμα από το οποίο παραλαμβάνονται οι φαινολικές ενώσεις ως ένα όξινο αλκοολικό συμπύκνωμα.

Η πειραματική έρευνα περιελάμβανε τα εξής στάδια:

- Συλλογή, αποθήκευση και αναλύσεις αποβλήτων από διφασικό ελαιοτριβείο.

- Προκαταρκτική μελέτη για επιβεβαίωση της βασικής καινοτομίας ότι το πυκνό θειικό οξύ αποτελεί το κλειδί για την ποσοτική και ποιοτική εξαγωγή του υπολειμματικού ελαιολάδου καθώς και των φαινολικών ενώσεων. Στο στάδιο αυτό διαπιστώθηκε πως η εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων με την προτεινόμενη μεθοδολογία είναι αδύνατη εάν πρώτα δεν έχει απομακρυνθεί το υπολειμματικό ελαιόλαδο καθότι οι μεμβράνες της υπερδιήθησης δεν μπορούν να λειτουργήσουν.
- Πραγματοποιήθηκε παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων για την εύρεση άριστων συνθηκών εξαγωγής από τα απόβλητα του υπολειμματικού ελαιολάδου. Κατασκευάστηκε ένας 3⁴ κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός για την αξιολόγηση των τεσσάρων παραμέτρων (αναλογία H₂O/Στερεού, ποσότητα FeSO₄·7H₂O, ποσότητα πυκνού H₂SO₄ και θερμοκρασία) και υπολογίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες. Τα τελικά αριστοποιημένα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου επιβεβαιώθηκαν πειραματικά και κατόπιν μελετήθηκε η κινητική της εξαγωγής του υπολειμματικού ελαιολάδου στις βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής.
- Μετά την απομάκρυνση του υπολειμματικού ελαιολάδου, βελτιστοποιείται η παραπάνω πειραματική διαδικασία, με επίκεντρο την εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων, με τη χρήση παραγοντικού σχεδιασμού και διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών. Τα αποτελέσματα του μοντέλου επιβεβαιώνονται επαρκώς και πειραματικά.
- Στη συνέχεια η έρευνα στράφηκε στην παραλαβή των φαινολικών ενώσεων σε μία πιο καθαρή μορφή. Έγινε χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης για το διαχωρισμό των φαινολικών ενώσεων από άλλες προσμίξεις αλλά και την απομόνωση συγκεκριμένων ενώσεων με υψηλή προστιθέμενη αξία. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης που επιλέχθηκαν ήταν υδρόφιλες μεμβράνες οξικής κυτταρίνης (cellulose acetate) με αποκοπή μοριακού βάρους (MWCO) 30.000 Da, 10.000 Da και 5.000 Da (Sartorius).
- Μετά τον διαχωρισμό μέσω της υπερδιήθησης, τα διηθήματα οδηγήθηκαν σε ρητίνη προσρόφησης. Στο στάδιο αυτό, μελετήθηκε η ικανότητα των ρητινών να προσροφούν τις φαινολικές ενώσεις και η εκλεκτικότητα που εμφανίζουν

κατά την προσρόφηση. Εξετάστηκαν τόσο οι απαιτούμενες ποσότητες ρητίνης όσο και η δυνατότητα οργανικών διαλυτών (μεθανόλης και αιθανόλης) στην ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων από τις ρητίνες.

- Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την μελέτη των κινητικών προσρόφησης των φαινολικών στις ρητίνες αλλά και εκρόφησης στους διάφορους αλκοολικούς διαλύτες. Η εκρόφηση των φαινολικών ενώσεων από τις ρητίνες πραγματοποιήθηκε με χρήση όξινης μεθανόλης ή όξινης αιθανόλης η δε παραλαβή του συμπυκνώματος των φαινολικών ενώσεων έγινε με απόσταξη των αλκοολούχων διαλυμάτων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Επιστήμη Χημικού Μηχανικού

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Απόβλητα ελαιοτριβείου, Υπολειμματικό ελαιόλαδο, Φαινολικές ενώσεις, Υπερδιήθηση, Ρητίνες προσρόφησης.

Summary

This doctoral thesis proposes an integrated process for the extraction and production of the residual olive oil as well as the phenolic compounds contained in the waste of two-phase olive mills. Both the residual olive oil and the phenolic compounds contained in the waste of olive oil production are the main inhibiting factors for the possibility of biological oxidation and treatment of this waste with classic environmental technologies. The proposed extraction process receives the residual olive oil and phenolic compounds in such quality and quantity that make the whole technology viable. Furthermore, after the implementation of the proposed extraction process, the waste of the two-phase olive mills, free of the "toxic agents", can be further utilized in energy production through anaerobic digestion and in the production of soil conditioners through co-composting.

The innovation of the proposed method is based on the addition of concentrated sulfuric acid to the liquid waste which, by creating an acid shock, causes on the one hand the release of the residual olive oil and on the other hand the release of the phenolic compounds found in it by breaking the chemical bonds of these compounds with lignin and cellulose of suspended solids. After the shock of the addition of concentrated sulfuric acid, the residual olive oil is collected by centrifugation and the aqueous fraction is clarified by passing through a microfiltration membrane and then ultrafiltration. The filtrate is then passed through a non-ionic resin which quantitatively adsorbs the phenolic compounds. Desorption of the phenolics from the resin is done with an acidic alcoholic solution from which the phenolic compounds are obtained as an acidic alcoholic concentrate.

The experimental research included the following stages:

- Collection, storage and analysis of waste from a two-phase oil mill.
- Preliminary study to confirm the basic innovation that concentrated sulfuric acid is the key to the quantitative and qualitative extraction of residual olive oil as well as phenolic compounds. At this stage it was found that the extraction of the phenolic compounds with the proposed methodology is impossible if the residual olive oil has not been removed first since the ultrafiltration membranes cannot function.

- A factorial design of experiments was carried out to find excellent extraction conditions from waste olive oil residues. A 3^4 center composite design was constructed to evaluate the four parameters ($H_2O/Solid$ ratio, amount of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, amount of concentrated H_2SO_4 and temperature) and the optimal conditions were calculated. The final optimized results of the mathematical model were confirmed experimentally and then the extraction kinetics of the residual olive oil at the optimal extraction conditions were studied.
- After the removal of the residual olive oil, the above experimental process is optimized, focusing on the extraction of phenolic compounds, using a factorial design and investigating the optimal conditions. The results of the model are also sufficiently confirmed experimentally.
- Then the research turned to the reception of the phenolic compounds in a purer form. Microfiltration and ultrafiltration membranes were used to separate phenolic compounds from other impurities but also to isolate specific compounds with high added value. The ultrafiltration membranes chosen were hydrophilic cellulose acetate membranes with a molecular weight cut off (MWCO) of 30,000 Da, 10,000 DA and 5,000 Da (Sartorius).
- After separation by ultrafiltration, the filtrates were passed onto an adsorption resin. At this stage, the ability of the resins to adsorb phenolic compounds and the selectivity they exhibit during adsorption were studied. Both the required amounts of resin and the capability of organic solvents and their mixtures in the recovery of phenolic compounds from resins were examined.
- Finally, experiments were carried out to study the kinetics of phenolic adsorption on the resins as well as desorption in the various alcoholic solvents. The desorption of the phenolic compounds from the resins was carried out using acidic methanol or acidic ethanol, while the concentrate of the phenolic compounds was obtained by distilling the alcoholic solutions.

AREA OF STUDY: Chemical Engineering Science

KEY WORDS: Olive mill waste, Residual olive oil, Phenolic compounds, Ultrafiltration, Adsorption resins.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	7
Περίληψη	9
Summary	12
Περιεχόμενα.....	14
<i>Κατάλογος Σχημάτων</i>	17
Κατάλογος Πινάκων	21
Σκοπός και Περίγραμμα της Διατριβής	24
1 Το ελαιόλαδο και το Ελαιοτριβείο.....	27
1.1 Ιστορικά Στοιχεία	27
1.2 Η Ελιά και ο Ελαιόκαρπος	27
1.3 Η Παραγωγή του Ελαιόλαδου.....	29
1.4 Είδη Ελαιοτριβείου.....	30
1.4.1 Μέθοδος πίεσης ασυνεχούς λειτουργίας	30
1.4.2 Σύστημα τριών φάσεων συνεχούς λειτουργίας.....	33
1.4.3 Σύστημα δύο φάσεων συνεχούς λειτουργίας.....	36
1.4.4 Σύγκριση τεχνικών παραλαβής ελαιόλαδου	38
1.5 Απόβλητα ελαιοτριβείου	41
1.5.1 Παραπροϊόντα ελαιοτριβείου	41
1.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	45
1.5.3 Μέθοδοι επεξεργασίας	48
1.5.4 Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων	49
1.5.5 Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων	51
2 Φαινολικές ενώσεις.....	53
2.1 Υδροξυτυροσόλη	54
2.2 Τυροσόλη	55
2.3 Ελευρωπαΐνη.....	56
2.4 Ανθοκυανίνες.....	57
3 Διεργασίες Διαχωρισμού	59
3.1 Υπερδιήθηση (Ultrafiltration).....	59
3.1.1 Τρόποι λειτουργίας των στοιχείων μεμβρανών.....	61
3.1.2 Ελάχιστο Μοριακό Βάρος Αποκοπής Ουσίας (MWCO ή cut-off).....	62
3.1.3 Ροή κατά την Υπερδιήθηση	63
3.1.4 Το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης.....	63

3.1.5	Έμφραξη των μεμβρανών (fouling).....	66
3.1.6	Τρόποι αντιμετώπισης της έμφραξης των μεμβρανών.....	70
3.2	Προσρόφηση.....	72
3.2.1	Ισορροπία προσρόφησης.....	75
3.2.2	Ισόθερμες προσρόφησης.....	76
3.2.3	Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης.....	77
4	Εξαγωγή Υπολειμματικού Ελαιολάδου Από Απόβλητο Διφασικού Ελαιοτριβείου	84
4.1	Σκοπός.....	84
4.2	Υλικά και Μέθοδοι.....	84
4.2.1	Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός.....	84
4.2.2	Βελτιστοποίηση.....	86
4.2.3	Κεντρικός Σύνθετος Σχεδιασμός (CCD).....	87
4.2.4	Πρώτες Ύλες - Αντιδραστήρια.....	88
4.2.5	Αναλύσεις.....	89
4.2.5.1	Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ελαίου.....	89
4.2.5.2	Ανάλυση Υγρής Χρωματογραφίας (HPLC).....	90
4.2.5.3	Προσδιορισμός Ολικού Φαινολικού Περιεχομένου (TPC).....	91
4.2.5.4	Μέθοδος Προσδιορισμού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	92
4.2.5.5	Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων (DNS).....	94
4.2.6	Όξινη Υδρόλυση.....	95
4.2.7	Πειραματική Διαδικασία.....	96
4.2.8	Κινητικό Μοντέλο Εκχύλισης.....	99
4.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	100
4.3.1	Χαρακτηρισμός Αποβλήτου.....	100
4.3.2	Αποτελέσματα Εξαγωγής Ελαίου.....	100
4.3.3	Προσομοίωση Στατιστικού Μοντέλου.....	102
4.3.4	Επικύρωση Μοντέλου – Μελέτη κινητικής εξαγωγής υπολειμματικού ελαιολάδου.....	111
4.3.5	Ανάλυση Υπολειμματικού Ελαίου.....	113
4.3.6	Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	114
5	Εξαγωγή Φαινολικών Ενώσεων από Απόβλητα Διφασικού Ελαιοτριβείου.....	116
	[Μέρος Α: Όξινη Υδρόλυση – Υπερδιήθηση].....	116
5.1	Σκοπός.....	116
5.2	Υλικά και Μέθοδοι.....	116
5.2.1	Πειραματική Διαδικασία.....	116
5.2.2	Όξινη Υδρόλυση - Βελτιστοποίηση.....	119

5.2.3	Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος	122
5.2.4	Ροή περάσματος συναρτήσει της διαμεμβρανιακής πίεσης	124
5.2.5	Προσρόφηση Φαινολικών στην Επιφάνεια των Μεμβρανών	125
5.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση	126
5.3.1	Αποτελέσματα Παραλαβής Φαινολικών	126
5.3.2	Προσομοίωση Στατιστικού Μοντέλου	129
5.3.3	Παράμετροι Ροής κατά την Υπερδιήθηση (UF)	136
5.3.4	Απομάκρυνση Φαινολικών κατά την Υπερδιήθηση	139
5.3.5	Μείωση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD), Σακχάρων και Ολικού Άνθρακα (TC) κατά την Υπερδιήθηση	142
5.3.6	Μελέτη προσρόφησης στην Επιφάνεια των Μεμβρανών	145
5.3.7	Κινητικές Προσρόφησης στην Επιφάνεια των Μεμβρανών	146
5.3.8	Ισόθερμες Προσρόφησης στις Μεμβράνες Υπερδιήθησης	153
5.3.9	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	155
6	Εξαγωγή Φαινολικών Ενώσεων από Απόβλητα Διφασικού Ελαιοτριβείου	163
	[Μέρος Β: Προσρόφηση σε ρητίνες – Εκρόφηση]	163
6.1.1	Ρητίνες προσρόφησης	163
6.1.2	Αξιολόγηση Ρητινών - Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Ρητινών και Διάρκειας προσρόφησης	164
6.1.3	Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών από Ρητίνες	165
6.1.4	Κινητική Προσρόφησης και Ισόθερμες Προσρόφησης στις Ρητίνες	166
6.1.5	Εκρόφηση Φαινολικών Ενώσεων από τις Ρητίνες και Παραλαβή Τελικού Προϊόντος	167
6.1.5.1	Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Διαλύτη Εκρόφησης	167
6.1.5.2	Διεργασία Εκρόφησης – Παραλαβή Τελικού Προϊόντος	168
6.1.5.3	Αύξηση της απόδοσης εκρόφησης μέσω προσθήκης H ₂ SO ₄	168
6.1.6	Αναγέννηση ρητινών	169
6.2	Αποτελέσματα – Συζήτηση	169
6.2.1	Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών στις Ρητίνες	169
6.2.1.1	Αξιολόγηση ρητινών	169
6.2.1.2	Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Ρητινών	171
6.2.1.3	Διεργασία Προσρόφησης	172
6.2.2	Κινητική προσρόφησης φαινολικών ενώσεων στις ρητίνες	174
6.2.3	Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών στη ρητίνη από κάθε διάλυμα φαινολικών	177
6.2.4	Ισόθερμες Προσρόφησης Ρητινών	180
6.2.5	Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών από Ρητίνες	185
6.2.6	Απομόνωση Τελικού Προϊόντος	191

6.2.7	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	193
	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	196
7	Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	201
8	Βιβλιογραφία	207

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1	Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο με σύστημα πίεσης (Πηγή ΕΟΔΕΕ) .	33
Σχήμα 2	Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων (Πηγή ΕΟΔΕΕ)	35
Σχήμα 3	Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 2 φάσεων (Πηγή ΕΟΔΕΕ).....	38
Σχήμα 4	Μοριακός τύπος της Υδροξυτυροσόλης	55
Σχήμα 5	Μοριακός τύπος της Τυροσόλης	56
Σχήμα 6	Μοριακός τύπος της Ελευρωπαΐνης.....	57
Σχήμα 7	Διαχωρισμός μέσω μεμβράνης υπερδιήθησης.....	59
Σχήμα 8	Τρόποι λειτουργίας μεμβρανών επαπτομενικής και κατά μέτωπο ροής (Ben Mohamed, 2018)	61
Σχήμα 9	Συσχέτιση συντελεστή συγκράτησης με το MWCO της μεμβράνης (Cheryan, 1998)	63
Σχήμα 10	Αρχή λειτουργίας μεμβρανών.....	64
Σχήμα 11	Το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης σε μόνιμες συνθήκες (Goosen, 2009)	65
Σχήμα 12	Παράμετροι που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών (Κάτσου, 2011).....	67
Σχήμα 13	Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) μεμβρανών (a) πλήρης έμφραξη των πόρων, (b) μερική έμφραξη των πόρων, (c) σχηματισμός στρώματος κέικ «cake layer», (d) εσωτερική έμφραξη πόρων (Conidi, 2020).....	68

Σχήμα 14 Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης (Goldberg, 1984).....	78
Σχήμα 15 Γράφημα απορρόφησης φαινολικών συστατικών στη HPLC-DAD.....	91
Σχήμα 16 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου.....	104
Σχήμα 17 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει της αναλογίας στερεού/ υγρού και της θερμοκρασίας	107
Σχήμα 18 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει της αναλογίας στερεού/υγρού και του θειικού οξέος.....	108
Σχήμα 19 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει του θειικού οξέος και της θερμοκρασίας	109
Σχήμα 20 Εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου συναρτήσει του χρόνου.....	112
Σχήμα 21 Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στην εκχύλιση ελαιολάδου	113
Σχήμα 22 Συνοπτικό Διάγραμμα ροής πειραματικής Διαδικασίας	117
Σχήμα 23 Αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας	119
Σχήμα 24 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου.....	131
Σχήμα 25 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας φαινολικών ενώσεων συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται.....	133
Σχήμα 26 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Υδροξυτυροσόλης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται.....	134
Σχήμα 27 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Τυροσόλης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται.....	134
Σχήμα 28 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Ελευρωπαΐνης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται.....	135
Σχήμα 29 Ροή κατά την υπερδιήθηση στις μεμβράνες υπερδιήθησης	137

Σχήμα 30 Ροή κατά την υπερδιήθηση συναρτήσει της διαμεμβρανιακής πίεσης (TMP)	139
Σχήμα 31 Ποσοστιαία απομάκρυνση συστατικών κατά τα στάδια υπερδιήθησης σε σχέση με το αρχικό υδατικό διάλυμα φαινολικών ενώσεων.....	140
Σχήμα 32 Ισοζύγιο φαινολικών ενώσεων στις διεργασίες υπερδιήθησης.....	141
Σχήμα 33 Ισοζύγιο COD στις διεργασίες υπερδιήθησης	142
Σχήμα 34 Ισοζύγιο σακχάρων στις διεργασίες υπερδιήθησης.....	143
Σχήμα 35 Ισοζύγιο φαινολικών ενώσεων, αναγωγικών σακχάρων και COD κατά την υπερδιήθηση	144
Σχήμα 36 Διάγραμμα μετρήσεων στατικής προσρόφησης του Αρχικού διαλύματος στην επιφάνεια της μεμβράνης 30 kDa, του διηθήματος της 30 kDa στην επιφάνεια της μεμβράνης 10 kDa και του διηθήματος της 10 kDa στην επιφάνεια της μεμβράνης 5 kDa	146
Σχήμα 37 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του αρχικού διαλύματος (Initial) στη μεμβράνη 30kDa.....	147
Σχήμα 38 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) στη μεμβράνη 30kDa.....	147
Σχήμα 39 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) στη μεμβράνη 30kDa.....	148
Σχήμα 40 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του διηθήματος της μεμβράνης 30kDa στη μεμβράνη 10kDa.	149
Σχήμα 41 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 30kDa στη μεμβράνη 10kDa.....	149
Σχήμα 42 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 30kDa στη μεμβράνη 10kDa.....	150
Σχήμα 43 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του διηθήματος της μεμβράνης 10kDa στη μεμβράνη 5kDa.	151

Σχήμα 44 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 10kDa στη μεμβράνη 5kDa.....	151
Σχήμα 45 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 10kDa στη μεμβράνη 5kDa.....	152
Σχήμα 46 Ισόθερμη στατικής προσρόφησης διηθήματος της 10kDa με τη μεμβράνη 5kDa.....	153
Σχήμα 47 Ισόθερμη Langmuir του διηθήματος της μεμβράνης 10 kDa στη μεμβράνη 5 kDa.....	153
Σχήμα 48 Ισόθερμη Freundlich του διηθήματος της μεμβράνης 10kDa στη μεμβράνη 5kDa.....	154
Σχήμα 49 Ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από το διάλυμα μέσω των ρητινών.....	171
Σχήμα 50: Διάγραμμα μετρήσεων για την εύρεση της αναλογίας προσρόφησης ...	172
Σχήμα 51 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικών προσρόφησης των επί μέρους υδατικών διαλυμάτων	176
Σχήμα 52 Προσρόφηση φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη MN202 συναρτήσει του χρόνου για το αρχικό διάλυμα (Initial).....	177
Σχήμα 53 Μοντέλο ψ-π-τ προσαρμοσμένο στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (Initial) στη ρητίνη MN202.....	178
Σχήμα 54 Μοντέλο ψ-δ-τ προσαρμοσμένο στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (Initial) στη ρητίνη MN202.....	179
Σχήμα 55 Ισόθερμες προσρόφησης των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202.....	180
Σχήμα 56 Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202	182
Σχήμα 57 Γραμμική προσαρμογή Ισόθερμης Freundlich των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202	184

Σχήμα 58 Εκρόφηση φαινολικών συναρτήσει της αναλογίας όγκου διαλύτη ανά g ρητίνης	186
Σχήμα 59 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής εκρόφησης με μεθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα.....	187
Σχήμα 60 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής εκρόφησης με αιθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα.....	188
Σχήμα 61 Απόδοση εκρόφησης συναρτήσει της προσθήκης οξέος	190
Σχήμα 62 Συγκριτικό διάγραμμα αποδόσεων εκρόφησης χωρίς και με προσθήκη H ₂ SO ₄	190
Σχήμα 63 Ενδεικτικό χρωματογράφημα του συμπυκνώματος φαινολικών	193

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας των τριών μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου (Aragon, 2000)	40
Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιουργείων (Vlyssides A. G., 2004)	42
Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Vlyssides, Bouranis, Loizidou, & Karvouni, 1996)	44
Πίνακας 4 Μέγιστες τιμές εκροών (σύμφωνα με ΥΑ 179182/656, ΦΕΚ 582/2-7-1979)	47
Πίνακας 5 Μοντέλα Ισόθερμων προσρόφησης (Giles, 1974)	80
Πίνακας 6 Μετρήσεις HPLC-DAD	90
Πίνακας 7 Εύρη των τεσσάρων παραμέτρων του πειράματος CCD	97
Πίνακας 8 Σειρά πειραμάτων.....	98
Πίνακας 9 Χαρακτηρισμός αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου	100

Πίνακας 10 Πειραματικά αποτελέσματα	101
Πίνακας 11 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου.....	103
Πίνακας 12 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού	104
Πίνακας 13 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης	105
Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες των παραγόντων σχεδιασμού για την αριστοποίηση των αποκρίσεων.....	110
Πίνακας 15 Σύγκριση του προφίλ λιπαρών οξέων παρθένου ελαιόλαδου και ελαίου που εκχυλίστηκε.....	114
Πίνακας 16 Σειρά (20) πειραμάτων	120
Πίνακας 17 Σειρά (10) συμπληρωματικών πειραμάτων	121
Πίνακας 18 Αποτελέσματα πρώτου σταδίου παραγοντικού σχεδιασμού θερμικής υδρόλυσης αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου.	127
Πίνακας 19 Αποτελέσματα δεύτερου σταδίου παραγοντικού σχεδιασμού όξινης υδρόλυσης αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου.	128
Πίνακας 20 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου.....	130
Πίνακας 21 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού	131
Πίνακας 22 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης	132
Πίνακας 23 Πειραματικές τιμές της ροής κατά την υπερδιήθηση στις τρεις μεμβράνες	136
Πίνακας 24 Χαρακτηριστικά ροής πειραμάτων υπερδιήθησης	137
Πίνακας 25 Παράμετροι ροής κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης.....	138
Πίνακας 26 Πειράματα στατικής προσρόφησης φαινολικών ενώσεων στις μεμβράνες UF	145
Πίνακας 27 Αποτελέσματα μελέτης ποιοτικής συμπεριφοράς του συστήματος.....	170
Πίνακας 28 Αποτελέσματα πειραμάτων για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας ρητίνης και της διάρκειας προσρόφησης.....	171

Πίνακας 29 Ποσότητα φαινολικών ενώσεων και σακχάρων που προσροφάται στις ρητίνες.....	173
Πίνακας 30 Μετρήσεις κινητικής προσρόφησης σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος	175
Πίνακας 31 Αποτελέσματα προσαρμογής των μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής προσρόφησης των ΦΕ στις ρητίνες MN202	179
Πίνακας 32 Αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής ισόθερμης προσρόφησης Langmuir	182
Πίνακας 33 Αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής ισόθερμης προσρόφησης Freundlich	184
Πίνακας 34 Μελέτη κινητικής εκρόφησης φαινολικών με μεθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα.....	187
Πίνακας 35 Μελέτη κινητικής εκρόφησης φαινολικών με αιθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα.....	188
Πίνακας 36 Αποδόσεις διεργασιών εκρόφησης με και χωρίς προσθήκη θειικού οξέος.	191
Πίνακας 37 Σύσταση συμπυκνωμάτων ανά kg ξηρού αποβλήτου	192

Σκοπός και Περίγραμμα της Διατριβής

Το 2050, αναμένεται ότι ο παγκόσμιος πληθυσμός της Γης, από 7,6 δισεκατομμύρια σήμερα, θα φτάσει τα 9,1 δισεκατομμύρια (Ηνωμένα Έθνη, 2017). Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι ανάγκες σε τρόφιμα θα είναι αυξημένες περισσότερο από 30% σε σύγκριση με τις τρέχουσες και, ως εκ τούτου, θα δημιουργηθούν αρκετά μεγάλες προκλήσεις, ιδίως όσον αφορά την επισιτιστική ασφάλεια και τις γεωργικές πρακτικές (Wezel, 2014). Πράγματι, τις τελευταίες δεκαετίες, η ζήτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων παραγωγής τροφίμων έχει αυξηθεί, γεγονός που θέτει μια βασική πρόκληση στη γεωργία: πρέπει να καταστεί βιώσιμη.

Η βιώσιμη γεωργία είναι ένα διασυνδεδεμένο σύστημα που περιλαμβάνει προστασία του περιβάλλοντος, κοινωνική δικαιοσύνη, εφαρμογή τεχνολογιών και οικονομική αποδοτικότητα (DeLonge, 2016). Εκτός από την προσφορά τροφίμων στον κόσμο, προκύπτουν άλλα ζητήματα που θέτουν σε κίνδυνο τους φυσικούς πόρους της Γης, όπως η ποιότητα των υδάτων, η μεγαλύτερη ζήτηση για νερό, ξύλο και ενέργεια, η αύξηση της έκτασης γης για αστικοποίηση, η υποβάθμιση του εδάφους, η απώλεια βιοποικιλότητας, οι κλιματικές αλλαγές κ.α. (Lichtfouse, 2009). Συνολικά, η βιωσιμότητα της γεωργίας πρέπει να ενισχύσει την παραγωγή τροφίμων χωρίς να διακυβεύονται οι μελλοντικές γενιές (Wezel, 2014).

Η βιομηχανία ελαιολάδου καθίσταται μια από τις μεγαλύτερες επιχειρήσεις γεωργικών ειδών διατροφής. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου, μαζί με τα πρόσφατα ευρήματα για τις ευεργετικές ιδιότητες του στην υγεία του ανθρώπου έχουν οδηγήσει σε αύξηση της κατανάλωσης και της παραγωγής του (Banias, 2017). Οι αποδοτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαιολάδου είναι των δύο φάσεων και των τριών φάσεων. Τα απόβλητα ελαιοτριβείου, παρά το γεγονός ότι προέρχονται από ένα φιλικό προς το περιβάλλον σύστημα, θεωρούνται επιβλαβή για το περιβάλλον κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς σε φαινόλες (Malapert, 2018).

Ταυτοχρόνως, αυτές οι βιοδραστικές ενώσεις έχουν ευεργετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία και βρίσκουν πλήθος εφαρμογών στις βιομηχανίες φαρμάκων, τροφίμων και καλλυντικών (Nunes, 2016). Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί

στην ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών για την εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων από διάφορες φυσικές πηγές και πραγματοποιούνται μελέτες για την μεγιστοποίηση της απόδοσης εξαγωγής και της ελαχιστοποίησης του κόστους. Ταυτόχρονα είναι αναγκαία η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον πρακτικών και διαλυτών (Galanakis, 2012).

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να συνεισφέρει σε αυτήν την κατεύθυνση, να προτείνει μία λύση διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων και ταυτόχρονα να προσφέρει μία δυνατότητα αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών μέσω της εξαγωγής προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (υπολειμματικό ελαιόλαδο, φαινολικές ενώσεις, χρωστικές) και της οικονομικής ανάπτυξης μικρών και μεγάλων μονάδων ελαιοτριβείων. Οι μέθοδοι που προτείνονται είναι κατάλληλες και για ελαιοτριβεία μικρής κλίμακας σε τοπικό επίπεδο καθώς το κόστος επένδυσης και εφαρμογής των τεχνολογιών είναι σχετικά χαμηλό, ειδικά αν συγκριθεί με την αξία των προϊόντων που παραλαμβάνονται. Πέρα από τα οικονομικά μεγέθη όμως, η αποτοξικοποίηση του αποβλήτου που επιτυγχάνεται είναι σημαντική και μπορεί να συμβάλλει στην αποτελεσματική αντιμετώπιση του τεράστιου προβλήματος και πρόκλησης της διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος, ήτοι 7 κεφάλαια. Το περιεχόμενο τους συνοψίζεται στα εξής:

Το Θεωρητικό μέρος αποτελείται από τρία κεφάλαια.

Στο Κεφάλαιο 1: Παρατίθεται συνοπτικά η ιστορία, η σημασία και οι ιδιότητες του ελαιολάδου, τα είδη και οι λειτουργίες των ελαιοτριβείων, επικεντρώνοντας στα απόβλητα αυτών και την επεξεργασία τους.

Στο Κεφάλαιο 2: Περιγράφονται οι φαινολικές ενώσεις, οι ευεργετικές ιδιότητες αυτών και οι χρήσεις στην βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων.

Στο Κεφάλαιο 3: Παρουσιάζονται οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης κ.τ.λ. και οι διεργασίες διαχωρισμού μέσω προσρόφησης σε ρητίνες. Αναφέρεται η θεωρία που τις περιγράφει και διερευνάται η χρήση των διεργασιών αυτών στην επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων.

Το Πειραματικό μέρος αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια (4^ο – 7^ο)

Στο Κεφάλαιο 4: Αναλύεται η πειραματική διαδικασία εξαγωγής υπολειμματικού ελαιολάδου από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου. Δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία αυτών

Στο Κεφάλαιο 5: Η μελέτη επικεντρώνεται στην εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, παρατίθενται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Στο Κεφάλαιο 6: Δίνεται η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα της παραλαβής φαινολικών ενώσεων με τη χρήση ρητινών, γίνεται μελέτη της απόδοσης οργανικών διαλυτών στην διαδικασία εκρόφησης και αξιολόγηση του τελικού προϊόντος.

Στο Κεφάλαιο 7: συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν συνολικά από το πειραματικό μέρος της Διδακτορικής Διατριβής και γίνεται η συζήτηση επί αυτών.

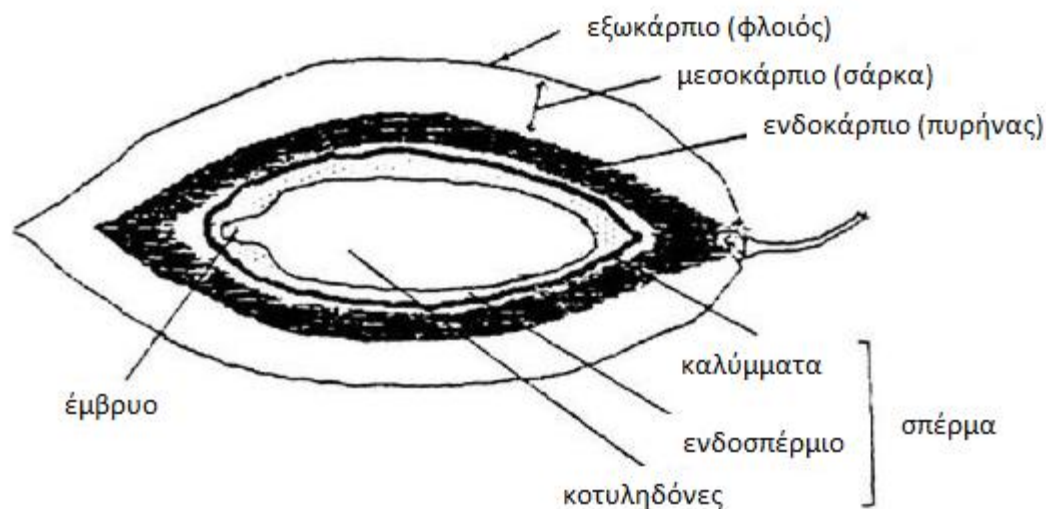
1 Το ελαιόλαδο και το Ελαιοτριβείο

1.1 Ιστορικά Στοιχεία

Η ελιά ή ελαιόδεντρο (*Ελαιία, Olea*) είναι ένα από τα παλαιότερα καλλιεργήσιμα δέντρα στον κόσμο (Liphschitz, Gorphna, Hartman, & Biger, 1991) και αριθμεί περισσότερα από 30 είδη (Συγγελάκης, 1986). Η καταγωγή του ελαιόδεντρου έχει μελετηθεί εκτενώς (Loukas, 1983) και ευρήματα, τα οποία χρονολογούνται ένα εκατομμύριο έτη πριν, καταδεικνύουν την ύπαρξη ενός προγόνου της ελιάς στην Ιταλική χερσόνησο (Boskou, 2006). Φαίνεται σίγουρο ότι η ελιά, με τη σημερινή της μορφή, εμφανίστηκε στην περιοχή που αντιστοιχεί στις περιοχές του σημερινού Ιράκ και Ιράν μεταξύ του 3.000-4.000 π.Χ. Από εκεί διαδόθηκε στη Συρία, την Παλαιστίνη και τις υπόλοιπες παραμεσόγειες χώρες (Kiritsakis A. L., 1998) με την μεταφορά να γίνεται μέσω της στεριάς αλλά και τη θάλασσας (Loukas, 1983). Σύμφωνα με τις ενδείξεις, η καλλιέργειά της ελιάς στην Ελλάδα ξεκίνησε στην Κρήτη, πριν από 3.500 χρόνια. (Κυριτσάκης, 2007). Η ελιά είχε σημαντικό ρόλο, σε οικονομικό αλλά και σε πολιτιστικό επίπεδο, καθώς εμφανίζεται συχνά στη μυθολογία και την ιστορία ενώ στην αρχαία Ελλάδα ήταν συνδεδεμένη με την θεά Αθηνά (Harwood, 2000).

1.2 Η Ελιά και ο Ελαιόκαρπος

Η επιστημονική ονομασία του φυτού είναι *Olea Europea Sativa*. Το ελαιόδεντρο είναι ένα μεσαίου μεγέθους δέντρο με μικρά, πράσινα, λογχοειδή φύλλα με ομαλές άκρες και έναν μικρό μίσχο που ευδοκίμει στο κλίμα της Μεσογείου που χαρακτηρίζεται από θερμά, ξηρά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες. Ο καρπός της ελιάς είναι σαρκώδης και αποτελείται από εξωκάρπιο, μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο (Εικόνα 1).



Εικόνα 1 Μορφολογία ελαιόκαρπου (Πουτούρης, 2007)

Το περικάρπιο αποτελεί περίπου το 70-80% του συνολικού βάρους του καρπού και περιλαμβάνει το εξωκάρπιο και το μεσοκάρπιο. Από την άλλη πλευρά, το ενδοκάρπιο αποτελεί περίπου το 18-22% του συνολικού βάρους του καρπού και περιέχει το ενδοσπέρμιο. Όσον αφορά τη χημική σύσταση του ελαιόκαρπου, αυτή περιλαμβάνει περίπου 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες και 1,6% πρωτεΐνες. Επιπλέον, περιέχει και άλλες ουσίες, όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές ουσίες, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά. (Ποντίκης, 2000). Η κατανομή του λαδιού στον ελαιόκαρπο διαφέρει και κυμαίνεται από 96% έως 98% στο περικάρπιο και από 2% έως 4% στο ενδοκάρπιο (Fedeli, 1977).

Η άνθιση του ελαιόδεντρου λαμβάνει χώρα κατά την άνοιξη, ενώ η ωρίμανση του καρπού εξαρτάται από παράγοντες όπως η γεωγραφική τοποθεσία, η ηλικία του δέντρου, η ποικιλία και η διαθεσιμότητα νερού και φωτός καθώς και η θερμοκρασία. Το βάρος του καρπού αυξάνεται κατά τη διάρκεια των μηνών Οκτώβρη και Νοέμβρη, όταν η υγρασία αυξάνεται και η περιεκτικότητά του σε έλαιο αυξάνεται. Η συσσώρευση του ελαίου ξεκινά προς το τέλος του Ιουλίου και φτάνει στο αποκορύφωμά της κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα. Το ελαιόδεντρο εναλλάσσει την παραγωγή των καρπών του και διακρίνεται για τη

μακροζωία και τη διατήρηση της παραγωγικότητάς του για πολλά χρόνια (Ποντίκης, 2000).

1.3 Η Παραγωγή του Ελαιόλαδου

Σήμερα σε όλη την υδρόγειο η καλλιέργεια της ελιάς καλύπτει περίπου μία έκταση 127.632 km², με συνολική ετήσια παραγωγή περίπου 2.640.300 τόνους και μέση απόδοση 185 t· km⁻² (FAO/UN, 2022). Περίπου το 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελιάς περιορίζεται στις παραμεσόγειες χώρες, οι οποίες διαθέτουν ιδανικές συνθήκες εδάφους και κλίματος για την ανάπτυξη του δέντρου.

Με βάση τα στοιχεία η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα παράγουν πάνω από το 60% του συνόλου του ελαιολάδου που παράγεται παγκοσμίως. (Ghanbari R, 2012). Συνολικά στον πλανήτη καλλιεργούνται περισσότερα από 750 εκατομμύρια ελαιόδεντρα. Περίπου το 98% της συνολικής επιφάνειας, το 99% των παραγωγικών δέντρων και το 99% της συνολικής ελαιοπαραγωγής ανήκουν στις χώρες γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου και στη Μέση Ανατολή. Η Ισπανία, με συνολική καλλιεργούμενη έκταση 25.000 km², είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, ακολουθούμενη από την Ιταλία (11.590 km²) και την Ελλάδα (7.650 km²). Κάθε ελιά παράγει κατά μέσο όρο 15 έως 50 κιλά ελιές ανάλογα με το είδος της ελιάς και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου το 2008-2009 ήταν 2,9 εκατομμύρια τόνοι, εκ των οποίων η Ισπανία, συνεισφέροντας πάνω από το 40%, ήταν ο κορυφαίος παραγωγός. Μετά την Ισπανία και την Ιταλία, η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου, παράγοντας περίπου 332.000 τόνους ελαιολάδου ετησίως, εκ των οποίων το 82% είναι εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (FAO/UN, 2022).

Βασιζόμενοι στην κατανάλωση, η Ιταλία και η Ισπανία αποτελούν τους μεγαλύτερους καταναλωτές ελαιολάδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με ετήσια κατανάλωση περίπου 500.000 τόνους η κάθε μία, ενώ η Ελλάδα έχει τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση ελαιολάδου στην ΕΕ, με περίπου 12 κιλά ανά άτομο ετησίως. Συνολικά, στην ΕΕ καταναλώνεται περίπου το 53% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου.

Σε επίπεδο λιανικής πώλησης, μπορεί να πωλείται απευθείας στους καταναλωτές μόνο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, παρθένο ελαιόλαδο, ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαιο, όλα με την κατάλληλη σήμανση (ec.europa.eu).

Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί την πιο φυσική κατηγορία ελαιόλαδου με ιδιαίτερο άρωμα και γεύση. Η οξύτητά του δεν ξεπερνά το 0,8°. Έχει φρουτώδη γεύση και το άρωμα του φρεσκοκομμένου καρπού ελιάς. Είναι πλούσιο σε αντιοξειδωτικά και ευεργετικό για την υγεία καθώς αποτελεί τη βάση της Μεσογειακής διατροφής (Niaounakis, 2006).

1.4 Είδη Ελαιοτριβείου

Στα ελαιουργεία, η εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον καρπό πραγματοποιείται κυρίως με τρεις διαφορετικές μεθόδους:

1.4.1 Μέθοδος πίεσης ασυνεχούς λειτουργίας

Η ελαιοζύμη αμέσως μόλις αποκτήσει τις επιθυμητές φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες, υποβάλλεται απευθείας σε πίεση. Τυχόν καθυστέρηση έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του ελαιόλαδου, λόγω εκθέσεως της μάζας στον ατμοσφαιρικό αέρα και της έντονης ενζυμικής δράσεως με αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας.

Για να περιοριστεί η έκθεση της ελαιοζύμης στον ατμοσφαιρικό αέρα, χρησιμοποιούνται ειδικά ελαιόπανα, γνωστά και ως ελαιοσπυρίδες, στις οποίες απλώνεται η ελαιοζύμη. Οι ελαιοσπυρίδες στοιβάζονται μία πάνω στην άλλη για να δημιουργηθεί μια στήλη που ονομάζεται στάμα. Το στάμα μεταφέρεται στον ελεύθερο χώρο ενός υδραυλικού πιεστηρίου και υποβάλλεται σε πίεση 300-500 kg/cm², ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των ελιών, όπως η ωριμότητα ή η ποικιλία του καρπού. Με την πίεση στο στάμα, το ελαιόλαδο χωρίζεται από την ελαιοζύμη μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται απλή αποστράγγιση, και παράγεται ένας μούστος που περιέχει το ελαιόλαδο και φυτικά υγρά, γνωστά ως λιοζούμια ή Υγρά Απόβλητα Ελαιοτριβείων (ΥΑΕ). Η διαδικασία δεν αφαιρεί πλήρως το ελαίουχο μούστο από το στάμα, καθώς συνήθως παραμένει μια σημαντική ποσότητα ελαίου

και φυτικών υγρών στην ελαιόπαστα ή ελαιοπυρήνα. Το λάδι εκχυλίζεται από τον ελαιοπυρήνα, κυρίως με τη χρήση οργανικών διαλυτών, στα πυρηνελαιουργεία μετά από την αποξήρανσή του σε περιστροφικούς ξηραντήρες με ζεστό αέρα έως και 60°C. Από αυτή τη διαδικασία παράγεται πυρηνέλαιο και εξαντλημένος ελαιοπυρήνας, ο οποίος χρησιμοποιείται κυρίως ως στερεό καύσιμο με ενεργειακή αξία 3500 kcal/kg. (Vlyssides A. G., 2004).

Στον όγκο του ελαιούχου μούστου, το λάδι αποτελεί περίπου το 30% της συνολικής ποσότητας, ενώ τα φυτικά υγρά, συμπεριλαμβανομένου του νερού που προέρχεται από τη διαβροχή στο στάμα, αποτελούν το υπόλοιπο 70%. Επιπλέον, υπάρχουν και συμπαρασυρόμενα στερεά συστατικά, όπως κομμάτια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου κ.λπ., τα οποία αντιστοιχούν σε περίπου 0,5-1% του συνολικού βάρους της υγρής φάσης. Η μεγαλύτερη μερίδα αυτών των συστατικών καθιζάνει στον πυθμένα των δεξαμενών διαχωρισμού, ενώ ένα μέρος απομακρύνεται μέσω της διέλευσης του μούστου από φίλτρα πριν από τη φυγοκέντρωση.

Ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά βασίζεται στη διαφορά στο ειδικό βάρος ανάμεσα στο λάδι και τα φυτικά υγρά, καθώς δεν αναμιγνύονται λόγω της πολικότητας των φυτικών υγρών και της μη πολικότητας του λαδιού. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του λαδιού από τον ελαιούχο μούστο είναι η καθίζηση και η φυγοκέντρωση.

Κατά την καθίζηση, ο μούστος αποθηκεύεται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε συστοιχίες δεξαμενών, γνωστές και ως μαλακτήρες, ώστε οι σταγονίδια λαδιού να συσσωρεύονται στην επιφάνεια και να δημιουργήσουν ένα επιπολάζον στρώμα. Ωστόσο, η παρατεταμένη επαφή ανάμεσα στο λάδι και τα φυτικά υγρά έχει αρνητικό αντίκτυπο στις οργανοληπτικές ιδιότητες του λαδιού και διαταράσσει την ποιότητά του. Ένα ακόμα πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ο μεγάλος χώρος που απαιτούν οι μαλακτήρες και η δυσκολία στον καθαρισμό τους.

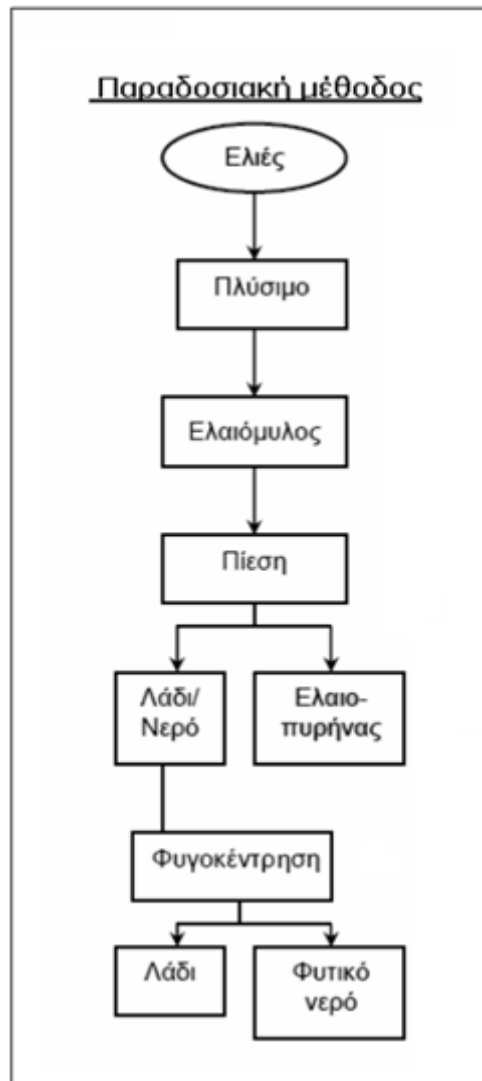
Η μέθοδος της φυγοκέντρωσης σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα επιτρέπει τον γρήγορο διαχωρισμό του λαδιού, αυξάνοντας τη δύναμη της διαχωρίσεως σε πολλαπλάσιο βαθμό. Ωστόσο, κατά τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης, ενσωματώνεται αέρας στο λάδι, με αποτέλεσμα να γίνεται θολό, ενώ ο αέρας αυτός προδιαθέτει το λάδι για τάγγισμα και οξείδωση. Παρ' όλα αυτά, η διαδικασία

διαχωρισμού είναι γρήγορη και ο φυγοκεντρικός διαχωριστής καταλαμβάνει ελάχιστο χώρο. Επιπλέον, ο καθαρισμός του είναι εύκολος και αποτελεσματικός, είτε στο τέλος της εργασίας είτε κατά τη διάρκεια της. Ωστόσο, καθώς και οι δύο μέθοδοι επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του λαδιού, συνήθως εφαρμόζεται ένας συνδυασμός της καθίζησης και της φυγοκέντρωσης.

Η διαδικασία της πίεσης για την εξαγωγή λαδιού συνήθως δεν απαιτεί την προσθήκη επιπλέον νερού στην ελαιοζύμη, εκτός αν οι ελιές που χρησιμοποιούνται είναι στεγνές ή πολύ ώριμες και δύσκολες στην επεξεργασία. Στις περιπτώσεις αυτές η ελαιούχος φάση δεν ξεχωρίζει εύκολα από τις άλλες φάσεις και απαιτείται η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (3-5 λίτρα ανά 100 κιλά ελιών) κατά την άλεση, μάλαξη και πλύσιμο του πύργου μετά τη σύνθλιψη (Ντόλια, 2006).

Γενικά, η εξαγωγή λαδιού με τη μέθοδο της πίεσης συνδέεται με την παραγωγή ελαιολάδου υψηλής ποιότητας, καθώς πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες υγιεινής κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Έτσι, αν στο πιεστήριο υπάρχουν ακαθαρσίες, η ποιότητα του ελαιολάδου που παράγεται θα είναι χαμηλότερη λόγω της επαφής του με παλαιά και ήδη οξειδωμένα σωματίδια. Επιπλέον, η διαδικασία της πίεσης με υδραυλικά πιεστήρια απαιτεί χειρωνακτική εργασία και τη χρήση εξοπλισμού για τους ελαιοδιαχωριστές, γεγονός που αυξάνει το κόστος (Vlyssides A. G., 1998; Roig, 2006).

Η εξαγωγή του ελαιολάδου με την παραδοσιακή μέθοδο πίεσης έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί με εξαίρεση λιγιστές απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές της Ελλάδας. Ο λόγος είναι η ασυνεχής λειτουργία της διεργασίας, που αποτελεί και το βασικό της μειονέκτημα (Χρυσοβαλάντου, 2010).



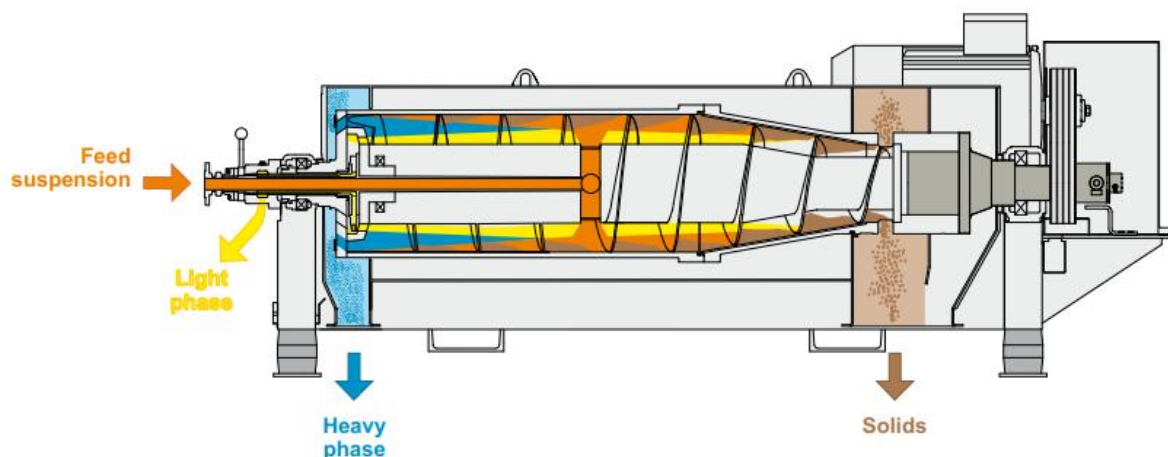
Σχήμα 1 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο με σύστημα πίεσης (Πηγή ΕΟΔΕΕ)

1.4.2 Σύστημα τριών φάσεων συνεχούς λειτουργίας

Με στόχο τη μείωση της ανάγκης για χειρονακτική εργασία και του κόστους που συνεπάγεται αυτή, μετά το 1970, αναπτύχθηκε το σύστημα τριών φάσεων, το οποίο αύξησε την απόδοση και την παραγωγικότητα των ελαιοτριβείων, Γενικώς οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν την ικανότητα να επεξεργάζονται περίπου 8-10 τόνους ανά ημέρα ενώ η τριφασική φυγοκέντρηση μπορεί να επεξεργαστεί 30-32 τόνους ανά ημέρα. Παράλληλα η μικρή απαίτηση ανθρώπινης παρέμβασης κατά τη λειτουργία της προσέφερε μικρό εργατικό κόστος (Ντόλια, 2006).

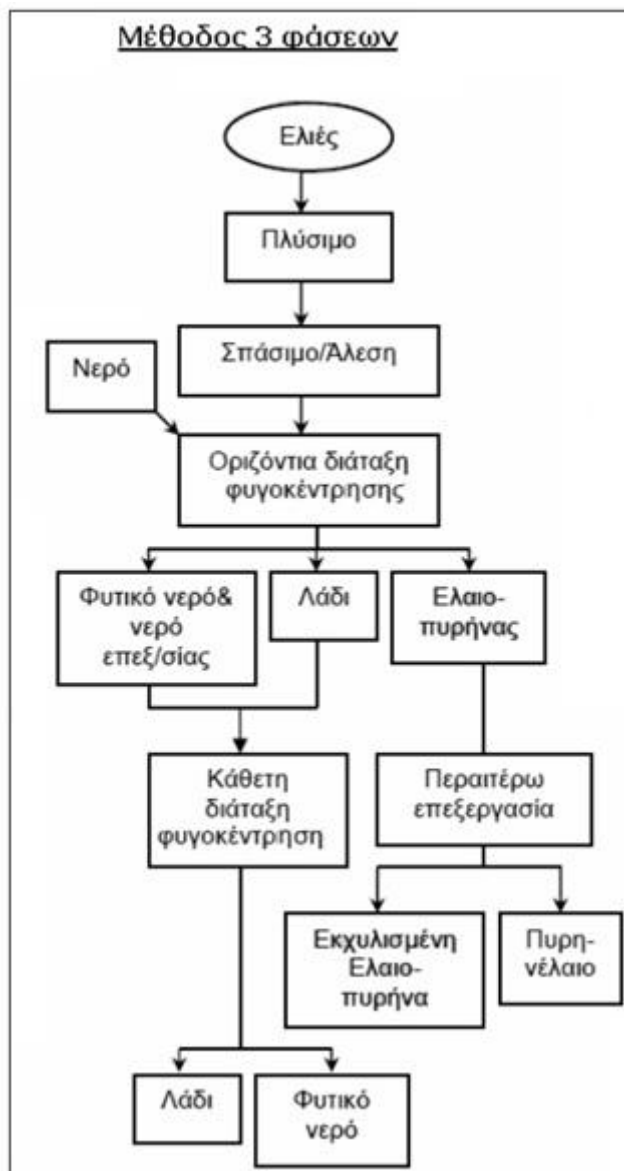
Ο διαχωρισμός του λαδιού από την ελαιοζύμη πραγματοποιείται μέσω της φυγοκέντρωσης σε τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστές, γνωστούς ως decanters. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στη φυγοκεντρική δύναμη, η οποία επιτρέπει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του ελαιοπολτού και την απόσπαση του ελαιολάδου, λόγω της διαφοράς στην πυκνότητα τους.

Τα ελαιοτριβεία που χρησιμοποιούν την τριφασική μέθοδο καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες πόσιμου νερού για την παραγωγή ελαιολάδου (1η φάση), με αποτέλεσμα να παράγονται σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ), γνωστά ως κασίγαρος (2η φάση). Παράλληλα, παράγεται ο τριφασικός ελαιοπυρήνας (3η φάση), στον οποίο περιέχονται τα στερεά συστατικά του καρπού και συνήθως υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία σε πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου. Εκτιμάται ότι από κάθε 1000 kg καρπού ελιάς παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα (με περιεκτικότητα σε υγρασία περίπου 50%) και 1200 kg υγρά απόβλητα (Μπλίκας Π. Σ., 2009).



Εικόνα 2 Φυγοκεντρικός διαχωριστήρας τριών φάσεων (Hillerzenti, 2022)

Οι τριφασικοί φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες αποτελούνται από έναν άξονα με ένα πολύστροφο τύμπανο, ο οποίος στερεώνεται κατακόρυφα. Κατά την στροφική κίνηση του άξονα, ασκούνται φυγοκεντρικές δυνάμεις που οδηγούν στον διαχωρισμό της υγρής φάσης (ελαιόλαδο και νερό) από τη στερεά φάση (ελαιοπυρήνας). Απαραίτητα, πριν τη φυγοκέντρωση, ο ελαιοπολτός αραιώνεται με νερό (Καρελλάκης, 2008).



Σχήμα 2 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων (Πηγή ΕΟΔΕΕ)

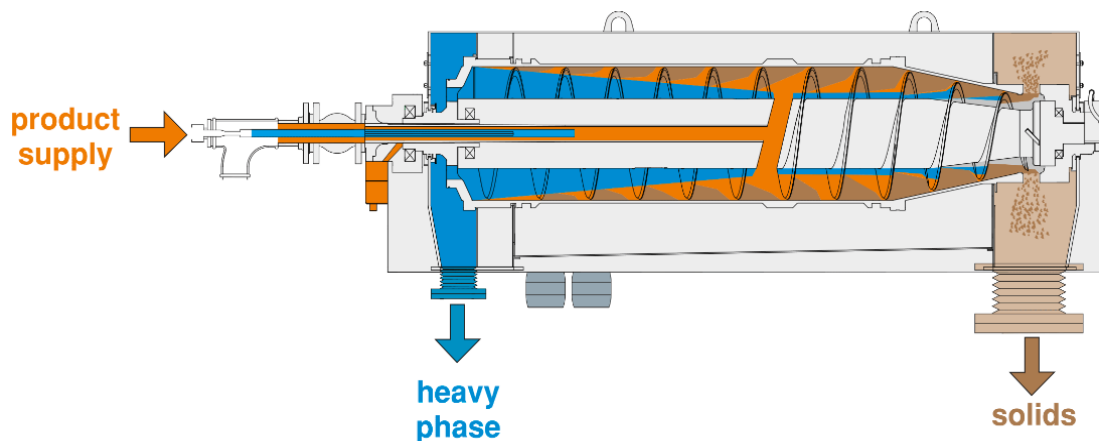
Λόγω της μεγαλύτερης απαίτησης σε νερό, ο όγκος του απόβλητου είναι από 1,25 έως 1,75 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο στη διαδικασία πίεσης Έτσι, οι ποσότητες υγρών αποβλήτων που παράγονται είναι αυξημένες γεγονός που αποτελεί το κυριότερο μειονέκτημα της διεργασίας. Παράλληλα, πολύτιμα συστατικά, όπως οι φαινολικές ενώσεις και άλλα αντιοξειδωτικά, χάνονται στην υδατική φάση προκαλώντας επιπρόσθετα προβλήματα στην διαχείρισή της και στο περιβάλλον που απορρίπτεται. Κατά τη συνήθη πρακτική τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται στη διαδικασία εξαγωγής του

ελαιολάδου με σκοπό να μειώνουν την ανάγκη για φρέσκο νερό. Ωστόσο, λόγω της οξύτητάς τους, επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου και σήμερα η ανακύκλωσή τους έχει εγκαταλειφθεί (Vlyssides A. G., 1998; Roig, 2006).

1.4.3 Σύστημα δύο φάσεων συνεχούς λειτουργίας

Λόγω των μεγάλων μειονεκτημάτων της παραδοσιακής και της τριφασικής επεξεργασίας, κυρίως στον τομέα των αποβλήτων, από την δεκαετία του '80 αναπτύχθηκε η πλέον πρόσφατη διεργασία των δύο φάσεων, μία παραλλαγή του συστήματος τριών φάσεων.

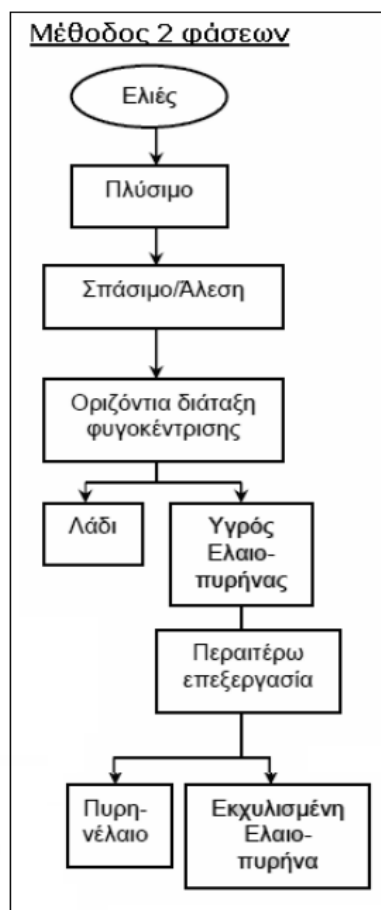
Στο σύστημα δύο φάσεων, ο ελαιόκαρπος πλένεται, τροφοδοτεί τον μύλο και στη συνέχεια μεταφέρεται στον αναμίκτη, όπου η ελαιοζύμη αναδεύεται και επιτυγχάνεται η ομογενοποίηση. Κατά την επεξεργασία φρέσκων ελιών, η παραγωγή πάστας δεν απαιτεί την προσθήκη νερού, μια μικρή ποσότητα όμως είναι απαραίτητη όταν επεξεργάζονται ελιές που η συγκομιδή τους έγινε νωρίτερα και είναι στεγνές. Η ομογενοποιημένη πάστα στη συνέχεια τροφοδοτείται στο διφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα, όπου γίνεται ο διαχωρισμός στο ελαιόλαδο (1η φάση) και τα υπόλοιπα συστατικά της ελιάς (πούλπα, φυτικά υγρά), τα οποία συνολικά αντιστοιχούν στον διφασικό ελαιοπυρήνα (2η φάση). Τα τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, όπου ο ελαιοπυρήνας περιλαμβάνει τα φυτικά υγρά του καρπού. Στην περίπτωση αυτή, ο ελαιοπυρήνας είναι πιο δύσκολος στην επεξεργασία (λόγω της αυξημένης υγρασίας) και η εξαγωγή του υπολειπόμενου ελαίου για την παραγωγή πυρηνέλαιου είναι λιγότερο κερδοφόρα (λόγω του χαμηλότερου περιεχομένου λαδιού) σε σύγκριση με τον ελαιοπυρήνα που προκύπτει το σύστημα πίεσης και το τριφασικό (Ντόλια, 2006; Χρυσοβαλάντου, 2010)



Εικόνα 3 Φυγοκεντρικός διαχωριστήρας δύο φάσεων (hillerzenti, 2022)

Το λάδι απομονώνεται με την προσθήκη μικρής ποσότητας νερού σε ένα φυγοκεντρητή δίσκων, όπου παράγεται το καθαρό λάδι και ξεχωριστά το νερό. Το νερό αυτό είναι αρκετά καθαρό ώστε να μπορεί να αναμειχθεί με το νερό που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο του καρπού. Οι στερεές προσμίξεις, όπως τεμάχια σάρκας, φλοιού και πυρηνόξυλο, που βρίσκονται διαλυμένες στο υγρό, απομακρύνονται με τη χρήση αντίστροφα κοσκίνων απολάσπωσης και το βάρος αυτών των στερεών ουσιών ανέρχεται σε ποσοστό περίπου 0,5-1% του συνολικού βάρους του υγρού (Ντόλια, 2006).

Η επεξεργασία 1000 kg καρπού ελιάς με τη μέθοδο αυτή παράγει περίπου 200 kg ελαιόλαδο και 800 kg διφασικού ελαιοπυρήνα με υγρασία μεγαλύτερη του 60%. Το υψηλό ποσοστό υγρασίας αποτελεί και το σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου καθώς ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει καθίσταται δύσκολος στον χειρισμό την επεξεργασία και τη μεταφορά. Η υγρασία αυτή καθιστά αργή την διαδικασία ξήρανσης και ο ελαιοπυρήνας έχει υψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντών. Ωστόσο, ένα σημαντικό πλεονέκτημα του διφασικού συστήματος είναι η μηδενική κατανάλωση νερού και η μηδενική παραγωγή επιπρόσθετων υγρών αποβλήτων κατά την παραλαβή του ελαιολάδου. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που η μέθοδος αυτή έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιοχές όπου η διάθεση και οι πόροι πόσιμου νερού είναι περιορισμένη και επιβάλλεται η ελαχιστοποίηση της παραγωγής υδατικών αποβλήτων (Μπλίκια Π. Σ., 2009).



Σχήμα 3 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 2 φάσεων (Πηγή ΕΟΔΕΕ)

1.4.4 Σύγκριση τεχνικών παραλαβής ελαιόλαδου

Οι μέθοδοι παραλαβής του ελαιόλαδου ποικίλλουν ανάλογα με τη χώρα και την περιοχή. Στην πρώτη ελαιοπαραγωγό χώρα Ισπανία, ιδίως στις νότιες περιοχές η παραγωγή πραγματοποιείται κυρίως από συνεταιρισμούς μεσαίου και μεγάλου μεγέθους και η διφασική μέθοδος εφαρμόζεται σε ποσοστό 95% (Tsagaraki, 2006). Στην Ιταλία και στην Ελλάδα επικρατούν τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων καθώς ο υγρός ελαιοπυρήνας με το μεγάλο ποσοστό υγρασίας, που παράγεται από τα ελαιοτριβεία δύο φάσεων δεν μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία στα περισσότερα ελαιουργεία που λειτουργούν με συγκεκριμένη τεχνολογία. (Μπλίκια Π. Σ., 2009).

Τα διφασικά ελαιοτριβεία προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους παραλαβής ελαιόλαδου, τα οποία συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Δεν απαιτείται η προσθήκη νερού
- Η κατασκευή του διφασικού διαχωριστήρα είναι πιο απλή και η λειτουργία του είναι πιο σταθερή, αξιόπιστη και οικονομική.
- Η ποσότητα του ελαιολάδου που παράγεται είναι ελαφρώς υψηλότερη, παρά το γεγονός ότι ο διφασικός ελαιοπυρήνας συγκρατεί περισσότερο λάδι.
- Η ποιότητα του ελαιόλαδου που παράγεται είναι υψηλότερη, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης πολυφαινολών και της αυξημένης σταθερότητάς του απέναντι στην οξείδωση.
- Οι μονάδες διφασικής λειτουργίας έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος.

Τα πλεονεκτήματα αυτά καθιστούν τους διφασικούς διαχωριστήρες προτιμητέα μέθοδο εξαγωγής ελαιολάδου σε πολλές περιοχές και προτεινόμενη με βάση της ευρωπαϊκές οδηγίες (Χρυσοβαλάντου, 2010).

Προφανώς η λειτουργία δύο φάσεων παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό και επιλογή μεθόδου παραγωγής από ένα ελαιοτριβείο:

Το κυριότερο είναι ότι το σύνολο του ρυπαντικού φορτίου, που περιέχεται στα υγρά απόβλητα των τριφασικών μονάδων, ενσωματώνονται στο διφασικό απόβλητο δημιουργώντας μία ενιαία ημιστερεή φάσης (διφασικό ελαιοπυρήνα) με αποτέλεσμα να διπλασιάζεται ο όγκος των στερεών αποβλήτων που απαιτούν ορθή διαχείριση,

Παράλληλα, το απόβλητο που παράγεται από τη συγκεκριμένη διεργασία, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της αυξημένης υγρασίας, των σακχάρων και των λεπτόκοκκων στερεών που περιέχει, καθίσταται δύσκολο να μεταφερθεί και να αποθηκευθεί. Τα συστατικά αυτά του αποβλήτου παρεμποδίζουν την αποθήκευσή του για μεγάλο χρονικό διάστημα καθώς αρχίζουν σύντομα οι ζυμώσεις και οι βιολογικές διεργασίες, οι οποίες όμως δεν μπορούν να ολοκληρωθούν λόγω της μεγάλης τοξικότητας με αποτέλεσμα την εκπομπή αέριων ρύπων και την έντονη δυσσομία.

Στην προσπάθεια να αυξηθεί το ποσοστό ελαιολάδου που εξάγεται, μπορεί να ρυθμιστεί η περιστροφή του διαχωριστήρα (decanter) σε υψηλότερες στροφές. Ωστόσο, αυτή η αύξηση της ταχύτητας μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εκχύλιση

ανεπιθύμητων φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο, οι οποίες υπό φυσιολογικές συνθήκες θα απομακρύνονταν στην υδατική φάση στην περίπτωση τριφασικών ελαιουργείων (Roig, 2006; Kapellakis, 2008). Αυτό οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας του παραγόμενου ελαιολάδου και για να αποφευχθεί είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι κατάλληλες παράμετροι και προδιαγραφές κατά τη ρύθμιση της λειτουργίας του διαχωριστήρα. Αυτό συμπεριλαμβάνει τη σωστή ρύθμιση των στροφών, τη διάρκεια της επεξεργασίας και τον έλεγχο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας των τριών μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου.

Πίνακας 1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας των τριών μεθόδων παραγωγής ελαιολάδου (Aragon, 2000)

Διεργασία	Είσοδος	Ποσό	Έξοδος	Ποσό
Πίεσης	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1– 0,12 m ³	Στερεά απόβλητα (25%νερό + 6% ελαιόλαδο)	400 kg
	Ενέργεια	40–63 kWh	Υγρά απόβλητα (88% νερό)	600 kg
Τριών φάσεων	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1–0,12 m ³	Στερεά απόβλητα / Τριφασικός ελαιοπυρήνας (50% νερό + 4% ελαιόλαδο)	500-600kg
	Νερό φυγόκεντρου	0,5-1 m ³		
	Νερό καθαρισμού ελαιόλαδου	10 kg	Υγρά απόβλητα (94% νερό + 1% ελαιόλαδο)	1000-1200kg
Ενέργεια	90–117 kWh			
Δύο φάσεων	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1–0,12 m ³	Στερεά απόβλητα/ Διφασικός ελαιοπυρήνας (60%νερό + 3% ελαιόλαδο)	800-950 kg
	Ενέργεια	<90–117kWh		

Εκτός από τις μεθόδους παραγωγής ελαιόλαδου, που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν εφαρμοστεί και άλλες, πχ μέθοδος Sinolea (Boskou, 1996) ή και μέθοδοι που συνδυάζουν την παραδοσιακή μέθοδο πίεσης με τις φυγοκεντρικές μεθόδους που αναπτύχθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες. Η διάδοση των μεθόδων αυτών όμως είναι

πολύ περιορισμένη καθώς η μικρή απόδοση που παρέχουν τις καθιστά οικονομικά ασύμφορες.

1.5 Απόβλητα ελαιοτριβείου

1.5.1 Παραπροϊόντα ελαιοτριβείου

Κατά την διεργασία παραγωγής ελαιολάδου, πέραν του κυρίου προϊόντος που είναι το ελαιόλαδο, παράγονται υποπροϊόντα (ελαιοπυρήνας, φύλλα των ελαιόδεντρων) και ταυτόχρονα απόβλητα που διακρίνονται ως εξής:

Αέρια παραπροϊόντα

Τα αέρια παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας των ελαιοτριβείων, είναι κυρίως τα καυσαέρια, που εκλύονται από την καύση του ελαιοπυρήνα στους ξηραντήρες, στο τμήμα ατμοπαραγωγής, και από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης. Επειδή τα ελαιοτριβεία συνήθως δραστηριοποιούνται εκτός των αστικών περιοχών, οι ρύποι δεν επηρεάζουν άμεσα κατοικημένες περιοχές και ενδεχομένως θα μπορούσαν να θεωρηθούν αμελητέοι, αν και προκαλούν μια μικρή επιβάρυνση στην ατμόσφαιρα της γύρω περιοχής.

Στερεά παραπροϊόντα

Τα στερεά παραπροϊόντα που παράγονται κατά την επεξεργασία του ελαιόκαρπου και την εξαγωγή του ελαιόλαδου περιλαμβάνουν κλαδίσκους, φύλλα ελιάς, πέτρες και τον ελαιοπυρήνα. Από αρχαιοτάτων χρόνων, το ξύλο ελιάς χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη και πρώτη ύλη σε ξύλινες κατασκευές λόγω της υψηλής ανθεκτικότητάς του, ενώ τα φύλλα αποτελούν καλή ζωοτροφή (Φάκλαρης, 1999). Σήμερα, στην Ελλάδα, κυρία πρακτική αποτελεί η καύση των ελαιόκλαδων μετά το κλάδεμα, προκαλώντας ρύπανση της ατμόσφαιρας. Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν εφικτή τη διαχείριση αυτών των υπολειμμάτων, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή (Roig, 2006). Επιπλέον, έχουν παρουσιαστεί εναλλακτικοί τρόποι

διαχείρισης των ελαιοκλαδων και των φύλλων ελιάς, όπως η παραγωγή αιθανόλης μέσω υδρόλυσης και η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα (Spinelli, 2010).

Ο πιο σημαντικός στερεός παράγοντας είναι ο ελαιοπυρήνας, ο οποίος παράγεται κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού του πυρήνα από την πάστα της ελιάς. Αποτελείται από ένα μείγμα καρπού και φλούδας ελιάς. Η ποσότητα και η σχετική υγρασία του ελαιοπυρήνα διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου, όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.4. Αναλυτικότερα, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά της σύστασης των στερεών αποβλήτων από τα παραδοσιακά συστήματα πίεσης, τα διφασικά και τριφασικά συστήματα παραγωγής ελαιολάδου.

Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Vlyssides A. G., 2004)

Παράμετροι	Σύστημα Πίεσης	Τριφασικό Σύστημα	Διφασικό Σύστημα
Υγρασία, %	27,2 ± 1,048	50,23 ± 1,935	56,80 ± 2,188
Λίπη και έλαια, %	8,72 ± 3,254	3,89 ± 1,449	4,65 ± 1,736
Πρωτεΐνες, %	4,77 ± 0,024	0,99 ± 0,012	2,87 ± 0,014
Ολικά σάκχαρα, %	1,38 ± 0,016	0,99 ± 0,012	0,83 ± 0,010
Κυτταρίνη, %	24,1 ± 0,283	17,37 ± 0,203	14,54 ± 0,170
Ημικυτταρίνη, %	11,0 ± 0,608	7,92 ± 0,438	6,63 ± 0,366
Τέφρα, %	2,36 ± 0,145	1,70 ± 0,105	1,42 ± 0,088
Λιγνίνη, %	14,1 ± 0,291	10,21 ± 0,209	8,54 ± 0,175
N Kjendahl, %	0,71 ± 0,010	0,51 ± 0,007	0,43 ± 0,006
Φώσφορος P ₂ O ₅ , %	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,003
Φαινολικά %	1,14 ± 0,06	0,326 ± 0,035	2,43 ± 0,15
Κάλιο σαν K ₂ O, %	0,54 ± 0,045	0,39 ± 0,033	0,32 ± 0,027
Ασβέστιο Caο, %	0,61 ± 0,059	0,44 ± 0,043	0,37 ± 0,036
Ολικός άνθρακας, %	42,9 ± 3,424	29,03 ± 2,317	25,37 ± 2,025
Λόγος C/N	60,7 ± 5,352	57,17 ± 5,033	59,68 ± 5,254
Λόγος C/P	588,7 ± 51,25	552,9 ± 48,20	577,2 ± 50,31

Υγρά παραπροϊόντα

Στη διαδικασία της ελαιουργίας, τα υγρά παραπροϊόντα (λιοζούμια ή κατσίγαρος) αποτελούν προϊόντα που δεν έχουν εμπορική αξία, αλλά περιέχουν πλήθος συστατικών όπως σάκχαρα, πρωτεΐνες, υπολείμματα λαδιού, φαινολικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες και χλωροφύλλες.

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) παράγονται κυρίως από τριφασικά ελαιοτριβεία και προέρχονται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιόκαρπου και του προστιθέμενου νερού κατά τη διάρκεια της πλύσης του καρπού, της μάλαξης, της φυγοκέντρησης στον οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και στον ελαιοδιαχωριστήρα κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού του ελαιόλαδου (Fiestas Ros de Ursinos, 1992).

Ο κατσίγαρος αναφέρεται ως ένα σκούρο υγρό, το οποίο έχει διαφορετικό χρώμα ανάλογα με την τιμή του pH. Σε όξινο pH, έχει καφέ σκούρο χρώμα, ενώ σε αλκαλικό pH είναι πρασινωπό. Είναι θολό, διαθέτει χαρακτηριστική οσμή και περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικών και ανόργανων υλικών που είναι διαλυμένα στην υδατική φάση. Η γεύση του είναι πικρή και η εμφάνισή του είναι λαμπερή. Συνήθως περιέχει μικρά σωματίδια, όπως ιστούς από τους καρπούς, θρύμματα από πέτρες και άλλα. Επιπλέον, περιέχει μια ποσότητα λαδιού που εμφανίζεται ως σταθερό γαλάκτωμα. Η σύνθεση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η καλλιεργούμενη ποικιλία του δέντρου, οι κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής, οι καλλιεργητικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, οι ασθένειες που προσβάλλουν το δέντρο και το στάδιο ωρίμανσης κατά τη συγκομιδή. Επιπλέον, η σύνθεση και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων εξαρτώνται από τον τύπο του ελαιοτριβείου (κλασικό ή φυγοκεντρικό) και το σημείο όπου γίνεται η δειγματοληψία (διαχωριστήρας ή αποχέτευση). (Niaounakis, 2006)

Τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων (Vlyssides, Bouranis, Loizidou, & Karvouni, 1996)

Παράμετρος	Σύστημα πίεσης	Τριφασικό Σύστημα
Ολικά στερεά, g/L	99,70 ± 28,85	63,5 ± 24,4
Ολικά αιωρούμενα στερεά, g/L	4,51 ± 3,27	2,8 ± 2,2
Ολικά πτητικά στερεά, g/L	87,20 ± 27,57	57,37 ± 21,96
Τέφρα, g/L	9,69 ± 2,58	6,13 ± 2,44
Ολικός οργανικός άνθρακας, g/L	64,11 ± 10,79	39,82 ± 6,47
Ολικό άζωτο Kjendahl, g/L	1,15 ± 0,21	0,76 ± 0,13
Φώσφορος σαν P2O5, g/L	0,87 ± 0,14	0,53 ± 0,084
pH	4,50 ± 0,60	4,8 ± 0,8
BOD5, g/L	68,71 ± 12,64	45,5 ± 8,2
COD, g/L	158,18 ± 32,63	92,5 ± 17,5
Ειδικό βάρος, g/cm ³	1,05 ± 0,06	1,048 ± 0,033
Αγωγιμότητα, mmhos/cm	18,00 ± 5,00	12 ± 4
Ολικά σάκχαρα, g/L	25,86 ± 8,30	16,06 ± 0,64
Λίπη και έλαια, g/L	2,80 ± 1,03	1,64 ± 0,64
Πολυαλκοόλες, g/L	4,75 ± 1,77	3,19 ± 1,22
Ολικές φαινόλες, g/L	17,15 ± 4,55	10,6 ± 4,08
Ταννίνες, g/L	6,74 ± 2,94	4,01 ± 1,54
Κάλιο σαν K2O, mg/L	3,77 ± 0,39	2,37 ± 0,21
Νάτριο σαν Na2O, mg/L	405,81 ± 95,30	243 ± 62
Ασβέστιο σαν CaO, mg/L	382,11 ± 51,40	271 ± 34
Σίδηρος σαν FeO, mg/L	48,32 ± 7,64	32 ± 5
Μαγνήσιο σαν MgO, mg/L	74,00 ± 17,29	50 ± 9
Πυρίτιο σαν SiO2, mg/L	28,62 ± 4,40	18 ± 4
Ολικό θείο, mg/L	101,43 ± 14,27	63 ± 12
Χλώριο, mg/L	219,48 ± 43,21	124 ± 23
Mn, mg/L	18,24 ± 2,02	12 ± 2
Zn, mg/L	19,68 ± 3,89	12 ± 3
Cu, mg/L	10,50 ± 1,34	6 ± 1

1.5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζονται στις ελαιοπαραγωγικές χώρες είναι η ανεξέλεγκτη απόρριψη των αποβλήτων ελαιοργιάς, τα οποία έχουν τοξική δράση και αποτελούν υψηλό ρυπογόνο παράγοντα. Στην Ελλάδα, η συνηθισμένη πρακτική είναι η μη ελεγχόμενη διάθεσή τους στα ύδατα ή το έδαφος χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, με αποτέλεσμα τη ρύπανση του υπεδάφους και των υπόγειων υδάτων. Το πρόβλημα της αποτελεσματικής διαχείρισής των αποβλήτων των ελαιοτριβείων εντείνεται από επιπλέον λόγους όπως η εποχικότητα της παραγωγής, η διασπορά των ελαιοτριβείων σε μεγάλη έκταση και οι οικονομικά απαιτητικοί τρόποι διαχείρισής τους (Ouzounidou, 2010).

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το οργανικό κλάσμα των ΥΑΕ περιέχει συστατικά τριών κατηγοριών (Μπαλατσούρας, 1997):

- Ενώσεις εύκολης αφομοίωσης (απλά σάκχαρα, οργανικά οξέα και αμινοξέα.)
- Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (πρωτεΐνες, ημικυτταρίνες και πηκτίνες)
- Έμμονα συστατικά (φαινολικές ενώσεις, ταννίνες, λιπαρές ουσίες)

Τα στοιχεία της τελευταίας ομάδας αν και περιέχεται σε μικρό ποσοστό συγκριτικά με τις άλλες δύο, προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες στα υγρά απόβλητα και ουσιαστικά ευθύνονται για τις δυσχέρειες στη διαχείρισή τους. Ειδικότερα, οι φαινολικές ενώσεις, που στην ευρύτερη τους έννοια περιλαμβάνουν και τις ταννίνες, είναι αντιοξειδωτικές ουσίες και με την παρουσία τους παρεμποδίζουν την διάσπαση των λιπαρών οξέων ορισμένα εκ των οποίων, ιδιαίτερος εκείνα του μικρού μοριακού βάρους, είναι τοξικά για τα πολύ μικρού μεγέθους έμβια όντα. Παράλληλα, ορισμένες φαινόλες είναι τοξικές έναντι φυτών ευρισκόμενων σε στάδιο βλαστικής δραστηριότητας και έναντι των υδρόβιων ζωικών οργανισμών.

Ένα πολύ εμφανές αποτέλεσμα της ρύπανσης των αποβλήτων είναι ο χρωματισμός των φυσικών νερών, ο οποίος αποδίδεται στην οξείδωση και τον διαδοχικό πολυμερισμό των ταννινών που δίνουν σκούρες στο χρώμα πολυφαινόλες. Τα τροποποιημένα σάκχαρα, που περιέχονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα απόβλητα, αν αυτά διατεθούν απ' ευθείας στα φυσικά νερά προκαλούν μια αύξηση

στον αριθμό των μικροοργανισμών που μπορούν να τα χρησιμοποιήσουν σαν υπόστρωμα, με συνέπεια την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου του νερού και τη μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου για άλλους ζωντανούς μικροοργανισμούς. Αυτό διαταράσσει όλο το οικοσύστημα, μεταβάλλοντας τις ισορροπίες πληθυσμών. Παράλληλα, λόγω του υψηλού περιεχομένου σε φώσφορο, επιταχύνεται η ανάπτυξη φυκιών και ευνοείται η ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού, το οποίο υποβαθμίζει σημαντικά την υγιή ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας των υδάτινων οικοσυστημάτων. Σημαντικό επίσης είναι ότι το γεγονός ότι ο φώσφορος δεν μπορεί να αποικοδομηθεί, παρά μόνο να εναποτεθεί, σε αντίθεση με το άζωτο και τις διάφορες οργανικές ουσίες που τελικά διαφεύγουν μετά από αποικοδόμηση σαν διοξείδιο του άνθρακα και ατμοσφαιρικό άζωτο (Niaounakis, 2006).

Αναφορικά με τις επιπτώσεις των αποβλήτων ελαιοτριβείων στα χερσαία οικοσυστήματα, είναι γνωστό ότι στη φύση, ο μεταβολισμός πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς, έντομα και σκουλήκια που υπάρχουν στο έδαφος. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην απελευθέρωση αρωματικών μορίων που είναι γνωστά ως χουμικά ή φουλβικά συστατικά, (χουμικά οξέα ή χουμικά εκχυλίσματα). Λόγω της παρουσίας πολλών οργανικών και ανόργανων οξέων και ενώσεων, αυτά τα χουμικά συστατικά μειώνουν την ικανότητα του εδάφους να ανταλλάσσει κατιόντα και αποτέλεσμα αυτής της μείωσης είναι η καταστροφή των πληθυσμών των μικροοργανισμών και η μείωση της γονιμότητας του εδάφους (Barbera, 2013). Η απόρριψη των ΥΑΕ στο έδαφος προκαλεί παράλληλα την διάλυση των ανθρακικών αλάτων καθώς και σημαντική μεταβολή στις τιμές του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της συγκέντρωσης θρεπτικών ουσιών, και της βιολογικής δραστηριότητας (Al-Malah, 2000; Kavvadias, 2010).

Τέλος, όταν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων αφήνονται σε ανοιχτές δεξαμενές, διοχετεύονται στο έδαφος ή σε φυσικά νερά, παρουσιάζονται φαινόμενα ζύμωσης και συνεπώς απελευθερώνονται μεθάνιο και άλλα αέρια, όπως το υδρόθειο, τα οποία εκπέμπονται από τις δεξαμενές και τα νερά, καθώς και από το έδαφος. Αυτή η διαδικασία συνεπάγεται την έντονη δυσοσμία που είναι χαρακτηριστική στις περιοχές γύρω από τις δεξαμενές αυτές (Niaounakis, 2006).

Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου στο υπάρχον αποχετευτικό δίκτυο απαγορεύεται και τιμωρείται σε όλες τις ελαιοπαραγωγές χώρες. Ενδεικτικά

στον Πίνακα 4, που ακολουθεί, δίνονται τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας για τη διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιουργείου στο περιβάλλον.

Πίνακας 4 Μέγιστες τιμές εκροών (σύμφωνα με ΥΑ 179182/656, ΦΕΚ 582/2-7-1979)

Παράμετροι	Διάθεση σε επιφανειακά νερά	Διάθεση στη θάλασσα	Διάθεση στο αποχετευτικό
pH	6-9	6-9	6-9
BOD5 (mg/L)	40	40	500
COD (mg/L)	120	120	1000
Ολικά στερεά (mg/L)	40	50	500
Λίπη/έλαια (mg/L)	5	5	40
Φαινόλες (mg/L)	0,5	0,5	5

Όπως αναφέρθηκε για τα ΥΑΕ έτσι και τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από τα ελαιουργεία μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, ειδικά όταν δεν υποβληθούν σε καμία επεξεργασία. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει κατά τη διαδικασία παραγωγής χαρακτηρίζεται από υψηλό οργανικό φορτίο, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε αδρανή υλικά και θεωρείται δύσκολο στη διαχείριση του λόγω του υψηλού χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD, BOD₅), της υψηλής συγκέντρωσης λιπαρών οξέων που αναστέλλουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών καθώς και της υψηλής περιεκτικότητας σε φαινόλες, οι οποίες εμποδίζουν τις βιολογικές δραστηριότητες (Μπλίκια Π. , 2009).

Από το μέσα της δεκαετίας του '80 τέθηκε σε εφαρμογή η οδηγία 74/442/Ε.Ε., 15-6-1975 της Ευρωπαϊκής Ένωσης με βάση την οποία τα κράτη-μέλη πρέπει να λαμβάνουν τα απαιτούμενα μέτρα για την ολοκληρωμένη διαχείριση των στερεών αποβλήτων (Λυμπεράτος, 2013). Έκτοτε, οι επιστημονικές μελέτες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη ολοκληρωμένων και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων διαχείρισης και επεξεργασίας των αποβλήτων των ελαιουργείων, στο πλαίσιο της προστασίας του περιβάλλοντος και της αειφόρου ανάπτυξης.

1.5.3 Μέθοδοι επεξεργασίας

Η ανάλυση της σύστασης των αποβλήτων ελαιοτριβείων καθώς και ο εντοπισμός των σταδίων της διαδικασίας παραγωγής ελαιολάδου, στα οποία παράγονται τα στερεά και υγρά απόβλητα αποτελεί τον κρίσιμο παράγοντα για την ορθή επιλογή και εφαρμογή της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας.

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές διαδικασίες που έχουν εξετασθεί για την διαχείριση και την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, οι οποίες γενικώς ταξινομούνται σε: Φυσικές, Θερμικές, Φυσικοχημικές, Βιολογικές αλλά και σε συνδυασμούς αυτών. Παρόλα αυτά ακόμα δεν έχει προταθεί κάποια μέθοδος που να αντιμετωπίζει ολοκληρωτικά και αποτελεσματικά το πρόβλημα της διάθεσης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων με έναν περιβαλλοντικά φιλικό και βιώσιμο τρόπο στο σύνολό τους. Τα πυρηνελαιουργεία αντιμετωπίζουν το πρόβλημα του ελαιοπυρήνα, που προκύπτει από τα συστήματα πίεσης και φυγοκέντρησης τριών φάσεων, με την παραλαβή του εναπομείναντος ελαίου μέσω εκχύλισης και της περαιτέρω αξιοποίησής του με διάφορους τρόπους.

Αντιθέτως, η διαχείριση του ελαιοπυρήνα στα απόβλητα διφασικών ελαιοτριβείων παρουσίασε μεγαλύτερες δυσκολίες σε σχέση με αυτή των τριφασικών ελαιοτριβείων λόγω της υψηλής υγρασίας του. Το νέο αυτό απόβλητο απαιτεί μια διεργασία ξήρανσης πριν την δεύτερη εκχύλιση ελαίου η οποία αυξάνει σημαντικά το κόστος παραγωγής λόγω των ενεργειακών της απαιτήσεων. (Roig, 2006). Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες πάνω σε αυτό το θέμα καθώς η χρήση του στερεού αποβλήτου είναι μεγάλης οικονομικής και κοινωνικής σημασίας στην περιοχή της Μεσογείου, διότι συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου. Η εκμετάλλευση των αποβλήτων των διφασικών ελαιοτριβείων, από περιβαλλοντική άποψη, βρέθηκε ότι μπορεί να προσεγγιστεί με διάφορους τρόπους, όπως η κομποστοποίηση (Albuquerque J. A., 2004; Giannoutsou, 2004), η αεριοποίηση (Ollero, 2003), η επεξεργασία με έκρηξη ατμού για την απόκτηση υδροξυτυροσόλης (Fernández Bolaño, 2003) ή την εξαγωγή ελαίων (Clemente, 2009). Ακόμα, η χρήση τους σαν υποστρώματα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών φαίνεται πως είναι μια κατάλληλη μέθοδος καθώς παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως βιοπολυμερή

και ένζυμα με συνακόλουθη μείωση της περιβαλλοντικής επίπτωσης των αποβλήτων αυτών (Morillo, 2009; López, 2001; D'Annibale, 2006).

1.5.4 Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Οι πιο συχνά εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι:

Βιολογική Επεξεργασία

Προκαλεί μείωση των BOD₅ και COD και επιτρέπει την αφαίρεση οργανικών και ανόργανων αιωρούμενων στερεών. Η αναερόβια διεργασία χρησιμοποιείται για την αφαίρεση οργανικής ύλης σε υψηλές συγκεντρώσεις μετατρέποντας οργανικές ενώσεις σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η αερόβια διεργασία χρησιμοποιείται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις για περαιτέρω αφαίρεση υπολειμματικής οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών.

Η αναερόβια τεχνολογία έχει προφανή πλεονεκτήματα σε σχέση με την αερόβια όπως υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης, λιγότερη παραγωγή ιλύος (20 φορές χαμηλότερη) και μικρότερες απαιτήσεις χώρου. Επίσης, παράγει βιοαέριο, ένα πολύτιμο παραπροϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις του ελαιουργείου αν και για να εφαρμοστεί απαιτείται προκατεργασία των υγρών αποβλήτων όπως καθίζηση ή και φιλτράρισμα. Η παρουσία λαδιού και αντιμικροβιακών φαινολικών συστατικών αποτελούν πρόκληση για τη βιολογική επεξεργασία. Λόγω του υψηλού κόστους επένδυσης και την πολύπλοκη διαχείριση της διεργασίας, η τεχνολογία είναι κατάλληλη για ελαιοτριβεία βιομηχανικής κλίμακας ή σαν κεντρική εγκατάσταση επεξεργασίας για πολλά ελαιουργεία.

Κομποστοποίηση

Μία από τις βασικές τεχνολογίες για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων και τη χρήση τους ως λίπασμα ή εδαφοβελτιωτικό. Τα απόβλητα προστίθενται επανειλημμένα κατά τη θερμοφιλή φάση και αξιοποιούνται κυρίως για παραγωγή φυσικού λιπάσματος. Η διεργασία αυτή επιτρέπει την επιστροφή θρεπτικών συστατικών στην καλλιεργήσιμη γη. Τα υγρά απόβλητα πρέπει να αφαιρεθούν πριν την κομποστοποίηση (π.χ. με τη χρήση απλών μονάδων καθίζησης, με προσρόφηση σε ένα στερεό υπόστρωμα)

Διαχωρισμός με μεμβράνες

Μπορούν να εφαρμοστεί η μικροδιήθηση, η υπερδιήθηση, η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση. Το συμπύκνωμα μπορεί να σταλεί για αποτέφρωση ή για υγειονομική ταφή. Με τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνεται η βέλτιστη μείωση του COD. Τα μειονεκτήματα είναι ότι είναι δύσκολα εφαρμόσιμες σε μικρά ελαιουργεία λόγω του υψηλού κόστους επένδυσης και λειτουργίας, των υψηλών απαιτήσεων σε ενέργεια και την πολύπλοκη διαχείριση λειτουργίας που απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό.

Φυσικοχημική επεξεργασία

Επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ρύπων, που βιοαποικοδομούνται δύσκολα, με προσρόφηση, καθίζηση και κροκίδωση. Πραγματοποιείται με την προσθήκη συγκεκριμένων χημικών ουσιών όπως ο ενεργός άνθρακας, πολύ-ηλεκτρολύτες, κροκιδωτικά ή πηκτικά όπως χλωριούχο σίδηρο, χλωριούχο αργίλιο, θειικό σίδηρο και υδροξείδιο του ασβεστίου. Πλεονέκτημα είναι η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, τα χαμηλά κόστη επένδυσης και λειτουργίας και είναι ευκολότερα εφαρμόσιμη σε ελαιοτριβεία μικρής κλίμακας. Τα μειονεκτήματα είναι οι μεγάλες ποσότητες παραγόμενης ιλύος και επακόλουθα προβλήματα διάθεσης.

Φυσική εξάτμιση σε ανοιχτές λίμνες αποθήκευσης

Αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο διαχείρισης καθώς απαιτεί μικρό κόστος επένδυσης και ευνοείται από τις κλιματικές συνθήκες των Μεσογειακών χωρών. Τα μειονεκτήματα είναι ότι απαιτεί μεγάλες περιοχές και προκαλεί αρκετά προβλήματα όπως δυσάρεστη οσμή και πολλαπλασιασμό των εντόμων. Η εξάτμιση των αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος που συνήθως απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οι περισσότερες έρευνες πάνω στην αναβάθμιση της ιλύος αυτής επικεντρώνονται στην κομποστοποίηση.

Εξαναγκασμένη εξάτμιση

Ο διαχωρισμός του νερού με τη χρήση ενός πολυβάθμιου συστήματος εξάτμισης επιτρέπει την ανάκτηση θερμότητας. Το συμπύκνωμα πρέπει να υποβληθεί σε βιολογική επεξεργασία πριν από τη διάθεσή του, όπως π.χ. η αερόβια χώνευση. Η μέθοδος αυτή καθιστά δυνατή και την ανάκτηση θερμότητας. Τα μειονεκτήματα είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, τα αυξημένα λειτουργικά κόστη, οι σημαντικές ατμοσφαιρικές εκπομπές και η πολύπλοκη διαχείριση λειτουργίας, που απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό. Είναι εφικτό να εφαρμοστεί μόνο για ελαιοτριβεία βιομηχανικής κλίμακας.

1.5.5 Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων

Οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων είναι:

Ξήρανση

Η θερμότητα μεταφέρεται στα απόβλητα με τη βοήθεια θερμών αερίων (ξηραντήρες τυμπάνων, ξηραντήρες ζώνης και ξηραντήρες ρευστοποιημένης κλίνης). Το αποξηραμένο απόβλητο που προκύπτει μπορεί να καεί για την παραγωγή ενέργειας, να επαναχρησιμοποιηθεί στη γεωργία ή να οδηγηθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ οι αέριες εκπομπές πρέπει να διαχειριστούν κατάλληλα. Έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις ωστόσο μπορούν να καλυφθούν από την χρήση του τελικού προϊόντος για την παραγωγή ενέργειας. Τα υψηλά κόστη επένδυσης και λειτουργίας και το απαραίτητο εξειδικευμένο προσωπικό αποτελούν μειονεκτήματα, ενώ και η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία του υγρού ελαιοπυρήνα προκαλεί τεχνικά προβλήματα κατά την ξήρανση σε παραδοσιακά ελαιοτριβεία.

Θερμική επεξεργασία

Παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας ενώ μπορούν να αποτεφρωθούν και μείγματα των αποβλήτων με άλλα οργανικά απόβλητα. Τμήμα του τελικού προϊόντος μετά την ξήρανση, χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καύσης. Αποτελεί μια ακριβή μέθοδο, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των καυστήρων και των συστημάτων ελέγχου της αέριας ρύπανσης αλλά

καθώς και λόγο του γεγονότος ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που παράγεται από την καύση χρησιμοποιείται για την ξήρανση του υγρού ελαιοπυρήνα και επομένως η παραγωγή ενέργειας για άλλες χρήσεις είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Βιολογική επεξεργασία

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν αερόβιες (κομποστοποίηση) και αναερόβιες (ζύμωση) διεργασίες. Ογκώδη υλικά όπως ξύσματα ξύλων πρέπει να προστίθενται κατά την κομποστοποίηση των αποβλήτων ώστε να επιτευχθούν κατάλληλα επίπεδα υγρασίας και καλός αερισμός του πολτού. Σε αντίθεση με τα υγρά απόβλητα, ο υγρός ελαιοπυρήνας προστίθεται κατευθείαν στην αρχή της διεργασίας της κομποστοποίησης. Η μέθοδος αυτή έχει σχετικά χαμηλές αέριες εκπομπές και μικρή κατανάλωση ενέργειας και πόρων. Οι απαιτήσεις χώρου και ενέργειας για τη ζύμωση είναι πολύ χαμηλές ενώ η παραγωγή βιοαερίου επιτρέπει την ανάκτηση ενέργειας. Σε σχέση με την κομποστοποίηση, συχνά προκύπτουν προβλήματα στον έλεγχο της διεργασίας οπότε απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό. Επίσης αυτή η μέθοδος χαρακτηρίζεται από υψηλά κόστη επένδυσης. Η τοξικότητα των φαινολικών συστατικών που είναι παρόντα στον υγρό ελαιοπυρήνα επηρεάζει την αναερόβια χώνευση. Λόγω της ημιστερεής του κατάστασης ο διφασικός ελαιοπυρήνας πρέπει να αναμειχθεί με παράγοντες διόγκωσης όπως άχυρο και κομμάτια φλοιού πριν την κομποστοποίηση. Τα φυσικά χαρακτηριστικά του υγρού ελαιοπυρήνα μπορούν να προκαλέσουν δυσκολίες κατά την κομποστοποίηση με συστήματα εξαναγκασμένου αερισμού και συχνά προτιμάται ο φυσικός αερισμός.

2 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις, που βρίσκονται στα φυτά, ανήκουν στον αμυντικό τους μηχανισμό, καθώς προστατεύουν τα φυτά από παθογόνους μικροοργανισμούς και έντομα. Αυτές οι ενώσεις περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες και συνδέονται με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Τόσο στο δέντρο όσο και στον καρπό ελιάς έχουν εντοπιστεί πάνω από 30 φαινολικές ενώσεις, με τον καρπό να περιέχει διάφορες φλαβόνες, φλαβονόλες, βανιλλικό οξύ και κιναμικά οξέα. Τα φαινολικά οξέα δεν είναι ελεύθερα στον καρπό της ελιάς, αλλά συνδέονται με άλλες ουσίες μέσω εσωτερικών δεσμών. Κατά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου, αυτοί οι δεσμοί υδρολύονται, με αποτέλεσμα τα φαινολικά οξέα να εμφανίζονται στα απόβλητα. Ακόμη, η λιγνίνη που περιέχεται στον ελαιοπυρήνα μπορεί να υδρολυθεί από λιγνιλυτικά βακτήρια και να απελευθερώσει φαινολικά οξέα, όπως το βερατρικό, το βανιλλικό και το συριγγικό. (Κοψαχείλης, 2009).

Τα φαινολικά συστατικά στον καρπό ελιάς είναι υπεύθυνα για την πικρή γεύση, την αντοχή στην οξειδωση και τη στυπτικότητα του ελαιολάδου. Η ελιά περιέχει αρκετά φαινολικά συστατικά, όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και η ελευρωπαΐνη. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο είναι περίπου 500 mg/L αν και η ποσότητα αυτή διαφοροποιείται καθώς εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος της ελιάς, το στάδιο ωρίμανσης κατά τη συγκομιδή, η διεργασία παραλαβής και η περίοδος αποθήκευσης του καρπού και του λαδιού. Κατά κανόνα οι ελιές που συλλέγονται στην αρχή της περιόδου συγκομιδής έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινόλες. Έχει μετρηθεί ότι η συγκέντρωση των συγκεκριμένων αντιοξειδωτικών αυξάνεται όσο αναπτύσσεται ο καρπός κατά την μετάβασή του από το πράσινο στο πορφυρό χρώμα, και στη συνέχεια μειώνεται.

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν ισχυρά αντιοξειδωτικές δράσεις και είναι οι βασικοί συντελεστές των χημικών, οργανοληπτικών και διατροφικών ιδιοτήτων του παρθένου ελαιολάδου. Έχει τεκμηριωθεί ότι η ελιά και τα προϊόντα της έχουν θετικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε μεγάλο αριθμό μελετών. Έτσι, πολλές μελέτες διεξάγονται στο να βρεθεί μια διαδικασία για την εξαγωγή των

ενώσεων αυτών από το ελαιόλαδο και τα παραπροϊόντα του (Owen, 2000); (Ruano, 2005),

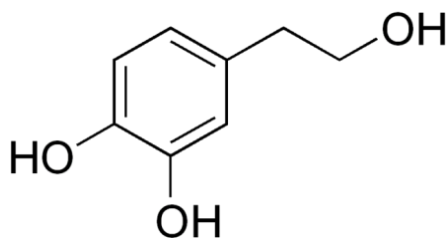
Κατά την μηχανική επεξεργασία του καρπού, το μεγαλύτερο ποσοστό των φαινολικών ενώσεων βρίσκεται στην υδατική φάση και μόνο ένα ποσοστό της τάξης του 1% αυτών περνά στο ελαιόλαδο (Vierhuis, 2001). Η παρουσία των φαινολικών ενώσεων δυσχεραίνει την αποτοξικοποίηση των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τα ελαιοτριβεία τριών φάσεων. Στον διφασικό ελαιοπυρήνα υπολογίζεται ότι παραμένει το 98% των φαινολικών ενώ μόλις το 2% αυτών περνάει στο ελαιόλαδο (Vierhuis, 2001). Έτσι, το ημιστερεό απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου περιέχει φαινολικά συστατικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η επεξεργασία του με σκοπό την απομάκρυνση και την παραλαβή τους καθώς είναι επιβλαβή για το περιβάλλον ενώ ταυτόχρονα αποτελούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας .

Με βάση τα παραπάνω, τόσο τα υγρά απόβλητα του τριφασικού συστήματός όσο και ο διφασικός ελαιοπυρήνας αποτελούν πλούσια πηγή των φυσικών αντιοξειδωτικών, για την εξαγωγή των οποίων έχουν εφαρμοστεί αρκετές μέθοδοι όπως εκχύλιση με διαλύτες, υγρή εκχύλιση υπό πίεση, εκχύλιση στερεάς φάσης, εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού, εκχύλιση με υπερήχους ή ένζυμα, εξαγωγή με μεμβράνες κλπ (Caporaso Nicola, 2018)

2.1 Υδροξυτυροσόλη

Η Υδροξυτυροσόλη $[(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2OH]$ στην καθαρή της μορφή είναι άχρωμη, άοσμη και αναφέρεται ως 3,4-διυδροξυφαιθυλαιθανόλη ή 4-(2-υδροξυαιθαλο)-βενζολο-1,2-διόλη σύμφωνα με την IUPAC. Στη φύση απαντάται στα φύλλα του ελαιόδεντρου (Lamprou, 2020), στο ελαιόλαδο και στο κρασί. (Gallardo-Fernández, 2022). Στον καρπό της ελιάς η υδροξυτυροσόλη παράγεται από την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης κατά την ωρίμανση και καταγράφεται, από την Επιστημονική Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων ως μία από τις πολυφαινόλες του ελαιολάδου με πολλές βιολογικές

δράσεις. Έχει αντιμικροβιακή δράση (Medina, 2006), (Zoric, 2013), αντιφλεγμονώδη δράση (Granados-Principal, 2010), (Camargo, 2010), βοηθά στο μεταβολικό σύνδρομο (Robles-Almazan, 2018), (Chaudhry, 2007) παρέχει προστασία του καρδιαγγειακού (González-Santiago, 2006), (Fortes, 2012) του αναπνευστικού (Bisignano, 1999) και του νευρικού συστήματος (Goya, 2007).



Σχήμα 4 Μοριακός τύπος της Υδροξυτυροσόλης

2.2 Τυροσόλη

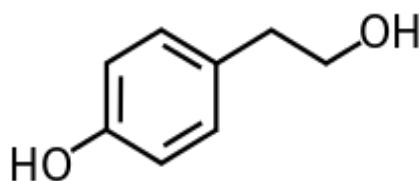
Η τυροσόλη ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) είναι ένα συστατικό που απαντάται στο κρασί, το πράσινο τσάι και σε μεγάλη περιεκτικότητα στον ελαιοκαρπύ. Η τυροσόλη έχει παραπλήσια μοριακή δομή με την υδροξυτυροσόλη και παρουσιάζει επίσης αντιοξειδωτική δράση αν και υπάρχουν κάποιες ελάχιστες διαφορές μεταξύ των δύο ουσιών (Charrouf, 2007).

Η τυροσόλη προστατεύει τα κύτταρα από οξειδωτικό στρες καθώς έχει αντιοξειδωτική δράση. Ως μονοφαινόλη εμφανίζει ηπιότερες αντιοξειδωτικές δράσεις σε σύγκριση με τις υπόλοιπες φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στο ελαιόλαδο, αλλά καθώς βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις και έχει καλή βιοδιαθεσιμότητα έχει σημαντική συνεισφορά στις ευεργετικές ιδιότητες κατανάλωσης ελαιολάδου και καρπού ελιάς (Giovannini, 1999).

Παρόλο που η τυροσόλη δεν έχει αποδειχθεί ότι θεραπεύει τον καρκίνο, σύμφωνα με μελέτες, μπορεί να τον αποτρέψει. Σύμφωνα με πληθώρα μελετών έχει αποδειχθεί ότι όσοι καταναλώνουν τακτικά ελαιόλαδο εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά ψυχικών διαταραχών, ενώ έχει τεκμηριωθεί ότι μειώνει σημαντικά τον κίνδυνο ανάπτυξης της νόσου Alzheimer και έχει αντιγηραντικές ιδιότητες για το

δέρμα παρόμοιες με εκείνες της βιταμίνης E. Επιπλέον η τυροσόλη προκαλεί μυοκαρδιακή προστασία από το στρες που συσχετίζεται με τα ισχαιμικά επεισόδια, δημιουργώντας πρωτεΐνες μακροζωίας που θεωρούνται ως θεραπεία κατά της γήρανσης της καρδιάς (Miró-Casas, 2003).

Ωστόσο προκειμένου η τυροσόλη να ενεργήσει αποτελεσματικά ή και να αποτρέψει οποιαδήποτε ασθένεια, πρέπει να καταναλώνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα και αν είναι δυνατόν καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου (Samuel, 2008).

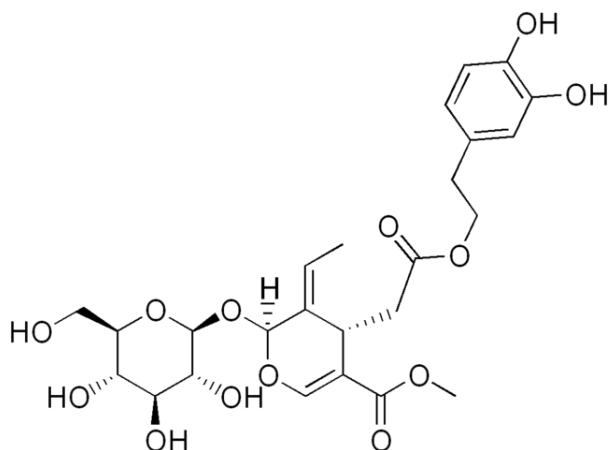


Σχήμα 5 Μοριακός τύπος της Τυροσόλης

2.3 Ελευρωπαΐνη

Η Ελευρωπαΐνη είναι ένας σεκοϊριδοειδής γλυκοζίτης, χαρακτηριστικός εκπρόσωπος των Ολεασών και αποτελεί το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς (*Olea europaea*), στη οποία οφείλει και το όνομά της. Αποτελείται από μια πολυφαινόλη (β-3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθανόλη), από ελενολικό οξύ και ένα μόριο γλυκόζης και είναι ευρέως γνωστά τα οφέλη που έχει η κατανάλωσή της στην υγεία του ανθρώπου, γεγονός που έχει αποδειχτεί από πληθώρα μελετών. Οι πρώτες ενδείξεις που στάθηκαν και η αιτία για την εκτεταμένη μελέτη των δράσεων της Ελευρωπαΐνης στάθηκε το εμφανώς χαμηλότερο ποσοστό εμφάνισης καρδιακών παθήσεων και καρκίνων στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Οι επιστήμονες απέδωσαν αυτό το εύρημα στα στοιχεία της μεσογειακής διατροφής και πιο συγκεκριμένα στο ελαιόλαδο που αποτελεί το προϊόν που καταναλώνεται σε σαφώς μεγαλύτερες ποσότητες στην περιοχή αυτή του πλανήτη συγκριτικά με τους υπόλοιπους πληθυσμούς (Omar, 2010).

Πληθώρα μελετών καταγράφουν τις πολύ ευεργετικές ιδιότητες της Ελευρωπαΐνης καθώς *in vitro* και *in vivo* μελέτες έχουν τεκμηριώσει τις αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, αντιμυκητιασικές, αντινεοπλασματικές, υπολιπιδαιμικές και ιδιαίτερα υποτασικές και καρδιο-προστατευτικές ιδιότητες της ουσίας αυτής. (Xu Fangxue, 2018); (Carrera-González, 2013); (Fuentes, 2014).

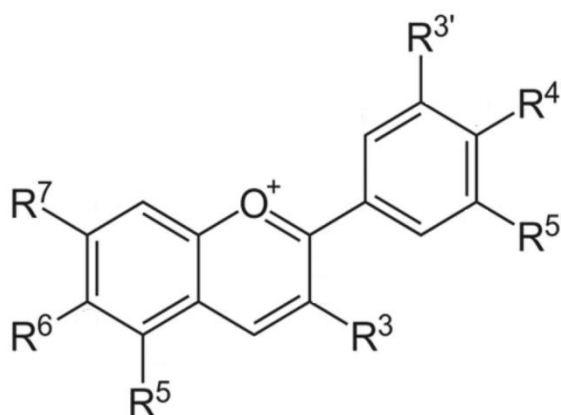


Σχήμα 6 Μοριακός τύπος της Ελευρωπαΐνης

2.4 Ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυανίνες είναι υδατοδιαλυτές χρωστικές που ανήκουν στις φαινολικές ενώσεις. Οι χρωστικές αυτές είναι σε γλυκοζυλιωμένες μορφές και είναι υπεύθυνες κυρίως για τα χρώματα, κόκκινο, μωβ και μπλε. Βρίσκονται σε φρούτα και λαχανικά. Τα μούρα, οι σταφίδες, τα σταφύλια και ορισμένα τροπικά φρούτα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες. Κόκκινα έως μωβ φυλλώδη λαχανικά, κόκκοι, ρίζες και κόνδυλοι είναι τα βρώσιμα λαχανικά που περιέχουν υψηλό επίπεδο ανθοκυανινών. Οι ανθοκυανίνες παραδοσιακά χρησιμοποιούνται ως φυσικές χρωστικές. Το χρώμα και η σταθερότητα αυτών των χρωστικών επηρεάζονται από το pH, το φως και τη θερμοκρασία (Schoefs, 2004). Σε όξινη κατάσταση, οι ανθοκυανίνες εμφανίζονται ως κόκκινες αλλά γίνονται μπλε όταν αυξάνεται το pH. Η χρωματογραφία έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο βαθμό στην εκχύλιση, τον διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ανθοκυανινών (Li, 2016).

Εκτός από τη χρήση ανθοκυανιδινών και ανθοκυανινών ως φυσικών χρωμάτων, αυτές οι χρωματισμένες χρωστικές είναι πιθανά φαρμακευτικά συστατικά που δίνουν διάφορα ευεργετικά αποτελέσματα στην υγεία. Επιστημονικές μελέτες, όπως μελέτες κυτταρικής καλλιέργειας, ζωικά μοντέλα και κλινικές δοκιμές σε ανθρώπους, δείχνουν ότι οι ανθοκυανιδίνες και οι ανθοκυανίνες διαθέτουν αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές δραστηριότητες, βελτιώνουν την οπτική και νευρολογική υγεία και προστατεύουν από διάφορες μη μεταδοτικές ασθένειες (Mazewski, 2017). Οι ανθοκυανίνες απαντώνται κυρίως στον καρπό της ελιάς σε ικανοποιητικές ποσότητες (Piga, 2005), (Aprile, 2019).



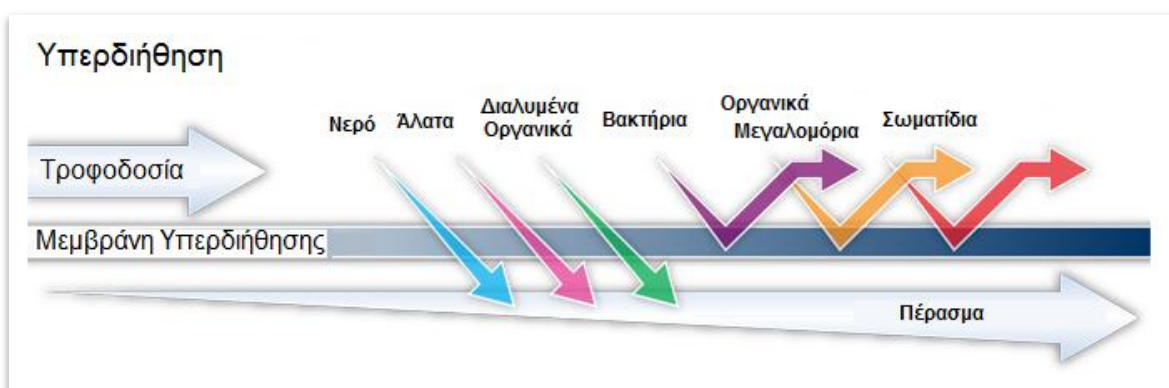
Σχήμα 7 Βασική δομή ανθοκυανίνης

3 Διεργασίες Διαχωρισμού

Για την επεξεργασία και διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων αλλά και για την εξαγωγή των προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως οι φαινολικές ενώσεις, χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες διαχωρισμού. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εφαρμόζονται ο διαχωρισμός κυρίως μέσω μεμβρανών υπερδιήθησης και η προσρόφηση σε ρητίνες.

3.1 Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)

Η υπερδιήθηση ανήκει στην κατηγορία των διεργασιών μεμβρανών και βρίσκεται ανάμεσα στη μικροδιήθηση και τη νανοδιήθηση. Οι πόροι των μεμβρανών υπερδιήθησης έχουν μέγεθος μεταξύ 2-50 nm και χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό από διαλύματα μακρομορίων και κολλοειδών σωματιδίων με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από μερικές εκατοντάδες Daltons. Η απόδοση της υπερδιήθησης, όπως και της μικροδιήθησης, εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα των διαλυμένων στερεών και η ποσότητα του διαλύτη που μεταφέρεται είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης. Παρά το γεγονός ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης ακολουθούν την ίδια αρχή διαχωρισμού με τις μεμβράνες μικροδιήθησης, λόγω της ασύμμετρης δομής τους (με ένα πολύ πιο πυκνό άνω στρώμα), παρουσιάζουν υψηλότερη υδροδυναμική αντίσταση.



Σχήμα 7 Διαχωρισμός μέσω μεμβράνης υπερδιήθησης

Κατά την υπερδιήθηση διαλύτες, άλατα χαμηλού μοριακού βάρους και διαλυμένες οργανικές ενώσεις διέρχονται μέσα από τη μεμβράνη ενώ μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους συγκρατούνται (Σχήμα 7).

Η κύρια εφαρμογή της υπερδιήθησης είναι ο διαχωρισμός μακρομορίων με μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 1.000 έως 500.000, από διαλύματα. Έχουν χαμηλή ικανότητα απομάκρυνσης αλάτων, τα οποία βρίσκονται σε τάξη μεγέθους 1000 Da, καθώς έχουν πόρους που είναι περατοί για μόρια αυτού του μεγέθους. Στην υπερδιήθηση, ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι εκείνος της ημιπερατότητας που είναι γνωστός και ως "φαινόμενο κοσκίνισματος" (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, σε μία υγρή φάση που περιέχει μόρια και σωματίδια διάφορων μεγεθών, τα σωματίδια που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από το μέγεθος των πόρων συγκρατούνται από την μεμβράνη και απομακρύνονται ενώ τα μικρότερα μόρια/σωματίδια διαπερνούν εκτός αν συγκρατηθούν από δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως, υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις κ.α (Eykamp, 1999).

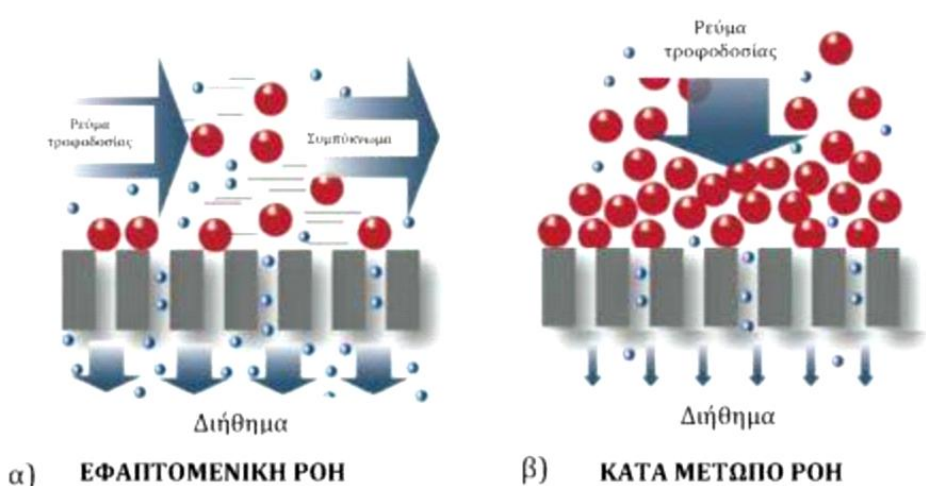
Επομένως, η απόδοση της διεργασίας υπερδιήθησης στον διαχωρισμό εξαρτάται κυρίως από το ελάχιστο μοριακό βάρος αποκοπής και από το θεωρητικό μέγεθος των πόρων. Αυτές οι τιμές είναι προσεγγίσεις, καθώς μόρια ίδιας ένωσης μπορεί να έχουν διαφορετικές ακτίνες και ποικίλα μεγέθη, τα οποία εξαρτώνται από τις ιδιότητες του διαλύματος, όπως το pH, η ιοντική ισχύς κλπ. Όσον αφορά το μέγεθος των πόρων, υπάρχει πάντα μια κατανομή των μεγεθών σε ένα εύρος τιμών και επιπλέον, υπάρχουν αναπόφευκτες φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη, της διαλυμένης ουσίας και της επιφάνειας της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι είτε απωστικές είτε ελκτικές και μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ή μικρότερη προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης και συνεπώς να επηρεάσει τη διαπερατότητα της μεμβράνης και την απόδοση της διεργασίας (Scott, 1996) (Eykamp, 1999).

Φαινόμενα όσμωσης δεν επιδρούν ιδιαίτερα στις διεργασίες υπερδιήθησης και η εφαρμοζόμενη πίεση, η οποία είναι της τάξης των 1-7 bar, εφαρμόζεται κυρίως

για να υπερκεραστεί η ιξώδης αντίσταση κατά την διέλευση του υγρού από το δαιδαλώδες δίκτυο του πορώδους της μεμβράνης. Κατά κανόνα, οι μεμβράνες υπερδιήθησης είναι ασύμμετρες και αποτελούνται από ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα με πάχος 0.1–1 μm, το οποίο είναι το πρώτο που έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας. Κάτω από αυτό το επιφανειακό στρώμα (skin) υπάρχει ένα μακροπορώδες στρώμα πάχους 50-250 μm το οποίο στηρίζει το επιφανειακό (Scott, 1996).

3.1.1 Τρόποι λειτουργίας των στοιχείων μεμβρανών

Μια διεργασία διήθησης με μεμβράνες παρουσιάζει πλήθος διαφοροποιήσεων λόγω πολλών διαφορετικών πεδίων εφαρμογής αλλά και του πλήθους παραλλαγών του τρόπου διάταξης των στοιχείων μεμβράνης. Ο απλούστερος από αυτούς είναι η κατά μέτωπο διήθηση (dead-end filtration), η εφαρμόζεται κυρίως στις μεμβράνες μικροδιήθησης (Metcalf, 2003). Στην μέθοδο αυτή διήθησης, το ρεύμα τροφοδοσίας διχτεύεται κάθετα προς την επιφάνεια της μεμβράνης μέσω της πίεσης που εφαρμόζεται, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8. Με τον τρόπο αυτόν αναπτύσσονται δύο ρεύματα, ένα ρεύμα τροφοδοσίας και ένα ρεύμα διηθήματος. Τα συγκρατούμενα σωματίδια, συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης σχηματίζοντας μία στοιβάδα (cake) από επικαθήσεις, ενώ στην έξοδο συλλέγεται και απομακρύνεται το διήθημα που παράγεται.

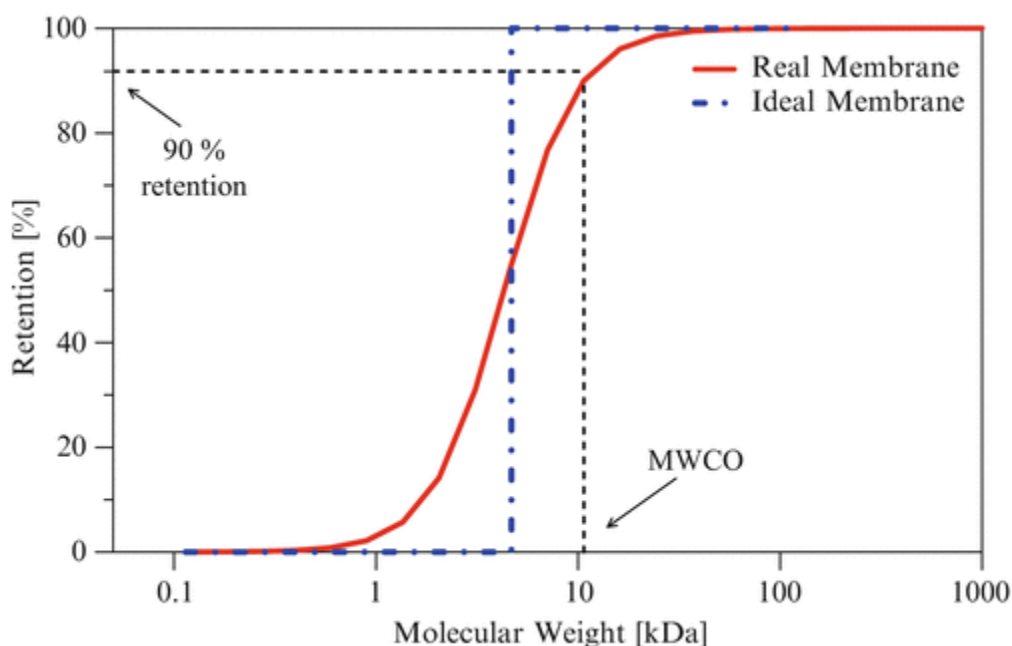


Σχήμα 8 Τρόποι λειτουργίας μεμβρανών εφαπτομενικής και κατά μέτωπο ροής (Ben Mohamed, 2018)

Η επικαθήσεις αυτές, που εμφανίζονται στην κατά μέτωπο διήθηση, δημιουργούν προβλήματα, ειδικά στις συνεχείς διεργασίες, και για την εξάλειψη των προβλημάτων αυτών αναπτύχθηκε η διήθηση εφαπτομενικής ροής (cross-flow filtration). Η μέθοδος αυτή έχει ως σκοπό τον περιορισμό των επικαθίσεων αλλά και του φαινομένου της πόλωσης συγκέντρωσης που εμφανίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Έτσι, το ρεύμα τροφοδοσίας ρέει παράλληλα προς την επιφάνεια της μεμβράνης και ένα κλάσμα του διαλύτη, με τις ενώσεις που δεν συγκρατούνται από τους πόρους, διέρχεται μέσα από την μεμβράνη και αποτελεί το διήθημα. Παράλληλα, η παρουσία διατμητικών τάσεων λόγω της εφαπτομενικής ταχύτητας προκαλεί την αποκόλληση και απομάκρυνση των επικαθίσεων που σχηματίζονται στην επιφάνεια της μεμβράνης και μειώνει αισθητά το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης (Mulder, 1996) (Σιουτόπουλος, 2010).

3.1.2 Ελάχιστο Μοριακό Βάρος Αποκοπής Ουσίας (MWCO ή cut-off)

Το μοριακό βάρος αποκοπής μιας μεμβράνης (MWCO) είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού που χρησιμοποιείται στη διήθηση για να περιγράψει την κατανομή του μεγέθους των πόρων και τις δυνατότητες συγκράτησης των μεμβρανών. Ορίζεται ως το χαμηλότερο μοριακό βάρος (σε Daltons) στο οποίο περισσότερο από το 90% μιας διαλυμένης ουσίας με γνωστό μοριακό βάρος συγκρατείται από τη μεμβράνη. Ο όρος αυτός υιοθετήθηκε από την εταιρεία κατασκευής μεμβρανών Amicon στα μέσα της δεκαετίας του '60 και διατηρείται έως σήμερα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9 ο συντελεστής συγκράτησης είναι συνήθως 0,9. Είναι μία σχετική και όχι απόλυτη παράμετρος χαρακτηρισμού των μεμβρανών, καθώς διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή, κυρίως επειδή χρησιμοποιούνται διαφορετικά διαλύματα αναφοράς σε διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης (Eykamp, 1999). Στην υπερδιήθηση το μοριακό βάρος αποκοπής είναι από 1-500 kDA.



Σχήμα 9 Συσχέτιση συντελεστή συγκράτησης με το MWCO της μεμβράνης (Cheryan, 1998)

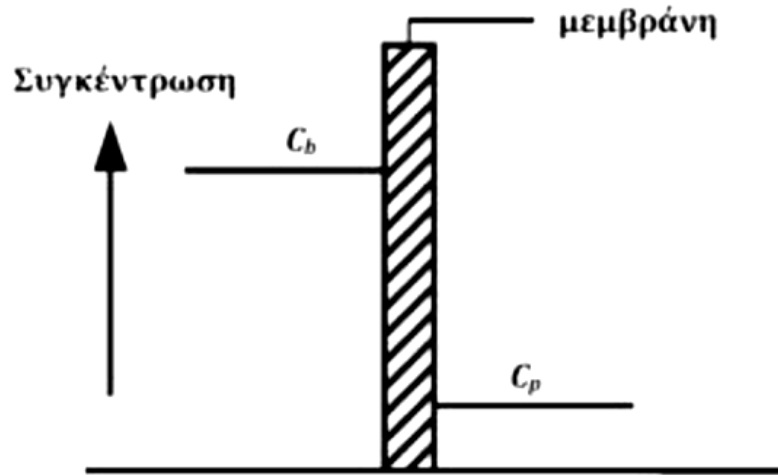
3.1.3 Ροή κατά την Υπερδιήθηση

Είναι ο όγκος ή η μάζα του υγρού διαλύματος ή του αερίου που διέρχεται από τους πόρους της μεμβράνης (περάσματος – permeate) ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου και συνήθως συμβολίζεται με J . Η ροή κατά την υπερδιήθηση έχει τις παρακάτω μονάδες: ογκομετρική ροή $m \cdot s^{-1}$ ή $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, ροή μάζας $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, μοριακή ροή $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ αλλά και ροή αερίου $Nm^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Ο ορισμός αυτός είναι γενικός και περιλαμβάνει οποιοδήποτε υγρό ή αέριο σε ένα υγρό ρεύμα (Gekas, 1988), (Koros, 1996).

3.1.4 Το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης

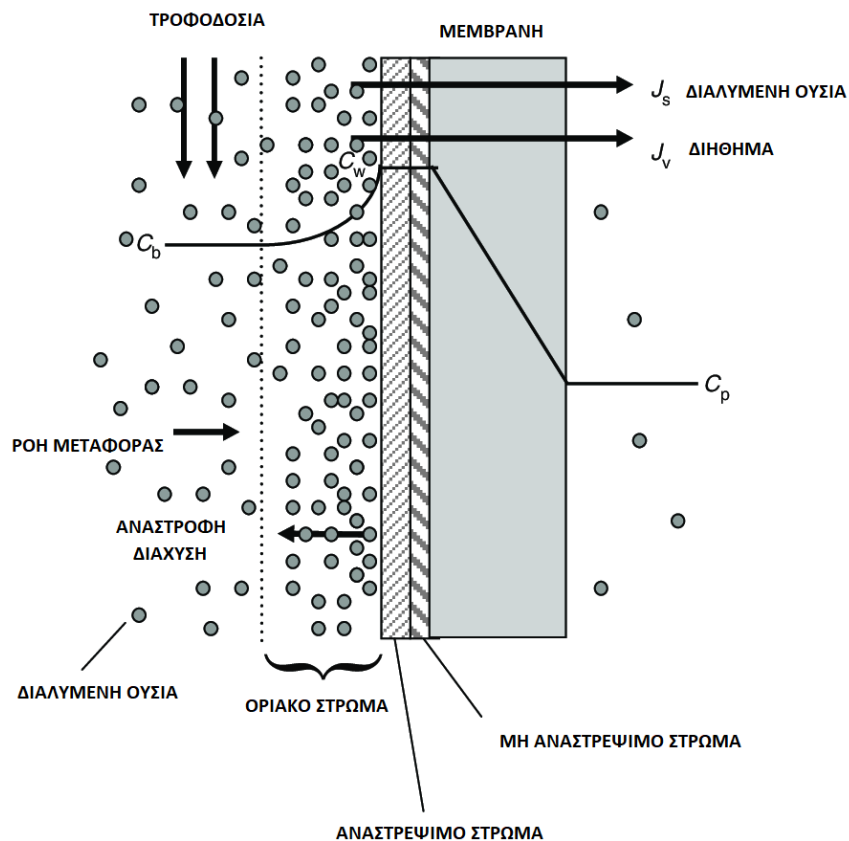
Οι διεργασίες διαχωρισμού μέσω μεμβρανών επιτρέπουν την εκλεκτική διέλευση ενός συστατικού μέσω της μεμβράνης. Σε απλούστερες περιπτώσεις, όπου το διάλυμα αποτελείται από μία μόνο διαλυμένη ουσία, η εφαρμογή μιας εξωτερικής δύναμης (πίεσης) οδηγεί στη διέλευση του διαλύτη μέσω της μεμβράνης, ενώ η διαλυμένη ουσία παραμένει κατακρατημένη (εστιασμένα ή εν μέρει). Λόγω αυτής της ιδιότητας των μεμβρανών, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διήθημα (C_p) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στην τροφοδοσία

(Cb). Αυτή η διατύπωση αποτελεί τη θεμελιώδη αρχή των διεργασιών με μεμβράνες, και απεικονίζεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10 Αρχή λειτουργίας μεμβρανών

Κατά την υπερδιήθηση τα σωματίδια, τα ενυδατωμένα ιόντα ή οι χημικές ενώσεις, τα οποία παραμένουν συγκρατημένα στη μεμβράνη τείνουν να συσσωρεύονται στην επιφάνειά της, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωσή τους. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία πόλωσης συγκέντρωσης μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης (με υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων) και του κύριου ρεύματος τροφοδοσίας (με χαμηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων). Αυτό το φαινόμενο οδηγεί σε μία αντιστροφή της διεργασίας, δηλαδή στη διάχυση των σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης προς τον κύριο ρεύμα τροφοδοσίας. Παρατηρούνται, επομένως, δύο ροές σωματιδίων: η πρώτη είναι η ροή προς την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω συναγωγής και η δεύτερη είναι η αντίθετη ροή σωματιδίων (μοριακή διάχυση) λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης. Όταν επιτευχθεί η ισορροπία (κατάσταση μόνιμης ισορροπίας), η μάζα των σωματιδίων που κινούνται προς την επιφάνεια της μεμβράνης θα είναι ίση με το άθροισμα της ποσότητας των σωματιδίων που διέρχονται μέσω των πόρων της μεμβράνης και των σωματιδίων που διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης προς το ρεύμα τροφοδοσίας (Koros, 1996). Το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης αποδίδεται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11 Το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης σε μόνιμες συνθήκες (Goosen, 2009)

Το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ωσμωτικής πίεσης και τη μείωση της ενεργού διαφοράς πίεσης. Συνεπώς, παρατηρείται μείωση της ροής του διηθήματος και ταυτόχρονη μεταβολή του συντελεστή απόρριψης της μεμβράνης. Στην περίπτωση σωματιδίων με μικρό μοριακό βάρος, η συγκράτηση των σωματιδίων από τη μεμβράνη μειώνεται σε σχέση με την αρχική συγκράτηση ενώ σε περιπτώσεις μεγαλύτερων σωματιδίων, η αυξημένη συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια της μεμβράνης λειτουργεί ως μία νέα, φαινομενική μεμβράνη, που έχει ως συνέπεια την συγκράτηση περισσότερων σωματιδίων. Σε κάθε περίπτωση η προκαλούμενη μείωση της ροής του διηθήματος οφείλεται στην πρόσθετη αντίσταση που προκαλείται από το στρώμα των συσσωρευμένων συστατικών που προσκολλώνται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Σιουτόπουλος, 2010).

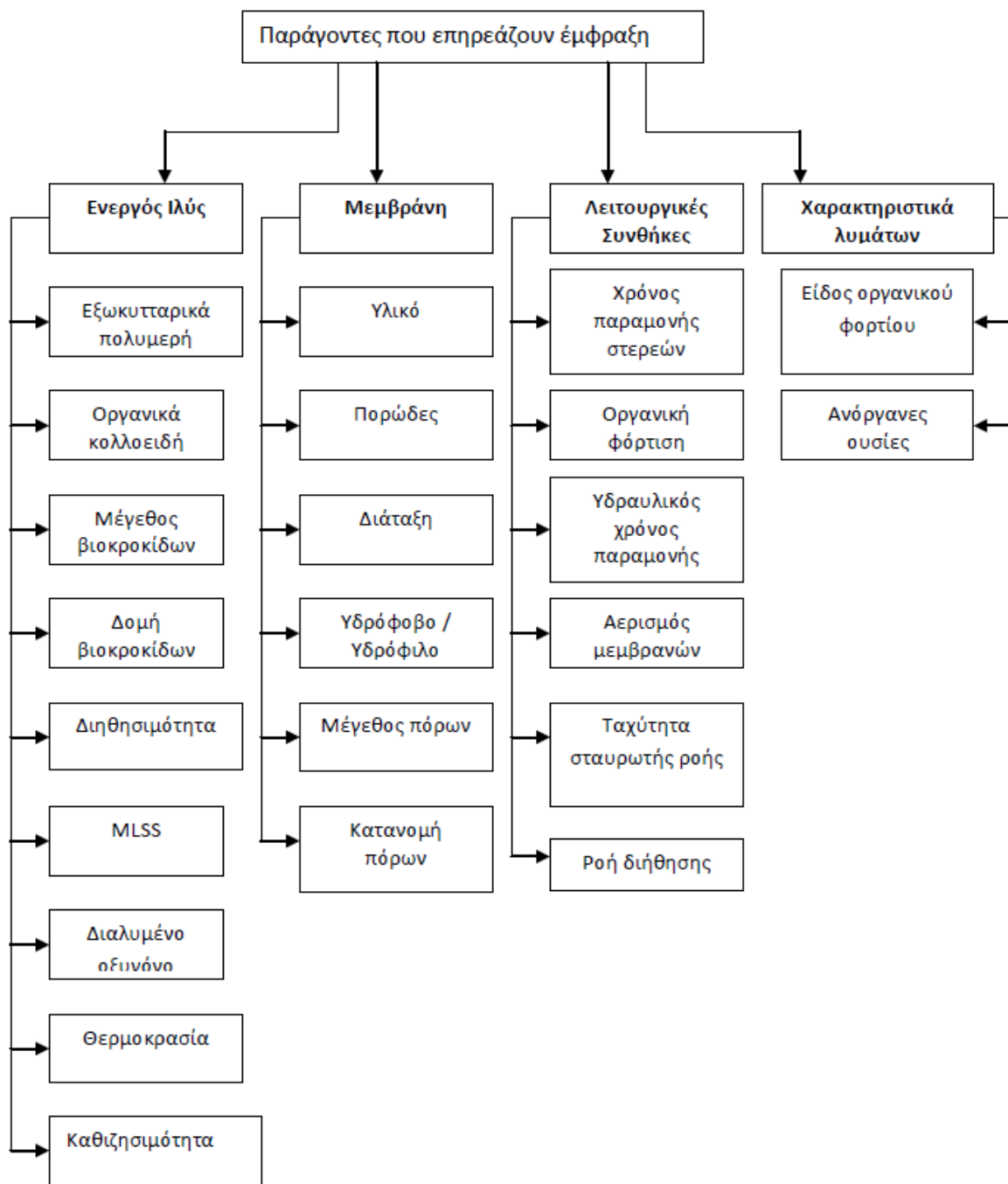
3.1.5 Έμφραξη των μεμβρανών (fouling)

Ένα από τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζονται κατά τη λειτουργία των μεμβρανών είναι η έμφραξη, γνωστή και ως στόμωμα. Η έμφραξη των μεμβρανών συμβαίνει όταν ανεπιθύμητα συστατικά εναποτίθενται εντός των πόρων ή στην επιφάνεια τους, με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του ρυθμού διηθήσεως και την υποβάθμιση της επιθυμητής και αναμενόμενης σύστασης του διηθήματος. Οι βασικοί μηχανισμοί έμφραξης των μεμβρανών περιλαμβάνουν:

1. Στένωση των πόρων των μεμβρανών: η οποία προκαλείται από την προσκόλληση μικροσωματιδίων και προσροφημένων διαλυτών στους πόρους των μεμβρανών, περιορίζοντας το μέγεθός τους.
2. Απόφραξη πόρων: η οποία προκαλείται από την επικάλυψη σωματιδίων στους πόρους των μεμβρανών, με σωματίδια παρόμοιου μεγέθους με αυτόν των πόρων.
3. Δημιουργία στρώματος στερεών υλικών (cake layer) στην επιφάνεια των μεμβρανών: Σωματίδια επικάθονται στην επιφάνεια της μεμβράνης δημιουργώντας ένα πρόσθετο στρώμα, το οποίο αυξάνει την εκλεκτικότητα των μεμβρανών.

Οι πρώτοι δύο μηχανισμοί συνήθως εμφανίζονται σε μεμβράνες με μεσαίο μέγεθος πόρων, (μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης), ενώ η δημιουργία στρώματος (cake layer) επικρατεί σε διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης.

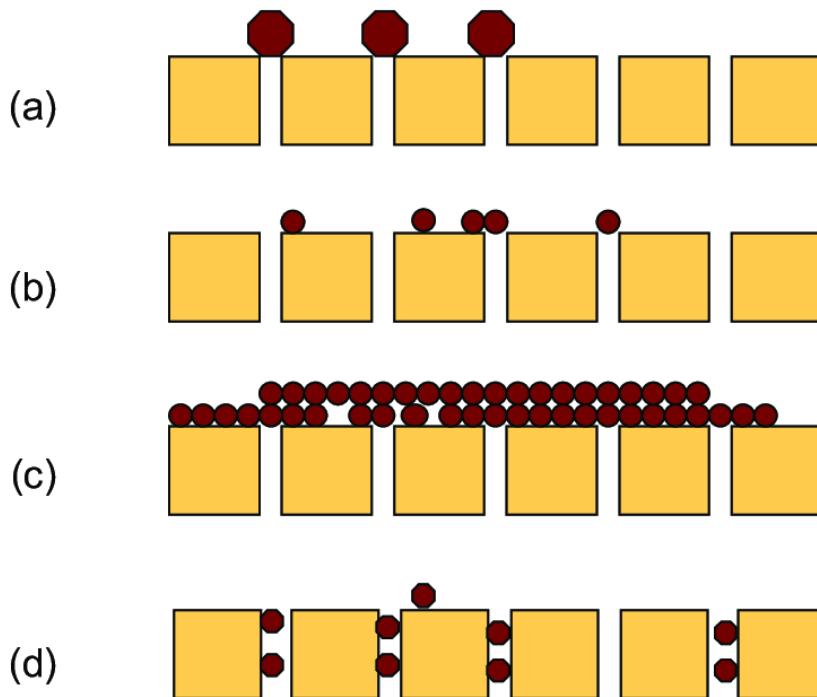
Έχουν γίνει πολλές έρευνες για τη μελέτη της έμφραξης των μεμβρανών και ιδιαίτερα για τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Το γεγονός όμως ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο είναι πολλοί και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, καθιστά πολύπλοκη και δύσκολη τη μελέτη του. Στην περίπτωση υπερδιήθησης υγρών αποβλήτων οι παράγοντες που επιδρούν στην έμφραξη των μεμβρανών, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κυρίως σε τέσσερις κατηγορίες: τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, τις λειτουργικές συνθήκες, τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών και τα χαρακτηριστικά των τροφοδοτούμενων υγρών αποβλήτων (Σχήμα 12).



Σχήμα 12 Παράμετροι που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών (Κάτσου. 2011)

Η σημαντικότερη παράμετρος που φαίνεται να επηρεάζει την έμφραξη των μεμβρανών είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα, σύμφωνα με πολλές έρευνες. Έχει παρατηρηθεί ότι χαμηλοί χρόνοι παραμονής συνδέονται με υψηλή έμφραξη, ενώ η αύξησή τους οδηγεί σε μείωση της έμφραξης των

μεμβρανών (Zhang, 2006), (Qu, 2014), (Μαλαμής, 2009). Στην περίπτωση διεργασιών υπερδιήθησης με απόβλητα το φαινόμενο συμβαίνει κυρίως λόγω της μείωσης των συγκεντρώσεων των εξωκυτταρικών πολυμερικών ουσιών (Extracellular polymeric substances - EPS) που συνοδεύουν τους υψηλούς χρόνους παραμονής των στερεών (SRT - Solids Retention Time) (Malamis, 2009) Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών μπορούν να έχουν σημαντική επίδραση στην έμφραξη των μεμβρανών, ιδίως στα αρχικά στάδια λειτουργίας, όπου δεν υπάρχουν σημαντικές επικαθίσεις σωματιδίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων και όταν η διεργασία διήθησης είναι μικρής διάρκειας (Κάτσου, 2011).



Σχήμα 13 Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) μεμβρανών (a) πλήρης έμφραξη των πόρων, (b) μερική έμφραξη των πόρων, (c) σχηματισμός στρώματος κέικ «cake layer», (d) εσωτερική έμφραξη πόρων (Conidi, 2020)

Η έμφραξη των μεμβρανών χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης των επικαθίσεων και τον τύπο της έμφραξης που προκαλείται. Η πρώτη κατηγορία είναι η αφαιρούμενη κατά τη λειτουργία έμφραξη, η οποία μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα με φυσικές μεθόδους καθαρισμού κατά τη λειτουργία

του συστήματος, όπως έκπλυση ή ο αερισμός των μεμβρανών. Συνήθως, αυτή η έμφραξη οφείλεται στο σχηματισμό στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης και είναι αναστρέψιμη έμφραξη.

Η δεύτερη κατηγορία είναι η μη αφαιρούμενη κατά τη λειτουργία έμφραξη. Η οποία δεν απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος και απαιτεί χημικό καθαρισμό για την απομάκρυνση των επικαθίσεων. Αυτή η έμφραξη οφείλεται κυρίως στη στένωση των πόρων και σε μόνιμες επικαθίσεις σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τέλος, η τρίτη κατηγορία είναι η μόνιμη ή μη αναστρέψιμη έμφραξη, η οποία δεν απομακρύνεται με κανένα μέσο καθαρισμού, συμπεριλαμβανομένου του χημικού καθαρισμού. Συνήθως, αυτή η έμφραξη οφείλεται στη στένωση των πόρων και είναι μη αναστρέψιμη έμφραξη (Μαλαμής, 2009), (Κάτσου, 2011).

Μια άλλη κατηγοριοποίηση της έμφραξης των μεμβρανών, γίνεται ανάλογα με το είδος των επικαθίσεων που την προκαλούν Έτσι διακρίνουμε:

- Την οργανική έμφραξη, που προκαλείται από την προσρόφηση οργανικών πολυμερών, κυρίως πρωτεϊνών και υδατανθράκων, στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης (Karoor, 2007).
- Την βιολογική έμφραξη, η οποία οφείλεται στην προσκόλληση, ανάπτυξη και μεταβολισμό μικροοργανισμών ή βιοκροκίδων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτή η κατηγορία συνοδεύεται από την προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερικών ουσιών και τη δημιουργία στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (Metzger, 2005), (Lo, 2005) (Visvanathan, 2000).
- Την ανόργανη έμφραξη, η οποία προκαλείται από την κατακρήμνιση ανόργανων ουσιών που δημιουργούν επικαθίσεις στη μεμβράνη ή από την προσρόφηση ανόργανων ουσιών σε βιοκροκίδες της ιλύος που έχουν δεσμευτεί στη μεμβράνη. Η ανόργανη έμφραξη είναι συνήθως πιο σημαντική σε συστήματα μεμβρανών που επεξεργάζονται υγρά απόβλητα

με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Costa, 2006), (Κάτσου, 2011).

Σημειώνεται ότι τα όρια μεταξύ αυτών των κατηγοριών δεν είναι απόλυτα καθορισμένα και συχνά παρατηρούνται αλληλεπικαλύψεις μεταξύ τους. Η έμφραξη των μεμβρανών και η πόλωση συγκέντρωσης αποτελούν τα σημαντικότερα λειτουργικά προβλήματα στις διεργασίες μεμβρανών (Σιουτόπουλος, 2010).

3.1.6 Τρόποι αντιμετώπισης της έμφραξης των μεμβρανών

Όπως αναφέρθηκε, οι παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών είναι πολλοί και αλληλεπιδρούν. Έτσι οι μέθοδοι αντιμετώπισης και περιορισμού του φαινομένου ποικίλουν και προσαρμόζονται στο κάθε σύστημα κατά περίπτωση. Υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες που διέπουν την λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση του φαινομένου οι οποίοι επιγραμματικά είναι οι εξής:

Προκατεργασία του ρεύματος τροφοδοσίας (feed)

Η προκατεργασία του διαλύματος τροφοδοσίας περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους πριν αυτό περάσει από τις μεμβράνες, όπως η ρύθμιση του pH, η προσθήκη μέσων συμπλοκοποίησης, η χλωρίωση, η απορρόφηση με προσροφητικά μέσα (ρητίνες, ενεργός άνθρακας κ.α.), ο χημικός καθαρισμός, η διήθηση μέσω κλινών ακόμα και η χρήση διεργασιών διήθησης με μεμβράνες μεγαλύτερου πορώδους (Arhin, 2016). Οι μέθοδοι προκατεργασίας του ρεύματος τροφοδοσίας που επιλέγονται επηρεάζουν σημαντικά την έκταση της έμφραξης των μεμβρανών. Γενικά η επιλογή των κατάλληλων μεθόδων προκατεργασίας και η τροποποίηση των ιδιοτήτων των μεμβρανών μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της φαινομένου έμφραξης και στη βελτίωση της απόδοσης των διεργασιών διαχωρισμού μέσω μεμβρανών (Maartens, 1999).

Επιλογή χαρακτηριστικών της μεμβράνης

Η τάση έμφραξης μιας μεμβράνης μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις ιδιότητές της. Οι μεμβράνες με μεγάλους πόρους, όπως οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, έχουν συνήθως υψηλότερη τάση έμφραξης σε σχέση με τις μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης που έχουν μικρότερους πόρους. Επίσης, η χρήση υδρόφιλων ή αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών μπορεί να μειώσει την τάση έμφραξης (Crozes, 1997) (Laîné, 1990).

Τροποποίηση των συνθηκών λειτουργίας

Τα φαινόμενα έμφραξης μιας μεμβράνης μειώνονται όταν μειώνεται η πόλωση συγκέντρωσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας, δημιουργώντας υψηλές επαπτομενικές ταχύτητες, καθώς και με τη χρήση χαμηλών ανηγμένων ροών διηθήματος. Επιπλέον, η χρήση ενθέτων (spacers) με κατάλληλη γεωμετρία συμβάλλει στη δραστική μείωση της τάσης έμφραξης των μεμβρανών μέσω της προαγωγής της τυρβώδους ροής (Tan, 2019).

Καθαρισμός των μεμβρανών

Παρόλο που οι μέθοδοι που αναφέρονται συμβάλλουν στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών, πάντα με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας απαιτείται η εφαρμογή μεθόδων καθαρισμού για την απομάκρυνση των επικαθήσεων που σχηματίζονται στην επιφάνειά τους. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθαρισμού εξαρτάται από παράγοντες όπως η δομή των μεμβρανών, ο τύπος της μεμβράνης, η χημική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης και οι ρύποι που περιέχονται στο τροφοδοτούμενο ρεύμα. Οι βασικές μέθοδοι καθαρισμού περιλαμβάνουν τον υδραυλικό, μηχανικό, χημικό και ηλεκτρικό καθαρισμό.

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει την αντίστροφη πλήση και την εναλλαγή πίεσης και αποσυμπίεσης, ενώ ο μηχανικός καθαρισμός εφαρμόζεται μόνο σε μεμβράνες σωληνοειδούς διαμόρφωσης.

Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την πιο σημαντική μέθοδο και επιτυγχάνεται με τη χρήση διάφορων χημικών προϊόντων, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική αντίσταση της μεμβράνης. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των μεμβρανών είναι οξέα (σχετικά ισχυρά όπως το φωσφορικό οξύ ή ασθενή όπως το κιτρικό οξύ), βάσεις (π.χ. καυστικό νάτριο), απορρυπαντικά, ένζυμα (πρωτεάσες, αμυλάσες κ.α.), μέσα συμπλοκοποίησης (πχ πολυακρυλικά), απολυμαντικά (π.χ. NaOCl) και ατμός με παράλληλη αποστείρωση με χρήση αιθυλενοξειδίου (Mohammadi, 2003).

Ο ηλεκτρικός καθαρισμός πραγματοποιείται με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της μεμβράνης. Με τον τρόπο αυτό μετακινούνται ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια καθώς δέχονται δυνάμεις Coulomb. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτείται παύση της διεργασίας και το μειονέκτημα είναι ότι οι μεμβράνες που εφαρμόζεται πρέπει να είναι από αγώγιμο υλικό και να τοποθετούνται με κατάλληλο προσανατολισμό (Mulder, 1996), (Σιουτόπουλος, 2010).

3.2 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία άτομα, ιόντα ή μόρια (προσροφημένο) προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός υλικού (προσροφητικό). Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα εξής στάδια (Crittenden, 2012):

1. Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού: Το οργανικό υλικό μετακινείται μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο. Αυτή η μεταφορά πραγματοποιείται με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του προσροφητικού υλικού.
2. Μεταφορά μέσω διάχυσης στην επιφανειακή στοιβάδα: Το οργανικό υλικό μεταφέρεται με διάχυση μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος από τον κύριο όγκο του υγρού προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή. Αυτό το στάδιο εμπλέκει τη μεταφορά του οργανικού υλικού μέσω της επιφανειακής στοιβάδας.

3. Μεταφορά μέσω πόρων: Η μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί γίνεται μέσω των πόρων, σε συνδυασμό με τη μοριακή διάχυση. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε μέσω του υγρού, είτε μέσω διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή. Οι πόροι αποτελούν το μέσο μεταφοράς του οργανικού υλικού προς την επιφάνεια του προσροφητή.
4. Προσρόφηση στη στερεή επιφάνεια: Τελικά, το προσροφούμενο υλικό συνδέεται στον προσροφητή σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Αυτή η προσρόφηση λαμβάνει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ακριβείς μηχανισμοί προσρόφησης μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τα συγκεκριμένα υλικά και τις συνθήκες που εμπλέκονται. Το πιο αργό στάδιο, που ονομάζεται ρυθμιστικό βήμα, ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς όταν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης. Σε περιπτώσεις όπου επικρατεί η χημική προσρόφηση, το βήμα της ρόφησης θεωρείται το ρυθμιστικό. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, συμπεριλαμβανομένων των μακροπόρων, μεσοπόρων, μικροπόρων και υπομικροπόρων.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης συνήθως πραγματοποιείται με τη χρήση των μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren) και ψευδο-δεύτερης τάξης. Για να καταστεί δυνατή η εφαρμογή μοντέλων αυτών είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο (q_t) με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$q_t = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t (V_0 + \Delta V) \cdot 0,001}{W_d} \quad (1)$$

Όπου :

q_t είναι η συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο σε mg/g

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας σε mg/L

V_0 : η αρχική ποσότητα διαλύματος σε mL

W_w : το βάρος του κορεσμένου σε υγρό προσροφητικού μέσου σε g

W_d : το βάρος του ξηρού προσροφητικού μέσου σε g

C_t : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε χρόνο ταπό την έναρξη της προσρόφησης σε mg/L

Το ΔV είναι η διαφορά του όγκου του μείγματος που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και ισούται με:

$$\Delta V = \frac{W_w - W_d}{\rho} \quad (2)$$

Καθώς η πυκνότητα του νερού μπορεί να θεωρηθεί ίση με $\rho \approx 1 \text{ kg/L}$ ισχύει $\Delta V = W_w - W_d$ και έτσι έχουμε:

$$q_t = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t (V_0 + W_w - W_d) \cdot 0,001}{W_d} \quad (3)$$

Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren)

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

όπου $k_1 (\text{min}^{-1})$ η φαινόμενη σταθερά κινητικής πρώτης τάξης και q_e η συγκέντρωση στην ισορροπία.

Έπειτα από ολοκλήρωση της σχέσης για συνθήκες $t=0$ έως $t=t$ και $q_0=0$ έως $q_t=q_t$, λαμβάνουμε:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = k_1 t \quad (5)$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής (Ho, 2004); (Khenifi, 2009):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Με το μοντέλο αυτό γίνεται μια πρόβλεψη της συμπεριφοράς καθ' όλη τη διάρκεια της προσρόφησης. Μαθηματικά εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

όπου k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) η σταθερά κινητικής της προσρόφησης. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι (Ho, 2004):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (8)$$

Γενικώς όταν προσαρμόζεται καλύτερα το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης θεωρείται ότι η φυσική ρόφηση καθορίζει το ρυθμό προσρόφησης της προσροφώμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο. Αντίθετα όταν ο ρυθμός αυτός καθορίζεται από τη χημική ρόφηση προσαρμόζεται καλύτερα το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (Liu, 2019).

3.2.1 Ισορροπία προσρόφησης

Γενικώς η ισορροπία προσρόφησης ενός υγρού σε επιφάνεια στερεού αναφέρεται στην κατάσταση όπου η ταχύτητα προσρόφησης ενός υγρού από μια επιφάνεια στερεού είναι ισοδύναμη με την ταχύτητα εκρόφησης του υγρού από την επιφάνεια του στερεού. Μία εξήγηση του μηχανισμού προσρόφησης είναι η εξής:

Καθώς τα μόρια του υγρού προσκρούουν συνεχώς στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου, προσροφάται μόνο ένα μέρος τους. Τα μόρια που έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια (μεταφορική ή στροφική) είναι πιο πιθανό να αποχωρήσουν από την επιφάνεια μετά την πρόσκρουση σε αυτήν. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας αυξάνει μέχρι μια ορισμένη τιμή. Περαιτέρω

προσρόφηση μορίων συνεπάγεται απελευθέρωση ορισμένων από τα ήδη προσροφημένα. Όταν ο ρυθμός προσκρούσεων των μορίων στην επιφάνεια και ο ρυθμός αποχώρησής τους εξισωθούν, το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Η ισορροπία αυτή αντιπροσωπεύει μια δυναμική κατάσταση μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, δεν παρατηρείται περαιτέρω αλλαγή στη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα και τη στερεή επιφάνεια. Η κατανομή της ουσίας ανάμεσα στο διάλυμα και το στερεό αποτελεί ένα μέτρο της ισορροπίας και εξαρτάται από τη φύση και τις ιδιότητες του διαλύματος, τη συγκέντρωση και τη φύση των υπόλοιπων συστατικών στο διάλυμα, τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία του συστήματος. (Δρίλλια, 2005),

Η ισορροπία προσρόφησης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υγρού και του στερεού υλικού, η θερμοκρασία, η πίεση και οι ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την ενέργεια προσρόφησης, την επιφανειακή τάση, την πυκνότητα, την κινητικότητα των μορίων του υγρού και την πορώδη δομή του στερεού (Γεωργαντάς, 2006).

Η ισορροπία προσρόφησης έχει σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως στην επιστήμη των υλικών, τη βιολογία, την κατασκευή επιφανειακών υλικών και στην κατανόηση των φαινομένων προσρόφησης και απορρόφησης στη φύση.

3.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Για να μελετηθεί μια διεργασία προσρόφησης, είναι σημαντικό να βρεθεί μια σχέση που περιγράφει την κατανομή μιας ουσίας μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης. Μια συνηθισμένη προσέγγιση για την περιγραφή των ισορροπιών σε ένα σύστημα προσρόφησης είναι η κατασκευή μιας ισόθερμης προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφηση αναπαριστά γραφικά τη μεταβολή της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού υλικού σε σχέση με τη συγκέντρωση της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση. Η ισόθερμη προσρόφηση κατασκευάζεται για μια σταθερή θερμοκρασία και η μορφή της παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό της προσρόφησης, τους τύπους των δεσμών που δημιουργούνται και

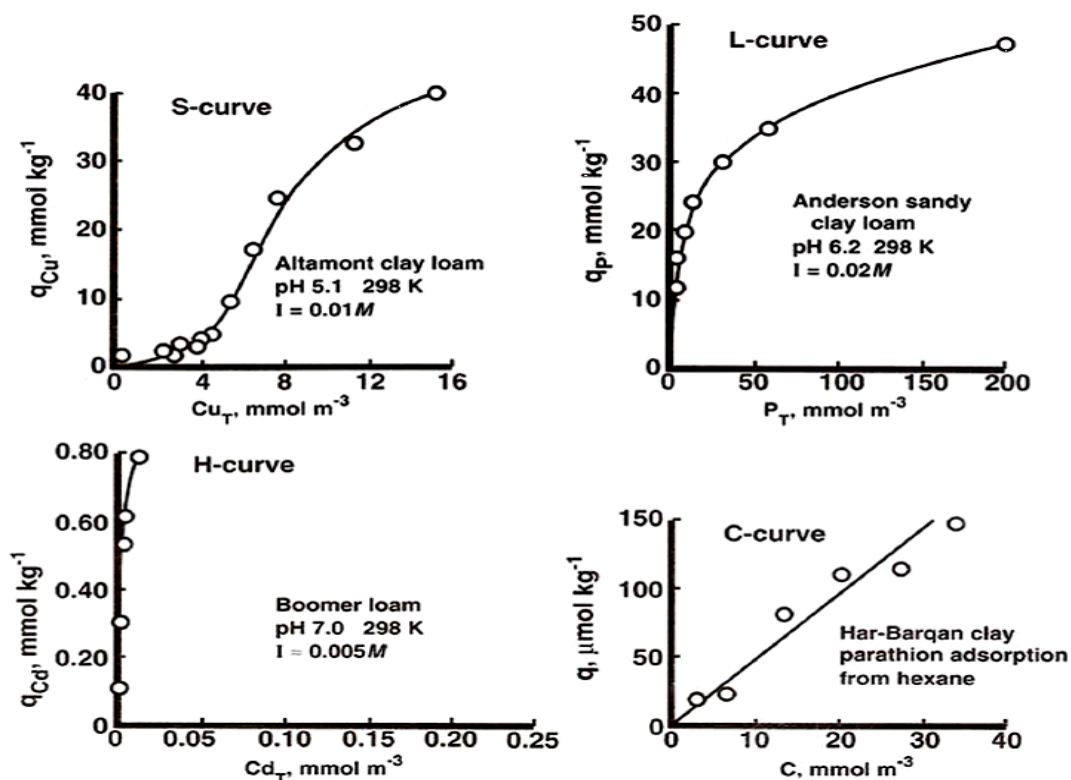
την έκταση της επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού υλικού από την προσροφούμενη ουσία (Βαγή, 2007), (Σαμαράς, 2005). Η σύνδεση με τον προσροφητή μπορεί να αφορά μία ή περισσότερες ουσίες, ανάλογα με το σύστημα προσρόφησης που μελετάμε. Αυτό μας επιτρέπει να διακρίνουμε μεταξύ μονοσυστατικής (monocomponent) και πολυσυστατικής (multicomponent) προσρόφησης.

Στη μονοσυστατική προσρόφηση, έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από μία μόνο ουσία που απορροφάται από το προσροφητικό υλικό. Οι ισόθερμες προσρόφησης για τη μονοσυστατική προσρόφηση περιγράφουν τη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση και της ποσότητας που προσροφάται από το προσροφητικό υλικό.

Από την άλλη πλευρά, στην πολυσυστατική προσρόφηση, έχουμε ένα σύστημα που περιλαμβάνει περισσότερες από μία ουσίες που απορροφούνται από το προσροφητικό υλικό. Στην περίπτωση αυτή, οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφουν τη σχέση της ποσότητας και της σύνθεσης των προσροφούμενων ουσιών με τη συγκέντρωσή τους στην παρακείμενη ομογενή φάση.

3.2.3 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Οι Giles et al. Το 1974 πρότειναν μια γενική μοντελοποίηση των ισόθερμων προσρόφησης, στην οποία εμφανίζονται τέσσερις γενικές κατηγορίες που παρατηρούνται συνήθως και δίνονται στο Σχήμα 14.



Σχήμα 14 Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης (Goldberg, 1984).

Η ισόθερμη τύπου S: Η συγκεκριμένη καμπύλη είναι σιγμοειδής και παρουσιάζει ένα σημείο καμπής. Αυτός ο τύπος ισόθερμου είναι πάντα το αποτέλεσμα τουλάχιστον δύο μηχανισμών. Αρχικά υπάρχει χαμηλή συγγένεια με το προσροφητικό μέσο και μόλις η επιφάνεια του προσροφητικού καλυφθεί, άλλα μόρια προσκολλώνται πιο εύκολα στα ήδη προσροφημένα. Αν πρόκειται για μονοσυστατική προσρόφηση, ο τύπος αυτός της ισόθερμης καταδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η προσροφητική επιφάνεια αλληλεπιδρά ασθενώς με την προσροφούμενη ουσία, η αλληλεπίδρασή τους όμως αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Η ισόθερμη τύπου L (Langmuir): Στα συστήματα, που προσαρμόζεται ικανοποιητικά η ισόθερμη αυτού του τύπου, συνήθως η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ένωσης που παραμένει στο διάλυμα και προσροφάται στο στερεό μειώνεται όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας αυξάνεται, παρέχοντας μια κοίλη καμπύλη. Υποδηλώνει έναν προοδευτικό κορεσμό του στερεού και χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της

συγκέντρωσης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο το προσροφητικό μέσο πληρώνεται. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού όταν η ένωση που προσροφάται είναι σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση με τον προσροφητή η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.

Η ισόθερμη τύπου H: Αποτελεί μια ειδική περίπτωση της ισόθερμης τύπου L, στην οποία η αρχική κλίση είναι πολύ απότομη. Αυτή η περίπτωση διακρίθηκε από τις άλλες επειδή η ένωση που προσροφάται εμφανίζει μερικές φορές τόσο υψηλή συγγένεια με τον στερεό προσροφητή που η αρχική κλίση θα μπορούσε να θεωρηθεί άπειρη, γεγονός που φυσικά δεν θα μπορούσε να έχει νόημα από θερμοδυναμική άποψη. Ο τύπος αυτός υποδηλώνει την ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας.

Η ισόθερμη τύπου C: Είναι γραμμική που διέρχεται από την αρχή των αξόνων και υποδηλώνει μια σταθερή αναλογία μεταξύ της ποσότητας της ένωσης που παραμένει στο διάλυμα και εκείνης που προσροφάται στο στερεό. Η σταθερά αναλογίας συνήθως ονομάζεται συντελεστής κατανομής και συμβολίζεται: K_d ή K_p ($L \text{ kg}^{-1}$). Η ισόθερμη τύπου C χρησιμοποιείται συχνά ως εύχρηστη προσέγγιση (για στενό εύρος συγκέντρωσης ή πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις π.χ. ίχνη ρύπων) αντί για ακριβή περιγραφή. Στα συστήματα που προσαρμόζεται, συνήθως η προσροφημένη ουσία κατανέμεται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού χωρίς να αναπτύσσονται δεσμοί μεταξύ των μορίων της (Limousin, 2007).

Σε πολλές μελέτες έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για τις ισόθερμες προσρόφησης που προσαρμόζονται στο υπό μελέτη σύστημα. Οι δυνατότητες εφαρμογής των κυριοτέρων από αυτά δίνονται στον Πινάκα 5 που ακολουθεί:

Πίνακας 5 Μοντέλα Ισόθερμων προσρόφησης (Giles, 1974)

Όνομα	Δυνατότητα Εφαρμογής
Langmuir	Χημική και φυσική προσρόφηση
Freundlich	Χημική και φυσική προσρόφηση
Henry	Χημική και φυσική προσρόφηση
Temkin (Slygin Frumkin)	Χημική προσρόφηση
Brunauer Emmet Teller (B.E.T.) Φυσική προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων	

Με όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα μπορούμε να πούμε ότι οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν 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. Τα σημαντικότερα από αυτά και αυτά που εφαρμόζονται στην παρούσα έρευνα είναι το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich που περιγράφονται ως εξής:

Μοντέλο ισόθερμων προσρόφησης Langmuir

Μία από τις απλούστερες και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι η εξίσωση του Langmuir, η οποία βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις:

- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη, δηλαδή ο μηχανισμός προσρόφησης μπορεί να αναιρεθεί και το μόριο μπορεί να απελευθερωθεί από την επιφάνεια.

- Η προσρόφηση συμβαίνει σε επίπεδες και ομογενείς επιφάνειες με συγκεκριμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης, και κάθε θέση μπορεί να κρατήσει μόνο ένα μόριο.
- Η προσρόφηση μπορεί να είναι φυσική ή χημική, αλλά πάντα αρκετά ισχυρή ώστε να μην υπάρχει πλευρική μετατόπιση των μορίων στην επιφάνεια (ονομάζεται "εντοπισμένη" προσρόφηση).
- Οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ανεξάρτητες ως προς την ενέργειά τους και την χημική τους φύση, ανεξαρτήτως της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας, επιτρέποντας στα ποσά των προσροφημένων μορίων να μην επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο.

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

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (9)$$

Όπου:

k_L ($L \cdot mg^{-1}$): σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης και

q_m ($mg \cdot g^{-1}$): η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεή φάση ανά μονάδα μάζας του στερεού, κατά τη συμπλήρωση ενός μονομοριακού στρώματος.

Οι σταθερές k_L και q_m υπολογίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή αντίστοιχα, της γραφικής παράστασης της γραμμικής μορφής:

$$\frac{C_e}{q_t} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{ή} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

Στο μοντέλο Langmuir, η μάζα της ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητή αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης στην

υδατική φάση, όταν η επιφανειακή κάλυψη είναι χαμηλή, και φτάνει σε μια συγκεκριμένη τιμή όταν κορεστούν οι θέσεις προσέγγισης. Ωστόσο, οι παραδοχές πάνω στις οποίες βασίζεται αυτή η εξίσωση σπάνια ισχύουν για τα περισσότερα υγρό-στερεά συστήματα προσρόφησης. Η απόκλιση από αυτές τις παραδοχές περιορίζει τη χρήση των σταθερών k_L και q_m για τον υπολογισμό της τελικής επιφάνειας και της ενέργειας προσρόφησης. Ωστόσο, αυτές οι αποκλίσεις δεν ακυρώνουν την αξία της εξίσωσης, καθώς τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποιοτική σύγκριση μεταξύ διαφορετικών συστημάτων προσρόφησης ή διαφορετικών συνθηκών στο ίδιο σύστημα (Langmuir, 1918) (Γεωργαντάς, 2006); (Βαγή, 2007); (Δρίλλια, 2005)..

Η παράμετρος R_L αποτελεί μια αδιάστατη σταθερά που ονομάζεται και παράγοντας διαχωρισμού και ορίζεται ως:

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_o} \quad (11)$$

Όπου: C_o : η αρχική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί.

Ο υπολογισμός της είναι σημαντικός καθώς αποδίδει τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμου Langmuir (Anirudhan, 2008) και πιο συγκεκριμένα η R_L καταδεικνύει τον τύπο της ισόθερμου, ο οποίος μπορεί να είναι μη αναστρέψιμος ($R_L=0$), ευνοϊκός ($0 < R_L < 1$), γραμμικός ($R_L=1$) ή μη ευνοϊκός ($R_L > 1$) (Meroufel, 2013).

Μοντέλο ισόθερμων προσρόφησης Freundlich

Η εξίσωση προσρόφησης Freundlich είναι η πιο διαδεδομένη εξίσωση που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα. Αυτή η εξίσωση προήλθε από εμπειρική συσχέτιση διάφορων πειραματικών δεδομένων. Η εξίσωση Freundlich περιγράφει την ισορροπία σε ετερογενείς επιφάνειες και, αντίθετα με την εξίσωση Langmuir, δεν υποθέτει τη δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση. Μαθηματικά εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

Τζάθας Κ. 'Εξαγωγή φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων'

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Όπου:

K_F ($\text{mg}^{(1-n/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$): σταθερά που σχετίζεται με την ικανότητα της ρόφησης και

n : σταθερά (αδιάστατο μέγεθος) που σχετίζεται με την ένταση της ρόφησης.

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich είναι:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (13)$$

Η σταθερά K_F υπολογίζονται από την τεταγμένη του σημείου τομής με τον κατακόρυφο άξονα και η σταθερά n από την κλίση.

4 Εξαγωγή Υπολειμματικού Ελαιολάδου Από Απόβλητο Διφασικού Ελαιοτριβείου

4.1 Σκοπός

Σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων προτείνεται μια εναλλακτική μέθοδος εξαγωγής του υπολειμματικού ελαιολάδου από το απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου. Υπολογίζεται ότι περίπου ένα 3% με 10% του αποβλήτου είναι ελαιόλαδο, το οποίο κατά τη συνήθη πρακτική ανακτάται σε ένα βαθμό μέσω φυγοκέντρησης του αποβλήτου στα ελαιουργεία. Με βάση την προτεινόμενη μέθοδο πραγματοποιείται προσθήκη πυκνού θειικού οξέος και επταένυδρου θειικού σιδήρου σε υψηλή θερμοκρασία υπό διαρκή ανάδευση. Ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα που προσφέρει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ότι, εκτός από την παραλαβή του υπολειμματικού ελαιολάδου, επιτυγχάνεται και η ταυτόχρονη αποτοξικοποίηση του αποβλήτου καθώς σημειώνεται μείωση του COD αλλά και του φαινολικού περιεχομένου του. Τόσο το λάδι όσο και τα φαινολικά συστατικά παρεμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό την περαιτέρω επεξεργασία του αποβλήτου, κυρίως από μικροοργανισμούς. Έτσι, μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, το απόβλητο καθίσταται πιο εύκολα διαχειρίσιμο.

4.2 Υλικά και Μέθοδοι

4.2.1 Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός

Σε ολοένα αυξανόμενο αριθμό μελετών, εφαρμόζεται η τεχνική του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη βελτιστοποίηση των διεργασιών και των πειραματικών διαδικασιών. Τα οφέλη της τεχνικής είναι πολλαπλά καθώς προσφέρει μεγάλη ακρίβεια μειώνοντας ταυτόχρονα τον χρόνο της πειραματικής έρευνας. Επιπροσθέτως, η εφαρμογή του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων παρέχει πλήθος πληροφοριών, ειδικά για διεργασίες που η απόδοσή τους εξαρτάται από μεγάλο αριθμό παραγόντων. Παράλληλα ο στατιστικός σχεδιασμός των πειραμάτων, εκτός του ότι παρέχει μια πλήρη εικόνα

για τις συνθήκες και τους παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας, δίνει και τη δυνατότητα να υπολογίζονται ποσοτικά οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων αυτών. Τέλος, δίνονται σαφείς ενδείξεις για την κατεύθυνση που χρειάζεται να ακολουθήσει ο ερευνητής ώστε να προσεγγιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια και σε λιγότερο χρόνο το βέλτιστο σημείο βελτιστοποιώντας έτσι τη διεργασία.

Η ιδέα πάνω στην οποία βασίζεται ο σχεδιασμός πειραμάτων είναι η δυνατότητα αντικατάστασης φαινομένων με μαθηματικά μοντέλα, επιτρέποντας τη μελέτη και διερεύνηση του μοντέλου αντί για το ίδιο το φαινόμενο, καθιστώντας ευκολότερη την εξαγωγή συμπερασμάτων. Παρόλα αυτά, ένα φαινόμενο δεν είναι δυνατό να ταυτιστεί απόλυτα με το μαθηματικό μοντέλο που το περιγράφει, καθώς το μοντέλο αποτελεί απλοποίηση της πραγματικής κατάστασης. Η επιτυχία της μεθόδου εδράζεται στην επιλογή του κατάλληλου μοντέλου με τον κατάλληλο τρόπο, ώστε να επιτευχθεί μια όσο το δυνατόν πιο ικανοποιητική προσέγγιση της πραγματικής κατάστασης (Τσίμας, 2012).

Οι παράμετροι που μεταβάλλονται ελεγχόμενα για να εξεταστεί η επίδρασή τους σε μια διεργασία ή μέθοδο αποκαλούνται παράγοντες (ή μεταβλητές εισόδου). Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτοί οι παράγοντες είναι γνωστοί, ενώ σε άλλες περιπτώσεις δεν είναι. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να καθοριστούν οι παράγοντες που θα μελετηθούν καθώς και τα όρια της πειραματικής περιοχής για κάθε παράγοντα. Τα όρια αυτά ονομάζονται επίπεδα του σχεδιασμού και συνήθως, η μελέτη του κάθε παράγοντα γίνεται σε δύο επίπεδα, ένα υψηλό (+) και ένα χαμηλό (-).

Η εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού αποσκοπεί γενικώς στο να μελετηθεί η επίδραση κάθε παράγοντα στην απόδοση μιας διεργασίας ή μεθόδου και να αναλυθεί η συσχέτιση ανάμεσα στην απόκριση και τους παράγοντες, χρησιμοποιώντας τον ελάχιστο δυνατό αριθμό πειραμάτων. Έτσι, γνωρίζοντας τον τρόπο με τον οποίο ο κάθε παράγοντας επηρεάζει την απόκριση, ο ερευνητής μπορεί να βελτιστοποιήσει τη διεργασία. Το μαθηματικό μοντέλο που συνδέει την απόκριση με τους παράγοντες που εξετάζονται ονομάζεται συνάρτηση απόκρισης

ή επιφάνεια απόκρισης, ειδικά όταν ο αριθμός των επιπέδων για κάθε παράγοντα είναι περισσότερος από δύο (Massart, 1998).

Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός (Full Factorial Design): ονομάζεται ο σχεδιασμός πειραμάτων που στοχεύει στον εντοπισμό των σημαντικών παραγόντων, οι οποίοι επηρεάζουν μία διεργασία ή μέθοδο και καθορίζουν την απόδοσή της (Massart, 1998). Οι σχεδιασμοί αυτοί προβλέπουν συγκεκριμένο αριθμό επιπέδων για κάθε παράγοντα που εξετάζεται και γενικά η αύξηση του αριθμού των παραγόντων, προκαλεί αύξηση στον αριθμό των πειραμάτων που απαιτούνται για τη μελέτη τους. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο πειραματιστής μπορεί να υποθέσει, με αμελητέο σφάλμα, ότι ορισμένες υψηλής τάξης αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες. Αυτό απλοποιεί σημαντικά το πείραμα καθώς μπορούμε να μελετήσουμε τις κύριες επιδράσεις και τις χαμηλής τάξης αλληλεπιδράσεις εκτελώντας μόνο ένα μικρό μέρος του πλήρους παραγοντικού σχεδιασμού. Αυτοί οι σχεδιασμοί ονομάζονται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί (Fractional Factorial Designs) και εφαρμόζονται πολύ συχνά για την βελτιστοποίηση βασικών διεργασιών και την αντιμετώπιση πληθώρας ερευνητικών προβλημάτων (Υψηλάντης, 2012).

Οι παραγοντικοί σχεδιασμοί παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα και είναι περισσότερο αποδοτικοί απ' ό,τι τα πειράματα ενός παράγοντα. Άλλο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι με την εφαρμογή τους αποφεύγονται παραπλανητικά συμπεράσματα από πειραματικά αποτελέσματα στην περίπτωση που υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφόρων παραγόντων. Τέλος, επιτρέπουν την εκτίμηση των επιδράσεων που έχει ένας παράγοντας στην απόδοση της διεργασίας, παρέχοντας συμπεράσματα τα οποία είναι έγκυρα πάνω σε ένα εύρος πειραματικών συνθηκών (Βαλαβανιώτη, 2008).

4.2.2 Βελτιστοποίηση

Η μαθηματική μέθοδος που επιτρέπει την εύρεση των βέλτιστων τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών (αποκρίσεων), που αποτελούν χαρακτηριστικά ποιότητας του προϊόντος, ονομάζεται βελτιστοποίηση (Turkoglu, 1992). Ολοένα

και περισσότερο χρησιμοποιούνται κατάλληλες μαθηματικές διαδικασίες για την επιλογή των τιμών των παραμέτρων (ανεξάρτητες μεταβλητές), που εξασφαλίζουν την παραγωγή προϊόντων με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (McGurk, 1999); (Sharma, 2018); (Venkatakrishnan, 2019). Η επικρατέστερη διαδικασία, που χρησιμοποιείται στη βελτιστοποίηση διεργασιών, είναι ο στατιστικός σχεδιασμός των πειραμάτων (Jing, et al., 2016). Γίνεται καθορισμός των παραγόντων, που στατιστικά επιδρούν σημαντικά, ενώ αναπτύσσονται εμπειρικά πρότυπα πρώτου ή δεύτερου βαθμού με τη χρήση εργαλείων όπως οι επιφάνειες απόκρισης (Response surface methods – RSM). Συνήθως ένα πολυώνυμο δεύτερου βαθμού χρησιμοποιείται για την περιγραφή αυτής της συνάρτησης (Mantzaras, 2017). Η παραγωγή και απεικόνιση της επιφάνειας απόκρισης αποσκοπεί στην εύρεση της συντομότερης διαδρομής που οδηγεί στο βέλτιστο σημείο ή στην περιοχή που είναι το βέλτιστο. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η βελτιστοποίηση πολλαπλών αποκρίσεων, αντί της τρισδιάστατης επιφάνειας προτιμάται η κατασκευή των ισούψων καμπυλών (contour plots). Προβάλλεται η μια καμπύλη πάνω στην άλλη και έτσι καθορίζεται η περιοχή όπου τα βέλτιστα της κάθε απόκρισης αλληλεπικαλύπτονται (Cuppta, 2001).

Η προσαρμογή πολυωνύμων δεύτερης τάξης και η κατασκευή επιφανειών απόκρισης είναι δυνατή όταν εφαρμόζονται τρία είδη σχεδιασμού:

- Ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (Central Composite Design).
- Ο σχεδιασμός του Box-Benken.
- Ο σχεδιασμός Doehlert.

Οι σχεδιασμοί αυτοί βρίσκουν εφαρμογή στην περίπτωση που μελετώνται παράγοντες ποσοτικού χαρακτήρα. Εάν υπάρχει και ποιοτικός παράγοντας τότε συνήθως ο σχεδιασμός των ποσοτικών παραγόντων επαναλαμβάνεται για κάθε επίπεδο του ποιοτικού παράγοντα.

4.2.3 Κεντρικός Σύνθετος Σχεδιασμός (CCD)

Οι πλήρεις παραγοντικοί ή κλασματικοί σχεδιασμοί χρησιμοποιούνται για να γίνει ποιοτική επιλογή των κύριων παραγόντων που επηρεάζουν την εξεταζόμενη

διεργασία με μεγαλύτερη ένταση. Αφού επιλεγούν οι παράγοντες, οι οποίοι κρίνονται στατιστικά σημαντικοί, ακολουθεί μια λεπτομερής μελέτη για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων αυτών αλλά και του τρόπου συσχετισμού τους με τις μεταβλητές απόκρισης. Για να επιτευχθεί αυτό, η μελέτη των παραγόντων πρέπει να γίνει σε περισσότερα από δύο και τουλάχιστον τρία επίπεδα και προϋποθέτει την εκτέλεση 3^k πειραμάτων, όπου k είναι ο αριθμός των παραγόντων. Έτσι, η αύξηση του αριθμού των παραγόντων (μεταβλητών εισόδου), αυξάνει εκθετικά τον συνολικό αριθμό των πειραμάτων που απαιτούνται από το μοντέλο. Για να περιοριστεί αυτό το φαινόμενο και να απλοποιηθεί η πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι "central composite designs" (CCD), οι οποίοι είναι αντίστοιχοι κλασματικών παραγοντικών σχεδιασμών τριών επιπέδων. Αυτοί οι σχεδιασμοί επιτρέπουν τη δημιουργία επιφανειών απόκρισης, καθώς και την εντοπισμό της περιοχής με την μεγαλύτερη απόδοση στη διεργασία (Massart, 1998).

4.2.4 Πρώτες Ύλες - Αντιδραστήρια

Απόβλητο Διφασικού Ελαιοτριβείου

Για την πειραματική διαδικασία της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκε απόβλητο το οποίο παραχωρήθηκε από ένα διφασικό ελαιοτριβείο που βρίσκεται στο νησί της Θάσου. Συγκεκριμένα, μεταφέρθηκαν περίπου 300 kg αποβλήτου στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας και αποθηκεύτηκε σε δοχεία, τα οποία τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη σε θερμοκρασία -30°C , προκειμένου να διατηρηθούν αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά του.

Χημικά αντιδραστήρια

Για την διεργασία της όξινης υδρόλυσης του αποβλήτου χρησιμοποιήθηκε πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4 , 95-97%) και επταένυδρος δισθενής θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Για τον υπολογισμό του COD χρησιμοποιήθηκε διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) ως διάλυμα χώνευσης, δείκτης φεροΐνης και αντιδραστήριο FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) ως τιτλοδότης. Για τον υπολογισμό του περιεχομένου σε φαινολικά χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και γαλλικό οξύ ($C_7H_6O_5$). Για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των λιπαρών οξέων του ελαίου σε αέριο χρωματογράφο (GC) χρησιμοποιήθηκαν μεθιξείδιο του Νατρίου (CH_3ONa), μεθανόλη (CH_3OH) και αέριο ήλιο (He). Τέλος, για την εύρεση της κινητικής της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο ($NaCl$) και εξάνιο ($CH_3(CH_2)_4CH_3$).

4.2.5 Αναλύσεις

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν τη σειρά των πειραμάτων:

4.2.5.1 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ελαίου

Σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 659: 2009 πραγματοποιείται εκχύλιση του ελαίου με διαλύτη το εξάνιο (C_6H_{14}), χρησιμοποιώντας έναν εκχυλιστήρα τύπου Soxhlet (PN-EN ISO 659:1999). Το απόβλητο αρχικά ξηραίνεται, αλέθεται και 10 g του αλεσμένου αποβλήτου προστίθενται μέσα στο ειδικό φυσίγγιο εκχύλισης που τοποθετείται εντός της συσκευής Soxhlet. Περίπου 250 mL εξανίου προστίθενται στη θερμαινόμενη φιάλη και η διαδικασία εκχύλισης διαρκεί 4 h ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης παραλαβή του ελαίου. Στη συνέχεια, το μίγμα εξανίου-ελαίου τοποθετείται σε εξατμιστήρα στους $55\text{ }^{\circ}C$, υπό συνθήκες κενού, για τον διαχωρισμό του ελαίου από τον οργανικό διαλύτη και την παραλαβή αυτού. Το εκχυλισμένο έλαιο ζυγίζεται και εκφράζεται ως % w/w (γραμμάρια ελαίου ανά γραμμάριο ξηρού αποβλήτου).

4.2.5.2 Ανάλυση Υγρής Χρωματογραφίας (HPLC)

Τα δείγματα που προκύπτουν οδηγούνται, για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων που εξετάζονται, στην συσκευή υγρής χρωματογραφίας (HPLC) Agilent 1290 Infinity II LC system, εξοπλισμένη με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD), Agilent και με μία στήλη Agilent C18 Proshell 120 (4 μm, 4.6×100 mm). Η ροή ρυθμίστηκε στο 1 ml/min και η κινητή φάση αποτελείται από:

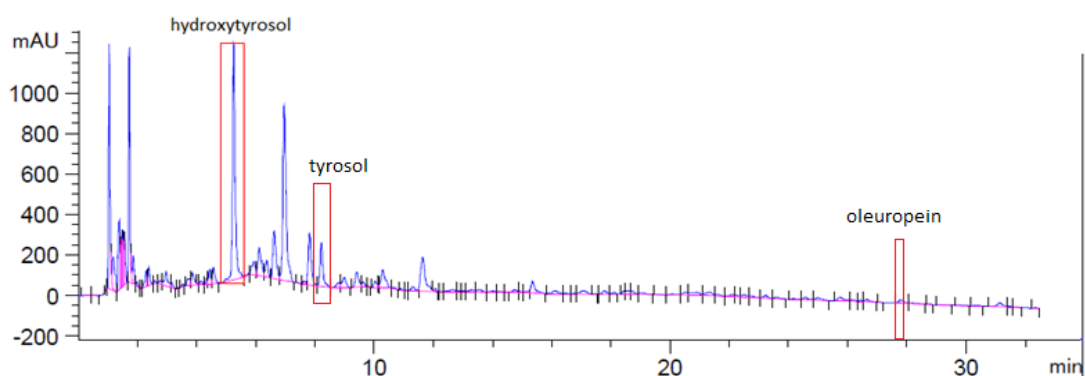
Διαλύτης Α: Νερό υψηλής καθαρότητας H(PLC grade) με 0.2% οξικό οξύ

Διαλύτης Β: Ακετονιτρίλιο υψηλής καθαρότητας (HPLC grade)

Η διαδικασία ανάλυσης είναι: 2% Διαλύτης Β (και 98% Α) από 0 min μέχρι το 30% του διαλύτη Β στα 40 min, σταθερό έως τα 45 min και μείωση στο 2% Β από τα 45 min έως τα 50 min. Ο όγκος δείγματος ρυθμίστηκε στα 20 μL και καταγράφηκαν τα σήματα σε μια περιοχή από 210 nm έως 360 nm. Τα πρότυπα διαλύματα των μεμονωμένων ενώσεων παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη και παρασκευάστηκε και ένα πρότυπο μίγμα Ελευρωπαΐνης, Υδροξυτυροσόλης και Τυροσόλης στα 1000 μg/mL μεθανόλης. Με τη χρήση αυτού του μίγματος, έγινε μια γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης σε μεθανόλη : νερό (αναλογία 1:1) με συγκέντρωση που κυμαίνεται από τα 125 μg/mL έως τα 1000 μg/mL. Τα πρότυπα αποθηκεύτηκαν στους -20 °C και το μήκος κύματος ποσοτικού προσδιορισμού, ο χρόνος έκλουσης και το εύρος βαθμονόμησης για την Υδροξυτυροσόλη, την Τυροσόλη και την Ελευρωπαΐνη παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 Πίνακας 6 και ένα τυπικό χρωματογράφημα δίνεται στο Σχήμα 15 (Lamprou, 2020).

Πίνακας 6 Μετρήσεις HPLC-DAD

Συστατικό	Χρόνος Έκλουσης R _T (min)	Μήκος Κύματος Ποσοτικού Προσδιορισμού (nm)	Εύρος Βαθμονόμησης (mg/L)
Υδροξυτυροσόλη	5,2	214	0,125, 0,25, 0,5, 1
Τυροσόλη	7,9	214	0,125, 0,25, 0,5, 1
Ελευρωπαΐνη	28,4	280	0,125, 0,25, 0,5, 1



Σχήμα 15 Γράφημα απορρόφησης φαινολικών συστατικών στη HPLC-DAD

4.2.5.3 Προσδιορισμός Ολικού Φαινολικού Περιεχομένου (TPC)

Για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου (Total Phenolic Content - TPC) απαιτείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων στο διάλυμα με μία παραλλαγή της μεθόδου Folin-Ciocalteu (O.Folin, 1927). Σε δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούνται 0,1 mL δείγματος, 9,9 mL απιονισμένου νερού και 2 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu 10% v/v σε νερό. Ακολουθεί ανάδευση, σε συσκευή Vortex, για περίπου 3 min και προσθήκη 2 mL υδατικού διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 20% w/v) για να ρυθμιστεί το pH περίπου στο 10. Τα δείγματα, μετά την προσθήκη του ανθρακικού νατρίου, αναδεύονται έντονα για ακόμα 3 min και τοποθετούνται σε φούρνο στους 40°C για 30 min. Στη συνέχεια τα δείγματα αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τοποθετούνται σε φωτόμετρο διπλής δέσμης τύπου HITACHI U-2000, όπου φωτομετρούνται στα 765nm.

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς προετοιμάζονται διαλύματα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 0 g/L (τυφλό), 0,125 g/L, 0,25 g/L, 0,5 g/L και 1 g/L και ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω ως προς την μέτρηση του φαινολικού περιεχομένου.

Η τιμή της απορρόφησης προκύπτει από την διαφορά απορρόφησης του προς μέτρηση δείγματος σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα και η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων υπολογίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου, η οποία προκύπτει από την φωτομέτρηση των διαλυμάτων γαλλικού

οξέος. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων εκφράζεται σε ισοδύναμα g γαλλικού οξέος ανά λίτρο (gGAE/L) ή gGAE/kg ξηρής μάζας αποβλήτου. Για να υπολογιστεί το ολικό φαινολικό περιεχόμενο γίνεται χρήση της εξίσωσης:

$$\text{TPC} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg ξηρής μάζας}} \right) = \frac{(78+V)*\text{ABS}}{22} \quad (14)$$

Όπου V: ο όγκος του νερού που προστίθεται κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

ABS: η απορρόφηση του δείγματος στο φωτόμετρο διπλής δέσμης στα 765 nm.

Το 78 είναι το ποσοστό της υγρασίας του αποβλήτου και το 22 το ποσοστό ξηρής μάζας και οι τιμές αυτές αναφέρονται αποκλειστικά σε πειραματική διαδικασία με χρήση 100g αποβλήτου, σε κάθε άλλη περίπτωση απαιτούνται αναγωγές.

4.2.5.4 Μέθοδος Προσδιορισμού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι μια μετρήσιμη ποσότητα που δεν εξαρτάται από την ικανότητα βιοαποικοδόμησης των μικροοργανισμών και δεν προϋποθέτει τη γνώση της χημικής σύστασης και δομής των μορίων που υπάρχουν σε ένα απόβλητο, καθώς χρησιμοποιείται ένα ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο που οξειδώνει ποσοτικά στο σύνολό της την οργανική ύλη. Η μέθοδος μέτρησης του COD έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας σε σχέση με τη μέθοδο μέτρησης του BOD (Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο), καθώς απαιτεί μόνο λίγες ώρες για την ολοκλήρωση της ανάλυσης.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης του COD αναφέρεται στη συνολική απαίτηση του αποβλήτου σε οξυγόνο χωρίς όμως να μπορεί να γίνει διάκριση ανάμεσα στις μη βιοαποικοδομήσιμες και τις βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις που περιέχονται στο απόβλητο. Επίσης, η μέτρηση του COD δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ταχύτητα οξείδωσης των οργανικών ενώσεων. Η τιμή του COD είναι πάντα μεγαλύτερη από την τιμή του BOD και μόνο σε περιπτώσεις όπου όλες οι ενώσεις

του αποβλήτου είναι βιοαποικοδομήσιμες, το COD αντιπροσωπεύει την τελική απαίτηση οξυγόνου του αποβλήτου και έχει ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή από το BOD.

Η μέθοδος ακολουθεί δύο στάδια: την διαδικασία οξείδωσης της οργανικής ύλης και την μέτρηση του COD.

Οξείδωση της οργανικής ύλης

Για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στο δείγμα χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο, το οποίο είναι ισχυρά οξειδωτικό. Τα οξειδώσιμα οργανικά συστατικά του δείγματος αντιδρούν, ανάγοντας το διχρωμικό ιόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) σε χρωμικό (Cr^{3+}) παρουσία θειικού οξέος.

Προσδιορισμός COD

Προσδιορίζεται φασματομετρικά η ποσότητα των ιόντων Cr^{6+} που απομένουν στο διάλυμα μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης. Γνωρίζοντας την αρχική απορρόφηση του τυφλού δείγματος υπολογίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης το COD που αντιστοιχεί στο δείγμα σε mg/L. Η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως σε δείγματα που το αναμενόμενο COD δεν είναι πολύ υψηλό (0-150 mg/L), για απόβλητο με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις COD απαιτείται αραίωση του ώστε να βρεθεί στον εύρος ασφαλούς μέτρησης της φασματομετρικής μεθόδου προσδιορισμού (Γκότση, 2004).

Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού COD

Για τον προσδιορισμό του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) των δειγμάτων που προέρχονται από το απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου που εξετάζεται, πραγματοποιείται αραίωση των δειγμάτων με νερό σε αναλογία 1:100.

Αρχικά παρασκευάζεται το τυφλό δείγμα τοποθετώντας 2 mL απιονισμένο νερό σε ειδικά γυάλινα φιαλίδια (MN NANOCOLOR[®] Tube Test COD 1500). Στην συνέχεια τοποθετούνται σε φιαλίδια 0,02 mL του προς μέτρηση δείγματος και 1,98 mL απιονισμένο νερό και σε όλα τα δείγματα προστίθενται 2,8 mL διαλύματος θειικού οξέος H_2SO_4 και 1,2 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που λειτουργεί σαν οξειδωτικό στο όξινο περιβάλλον που προκύπτει από την παρουσία του θειικού οξέος.

Τα φιαλίδια τοποθετούνται σε χωνευτήρα (COD Reactor HACH, Model 45600) και αφήνονται για 2 ώρες στους 150 °C ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Μετά το πέρας των 2 ωρών αφήνονται να ψυχθούν στο σκοτάδι μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, αφού καθαριστούν εξωτερικά πολύ καλά από τυχόν ακαθαρσίες, φωτομετρούνται με την χρήση φασματόμετρου Portable Datalogging Spectrophotometer της HACH, DR/2010 και καταγράφονται οι τιμές της απορρόφησης. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι η εξίσωση που μας δίνει την τιμή του COD για το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία είναι η:

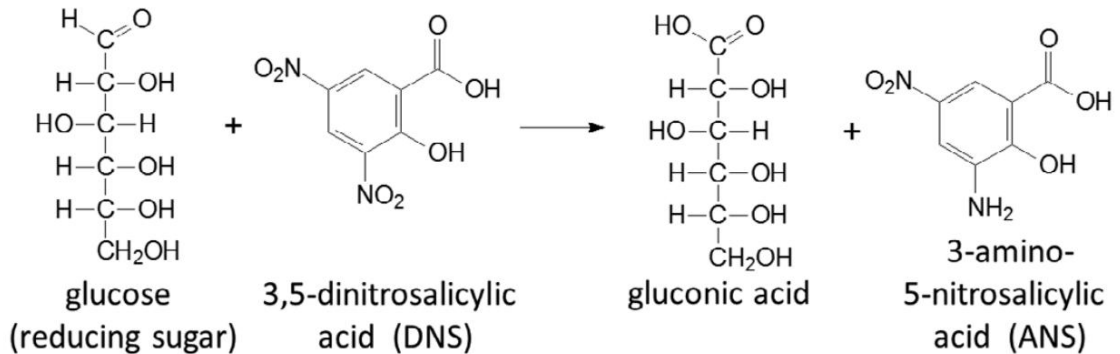
$$\text{COD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 100 \cdot (2260.7 * \text{ABS} - 5.5378)$$

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο προσδιορίζεται, σε mg/L (mg του καταναλισκόμενου οξυγόνου ανά λίτρο δείγματος), ενώ ο συντελεστής (x100) στην εξίσωση διορθώνει το σφάλμα της αρχικής αραίωσης των δειγμάτων.

4.2.5.5 Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων (DNS)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης αναγωγικών σακχάρων γίνεται με τη μέθοδο 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) η οποία αναπτύχθηκε από τον Sumner (Sumner, 1925) και τροποποιήθηκε μεταγενέστερα από τον Miller (Miller, 1959). Αποτελεί μια χρωματομετρική τεχνική που βασίζεται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ του 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος και των αναγωγικών σακχάρων που περιέχονται στο δείγμα. Τα αναγωγικά σάκχαρα έχουν την ικανότητα αναγωγής λόγω της παρουσίας του καρβονυλίου, το οποίο μπορεί να οξειδωθεί σε καρβοξυλομάδα με ένα ήπιο οξειδωτικό παράγοντα. Το DNS, που είναι αρχικά κίτρινο, μετατρέπεται σταδιακά σε 3-αμινο-5-νιτροσαλικυλικό οξύ, το οποίο έχει κόκκινο-καφέ χρώμα. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον (Garriga, 2017) και ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των σακχάρων. Η μεταβολή του χρώματος μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με φωτομέτρηση στα 540 nm και να μετρηθούν τα αναγωγικά σάκχαρα του διαλύματος.

Η χημική αντίδραση των αναγωγικών σακχάρων με το DNS παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 4 Χημική αντίδραση αναγωγικών σακχάρων με το DNS (Garriga, 2017)

Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 0,5 mL δείγματος και 0,5 mL DNS και ανακινούνται έντονα (vortex) για 1min. Στη συνέχεια, οι σωλήνες τοποθετούνται σε νερό που βράζει για 5 min και τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι απαραίτητη λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απορρόφηση του χρωματισμένου προϊόντος της αντίδρασης (Miller, 1959). Τέλος, ακολουθεί η προσθήκη 4 mL απιονισμένου νερού, ανακίνηση για 1min και φωτομέτρηση στα 540 nm. Η βαθμονόμησης της μεθόδου γίνεται με την εξίσωση 15 στην οποία εισάγονται οι απορροφήσεις (Abs) που καταγράφονται στο φωτόμετρο και τα αποτελέσματα της μέτρησης δίνονται σε γραμμάρια γλυκόζης ανά λίτρο (gglucose/L).

$$C^{gglucose}/L = 1.1909 \cdot (ABS) + 0.0092 \quad (15)$$

4.2.6 Όξινη Υδρόλυση

Αρχικά πραγματοποιείται μία σειρά αναλύσεων του αποβλήτου με σκοπό τον χαρακτηρισμό του. Προσδιορίζεται το pH, το COD, η περιεκτικότητα σε λάδι, η συγκέντρωση σακχάρων και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC). Στη συνέχεια, το απόβλητο υποβάλλεται σε οξίνιση, με την προσθήκη θειικού οξέος

και επταένυδρου δισθενή θειικού σιδήρου, με ταυτόχρονη ανάδευση και θέρμανση σε κατάλληλη θερμοκρασία. Η επιλογή του θειικού οξέος έγινε προκειμένου να μειωθεί το pH και να σπάσουν οι δεσμοί που συγκρατούν το έλαιο και τις φαινολικές ενώσεις στα σωματίδια κυτταρίνης και λιγνίνης, ενώ η προσθήκη του άλατος αυξάνει την ιοντική ισχύ και ευνοεί την διάσπαση των παραπάνω δεσμών. Για να εξεταστεί η επίδραση του κάθε παράγοντα στην εξαγωγή του υπολειμματικού λαδιού, τα πειράματα εκτελούνται βάσει παραγοντικού σχεδιασμού.

Μετά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών, επαναλαμβάνεται η ίδια πειραματική τεχνική σε αυτές τις συνθήκες, προκειμένου να επικυρωθεί το στατιστικό μοντέλο. Παράλληλα πραγματοποιείται μελέτη της κινητικής της διεργασίας εξαγωγής υπολειμματικού λαδιού. Τέλος, μελετώνται τα χαρακτηριστικά του υπολειμματικού λαδιού και γίνεται σύγκρισή τους σε σχέση με το παρθένο ελαιόλαδο.

4.2.7 Πειραματική Διαδικασία

Για την εξαγωγή του υπολειμματικού ελαιολάδου από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου σε γενικές γραμμές η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Σε κωνική φιάλη τοποθετούνται 250 g αποβλήτου και ακολουθεί διάλυση με την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας απιονισμένου νερού. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα και γίνεται προσθήκη θειικού οξέος και διαλύματος επταένυδρου θειικού σιδήρου σε κατάλληλες ποσότητες. Η ανάδευση συνεχίζεται για 1h κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται δείγματα με ταυτόχρονη καταγραφή του pH ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Έπειτα, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης



Εικόνα 5 Απόβλητο ελαιοτριβείου μετά την αραίωση

φυγοκεντρείται στις 4000 rpm για 10 λεπτά και μεταφέρεται σε διαχωριστικές

χοάνες για 24h όπου και σχηματίζεται η κατώτερη φάση με τα στερεά, η ενδιάμεση υδατική φάση με τις φαινολικές ενώσεις και η ανώτερη φάση με το λάδι. Μετά το διαχωρισμό τους, το έλαιο συλλέγεται, ζυγίζεται και αποθηκεύεται στους 4°C.

Κεντρικός Σύνθετος Σχεδιασμός

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας αποτελούσε ο προσδιορισμός της επίδρασης κάποιων από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας στην απόδοση παραλαβής πρωτίστως του υπολειμματικού ελαιολάδου και δευτερευόντως των φαινολικών ενώσεων. Από τον συνδυασμό των παραγόντων που επιλέχθηκαν, κατασκευάστηκε ένας 3⁴ κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός για την αξιολόγηση των τεσσάρων παραμέτρων. Τα εύρη τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 7

Πίνακας 7 Εύρη των τεσσάρων παραμέτρων του πειράματος CCD

Επίπεδο	Αναλογία s/l (%w/v)	H₂SO₄ (% v/w)	FeSO₄·7H₂O (% w/w)	Θερμοκρασία (°C)
-2	0.250	0.60%	0.60%	50
-1	0.333	0.80%	0.80%	55
0	0.417	1.00%	1.00%	60
1	0.500	1.20%	1.20%	65
2	0.583	1.40%	1.40%	70

Ο αριθμός των πειραμάτων (N) για τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό βασίστηκε στον αριθμό των παραγόντων σχεδιασμού (k=4) με τέσσερα κέντρα σχεδιασμού όπως ακολουθεί: $N=2^k+2k+4=28$ πειράματα. Στην περίπτωση ενός πλήρους παραγοντικού σχεδιασμού δεύτερης τάξης (Full second order factorial design) με ένα κέντρο σχεδιασμού, ο αριθμός των πειραμάτων θα ήταν: $N=3^k+1=82$ πειράματα. Συνεπώς, η μείωση του αριθμού των πειραμάτων χρησιμοποιώντας

έναν κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό για την κατασκευή ενός μοντέλου δεύτερης τάξης από ένα πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό είναι σημαντική και για αυτό επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος τύπος.

Βάσει των παραπάνω, η σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στις συνθήκες που δίνονται στον Πίνακα 8 με τις τιμές στο πλαίσιο να αντιστοιχούν στο σημείο μηδέν [250 g πρώτης ύλης σε 600 mL νερού και προσθήκη 2.5 mL H₂SO₄ και 2.5 g FeSO₄·7H₂O στους 60 °C].

Πίνακας 8 Σειρά πειραμάτων

α/α	Απιονισμένο νερό (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)	Θερμοκρασία (°C)
1	500	3	3	65
2	500	3	3	55
3	500	3	2	65
4	500	3	2	55
5	500	2	3	65
6	500	2	3	55
7	500	2	2	65
8	500	2	2	55
9	750	3	3	65
10	750	3	3	55
11	750	3	2	65
12	750	3	2	55
13	750	2	3	65
14	750	2	3	55
15	750	2	2	65
16	750	2	2	55
17	600	2.5	2.5	60
18	600	2.5	2.5	60
19	600	2.5	2.5	60
20	600	2.5	2.5	60
21	438	2.5	2.5	60
22	1000	2.5	2.5	60
23	600	3.5	2.5	60

α/α	Απιονισμένο νερό (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)	Θερμοκρασία (°C)
24	600	1.5	2.5	60
25	600	2.5	3.5	60
26	600	2.5	1.5	60
27	600	2.5	2.5	50
28	600	2.5	2.5	70

4.2.8 Κινητικό Μοντέλο Εκχύλισης

Για την μελέτη της κινητικής της διεργασίας εξαγωγής του υπολειμματικού ελαίου από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, η διεργασία όξινης υδρόλυσης πραγματοποιείται στις βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες προέκυψαν από τα πειράματα βελτιστοποίησης.

Έτσι, σε 127g αποβλήτου προστίθενται 508 mL απιονισμένου νερού, 3,5 mL H₂SO₄ και 1,5g FeSO₄. Το διάλυμα αναδεύεται για 2h στους 70°C και παράλληλα λαμβάνονται δείγματα των 15 mL στους χρόνους των 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90 και 120 min. Τα δείγματα φυγοκεντρώνται για 20 min στις 4000rpm, απομακρύνονται τα στερεά και στην υγρή φάση προστίθενται 50 mL εξανίου με διαρκή ανάδευση. Τέλος τα δείγματα οδηγούνται σε διαχωριστικές χράνες όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των φαινολικών συστατικών στην υδατική φάση από το λάδι στην οργανική φάση του εξανίου. Το υπολειμματικό ελαιόλαδο παραλαμβάνεται με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (rotary evaporator) και ζυγίζεται ενώ ταυτόχρονα ανακτάται πλήρως ο οργανικός διαλύτης.

4.3 Αποτελέσματα - Συζήτηση

4.3.1 Χαρακτηρισμός Αποβλήτου

Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του αποβλήτου του διφασικού ελαιοτριβείου πραγματοποιούνται αναλύσεις για την υγρασία, το COD, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, τα σάκχαρα και το υπολειμματικό ελαιόλαδο.

Για τον υπολογισμό του COD και του ολικού φαινολικού περιεχομένου διεξάγονται διαδοχικές εκχυλίσεις του αποβλήτου στο κεντρικό σημείο της πειραματικής διαδικασίας. Η στερεή φάση που προκύπτει από την εκτέλεση του πρώτου πειράματος, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για τη δεύτερη εκχύλιση, στις ίδιες συνθήκες κ.ο.κ. Το άθροισμα των τιμών κάθε εκχύλισης αποτέλεσε το συνολικό COD και ολικό φαινολικό περιεχόμενο, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα του συνόλου των αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9 Χαρακτηρισμός αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου

Παράμετρος	Τιμή
Υγρασία	78 %
Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)	89,2kg/ m ³
Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο (TPC)	52 mg/g ξηρής μάζας
Ολικός Άνθρακας (TOC)	650 mg/g ξηρής μάζας
Σάκχαρα	41 mg/g ξηρής μάζας
Περιεχόμενο σε λάδι (% w/w)	10.2

4.3.2 Αποτελέσματα Εξαγωγής Ελαίου

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική διαδικασία, με την εκτέλεση της σειράς των 28 πειραμάτων του σχεδιασμού έγινε υπολογισμός της ποσότητας

Τζάθας Κ. 'Εξαγωγή φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων'

υπολειμματικού ελαίου που συλλέχθηκε και του ολικού φαινολικού περιεχομένου της υδατικής φάσης. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά ανά g ξηρής ύλης αποβλήτου.

Πίνακας 10 Πειραματικά αποτελέσματα

α/α	Αραίωση	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Θερμοκρασία	Λάδι (mg/g)	TPC (mg/g)
1	1	1	1	1	34.0	35.2
2	1	1	1	-1	32.9	33.8
3	1	1	-1	1	38.5	31.7
4	1	1	-1	-1	36.6	34.9
5	1	-1	1	1	38.6	29.8
6	1	-1	1	-1	29.8	34.0
7	1	-1	-1	1	34.7	33.8
8	1	-1	-1	-1	31.2	32.6
9	-1	1	1	1	25.7	41.2
10	-1	1	1	-1	36.1	37.6
11	-1	1	-1	1	39.4	40.1
12	-1	1	-1	-1	25.2	40.9
13	-1	-1	1	1	36.0	30.4
14	-1	-1	1	-1	35.5	40.1
15	-1	-1	-1	1	33.0	33.6
16	-1	-1	-1	-1	28.9	37.0
17	0	0	0	0	38.8	36.7
18	0	0	0	0	39.2	36.9
19	0	0	0	0	39.6	36.5
20	0	0	0	0	38.4	37.2
21	2	0	0	0	43.7	32.4
22	-2	0	0	0	31.8	48.2
23	0	2	0	0	25.5	36.4
24	0	-2	0	0	36.2	34.5
25	0	0	2	0	38.0	39.6
26	0	0	-2	0	33.2	35.9
27	0	0	0	-2	27.3	36.6
28	0	0	0	2	23.9	36.9

Από τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε ότι η μέγιστη ανάκτηση ελαίου αντιστοιχεί σε 43.7 mg/g στο πείραμα 21, όπου η αναλογία στερεού προς υγρό βρίσκεται στο επίπεδο 2, ενώ η μικρότερη ανάκτηση αντιστοιχεί σε 23.9 mg/g στο πείραμα 28 όπου η θερμοκρασία βρίσκεται στο επίπεδο -2. Στο επίπεδο μηδέν (κέντρο του σχεδιασμού) παρουσιάζονται επίσης υψηλές ανακτήσεις ελαίου (>38 mg/g).

Αναφορικά με το COD εμφανίζονται σχετικά μικρές διαφοροποιήσεις, με τη τιμή του να κυμαίνεται γύρω στο 30 kg/m³ σε όλα τα πειράματα, παρουσιάζοντας μία μείωση κατά 66%. Τέλος, υψηλές τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου παρουσιάζονται σε υψηλές αραιώσεις, με την υψηλότερη τιμή να αντιστοιχεί σε 48.2 mg/g στο πείραμα 22 όπου η αναλογία στερεού/υγρού είναι στο επίπεδο -2.

4.3.3 Προσομοίωση Στατιστικού Μοντέλου

Όπως αναφέρθηκε, για την βελτιστοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός. Τέσσερις παράγοντες, η αναλογία στερεού αποβλήτου με το νερό, η ποσότητα θειικού οξέος, η ποσότητα επταένυδρου θειικού σιδήρου και η θερμοκρασία αξιολογήθηκαν με τη χρήση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού. Με τη χρήση αυτού του τύπου σχεδιασμού λαμβάνονται αξιόπιστες πληροφορίες για την επίδραση των τεσσάρων παραγόντων στη εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου. Επιπρόσθετα με την εφαρμογή της πολλαπλής ανάλυσης παλινδρόμησης στα αποτελέσματα των πειραμάτων του σχεδιασμού είναι δυνατή η εξαγωγή πολυωνύμων δευτέρου βαθμού που περιγράφουν την επίδραση των παραγόντων στην εκχύλιση ελαίου (εξαρτημένος παράγοντας). Μέσα από τον πειραματικό χώρο που περιγράφεται με τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό θα επιλεγεί ο συνδυασμός εκείνος των παραγόντων που οδηγεί στις βέλτιστες συνθήκες.

Η κωδικοποίηση των μεταβλητών που εξετάστηκαν πραγματοποιείται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$x_f = \frac{X_f - X_f^{CP}}{\Delta X_f} \quad (16)$$

Όπου:

f είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή (f = 1, ... ,4), x_f είναι η κωδικοποιημένη τιμή,

X_f είναι η πραγματική τιμή, X_f^{CP} είναι η πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο και

ΔX_f είναι το διάστημα μεταβολής του παράγοντα.

Η πρόβλεψη των πειραματικών αποκρίσεων πραγματοποιείται με την εφαρμογή της εξίσωσης 17:

$$\begin{aligned}
 Y_{ελ} = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_1 \beta_2 x_1 x_2 + \beta_1 \beta_3 x_1 x_3 + \beta_1 \beta_4 x_1 x_4 \\
 & + \beta_2 \beta_3 x_2 x_3 + \beta_2 \beta_4 x_2 x_4 + \beta_3 \beta_4 x_3 x_4 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 x_1 x_2 x_3 + \beta_1 \beta_2 \beta_4 x_1 x_2 x_4 \\
 & + \beta_1 \beta_2 \beta_4 x_1 x_3 x_4 + \beta_2 \beta_3 \beta_4 x_2 x_3 x_4 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 x_1 x_2 x_3 x_4 + \beta_1 \beta_1 x_1^2 \\
 & + \beta_2 \beta_2 x_2^2 + \beta_3 \beta_3 x_3^2 + \beta_4 \beta_4 x_4^2 \quad (17)
 \end{aligned}$$

Όπου $Y_{ελ}$ είναι η προβλεπόμενη απόκριση, δηλαδή το εκχύλισμα υπολειμματικού λαδιού σε mg/g ξηρού αποβλήτου, β_0 η αποτέμνουσα (intercept element), $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$, οι γραμμικοί συντελεστές των τεσσάρων παραμέτρων βελτιστοποίησης, $\beta_1 \beta_2, \beta_1 \beta_3, \beta_1 \beta_4, \beta_2 \beta_3, \beta_2 \beta_4, \beta_3 \beta_4, \beta_1 \beta_2 \beta_4, \beta_1 \beta_3 \beta_4, \beta_2 \beta_3 \beta_4, \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$ οι συντελεστές συσχέτισης και $\beta_1 \beta_1, \beta_2 \beta_2, \beta_3 \beta_3, \beta_4 \beta_4$ οι συντελεστές των τετραγώνων των τεσσάρων παραμέτρων βελτιστοποίησης.

Η επεξεργασία και ο υπολογισμός των παραμέτρων βελτιστοποίησης έγινε με χρήση του προγράμματος Matlab (R2007b) εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση.

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται η ανάλυση διασποράς (ANOVA), από την οποία προκύπτει η σημαντικότητα του δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου με βάση την υψηλή τιμή του λόγου F (3.656) και το μικρό επίπεδο σημαντικότητας ($p < 0.05$) στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής σε σχέση με το καθαρό σφάλμα καθώς και οι υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης του μοντέλου ($R^2 = 0.90$) επιβεβαιώνουν την πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

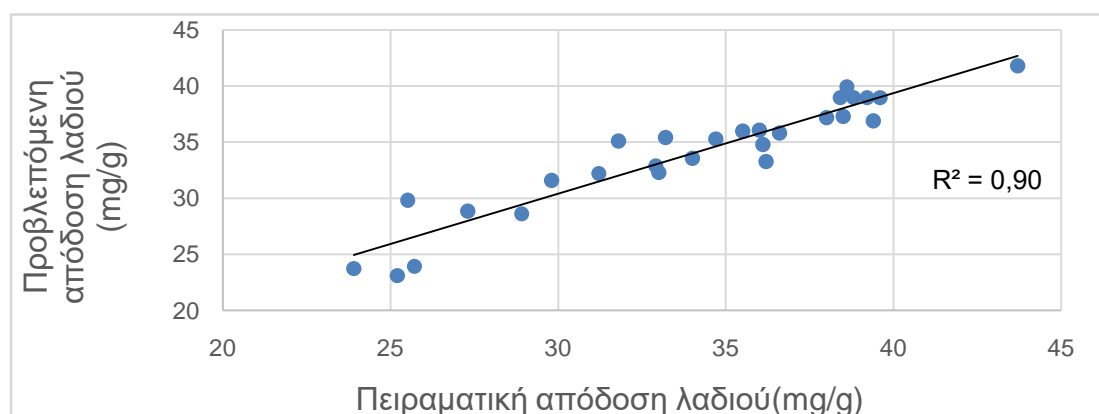
Πίνακας 11 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου

Πηγή	Βαθμοί ελευθερίας	Άθροισμα τετραγώνων	Μέσο άθροισμα τετραγώνων	Τιμή F	P>F
Μοντέλο	19	653.59	34.40	3.656	0.033
Σφάλμα	8	75.27	9.41		
Έλλειψη προσαρμογής	5	74.47	14.89	55.85	0.0037
Καθαρό σφάλμα	3	0.80	0.27		
Σύνολο	8	75.27			

Οι προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 και στο Σχήμα 16.

Πίνακας 12 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού

α/α	Αραίωση	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Θερμοκρασία	Λάδι	Προβλεπόμενη απόδοση	Απόκλιση
1	1	1	1	1	34.0	33.6	0.4
2	1	1	1	-1	32.9	32.8	0.0
3	1	1	-1	1	38.5	37.3	1.2
4	1	1	-1	-1	36.6	35.8	0.7
5	1	-1	1	1	38.6	39.9	-1.3
6	1	-1	1	-1	29.8	31.5	-1.7
7	1	-1	-1	1	34.7	35.3	-0.6
8	1	-1	-1	-1	31.2	32.2	-1.0
9	-1	1	1	1	25.7	23.9	1.7
10	-1	1	1	-1	36.1	34.7	1.3
11	-1	1	-1	1	39.4	36.9	2.4
12	-1	1	-1	-1	25.2	23.1	2.0
13	-1	-1	1	1	36.0	36.0	-0.1
14	-1	-1	1	-1	35.5	35.9	-0.4
15	-1	-1	-1	1	33.0	32.3	0.6
16	-1	-1	-1	-1	28.9	28.6	0.2
17	0	0	0	0	38.8	39.0	-0.2
18	0	0	0	0	39.2	39.0	0.2
19	0	0	0	0	39.6	39.0	0.6
20	0	0	0	0	38.4	39.0	-0.6
21	2	0	0	0	43.7	41.8	1.8
22	-2	0	0	0	31.8	35.0	-3.2
23	0	2	0	0	25.5	29.8	-4.3
24	0	-2	0	0	36.2	33.2	2.9
25	0	0	2	0	38.0	37.1	0.8
26	0	0	-2	0	33.2	35.4	-2.2
27	0	0	0	-2	27.3	28.8	-1.5
28	0	0	0	2	23.9	23.7	0.1



Σχήμα 16 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παλινδρόμησης για τον υπολογισμό των παραμέτρων της εξίσωσης (3) οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης

Παράμετροι	Εκτίμηση	Σταθερό σφάλμα	Αναλογία t	Πιθανότητα $> t $
Διαφορά ύψους	39.0	1.534	25.43	<,0001*
β_1	1.679	0.626	2.68	0.028*
β_2	-0.863	0.626	-1.38	0.206
β_3	0.446	0.626	0.71	0.497
β_4	1.271	0.626	2.03	0.077
$\beta_1 \beta_2$	0.919	0.767	1.20	0.265
$\beta_1 \beta_3$	-0.781	0.769	-1.02	0.338
$\beta_1 \beta_4$	0.431	0.767	0.56	0.589
$\beta_2 \beta_3$	-1.444	0.767	-1.88	0.096
$\beta_2 \beta_4$	-0.631	0.767	-0.82	0.434
$\beta_3 \beta_4$	-1.481	0.767	-1.93	0.089
$\beta_1 \beta_2 \beta_3$	0.106	0.767	0.14	0.893
$\beta_1 \beta_2 \beta_4$	-0.531	0.767	-0.69	0.508
$\beta_1 \beta_3 \beta_4$	2.044	0.767	2.67	0.029
$\beta_2 \beta_3 \beta_4$	-1.694	0.767	-2.21	0.058
$\beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$	0.931	0.767	1.21	0.259
$\beta_1 \beta_1$	-0.137	0.626	-0.22	0.833
$\beta_2 \beta_2$	-1.862	0.626	-2.97	0.018
$\beta_3 \beta_3$	-0.674	0.626	-1.08	0.313
$\beta_4 \beta_4$	-3.174	0.626	-5.07	0.001

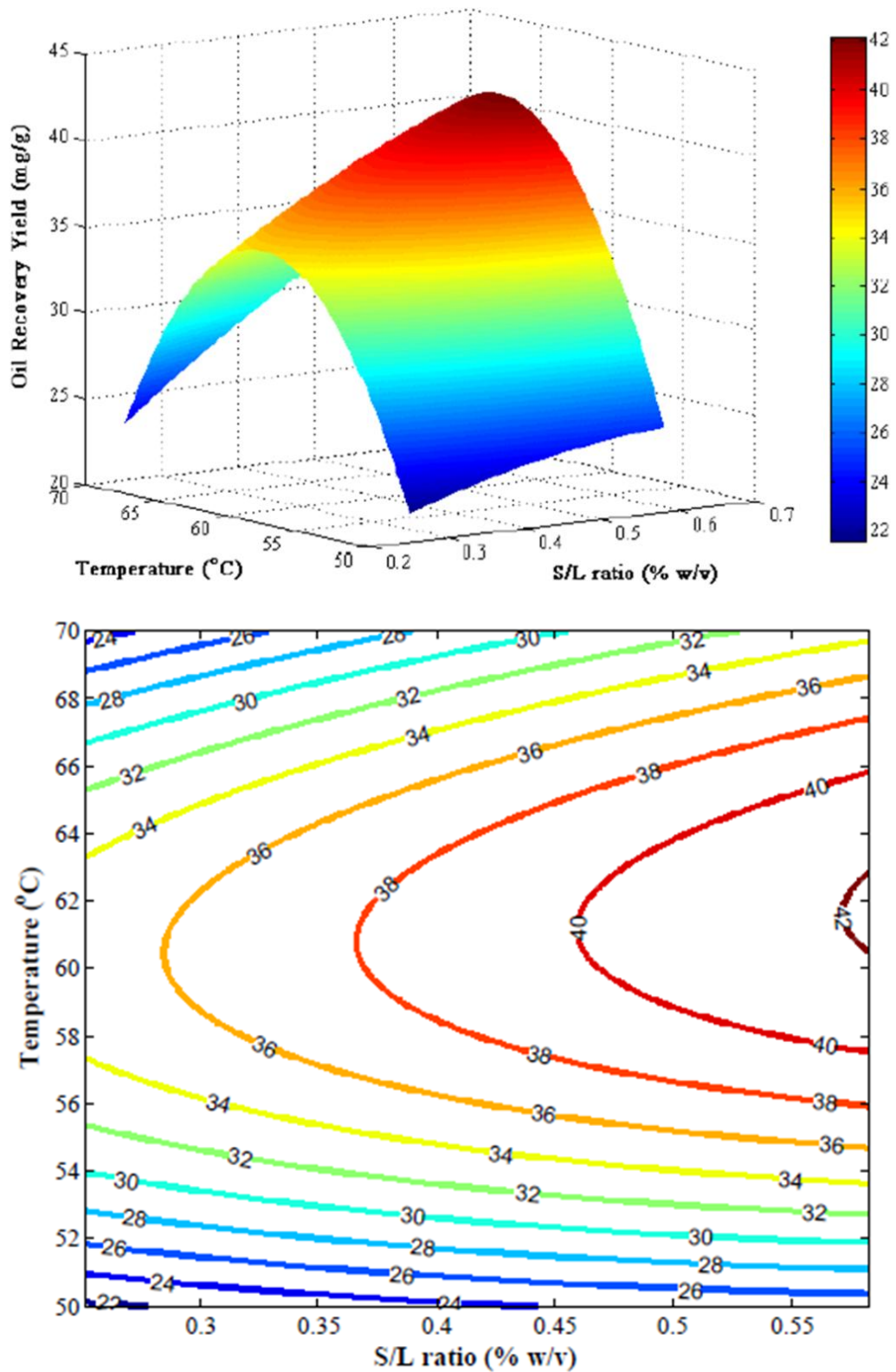
Με βάση τα παραπάνω η εξίσωση (17) γράφεται:

$$\begin{aligned}
 Y_{ελ} = & 39 + 1,679x_1 + 0,0863x_2 + 0,446x_3 + 1,271x_4 + 0,919x_1x_2 - 0,78x_1x_3 \\
 & + 0,431x_1x_4 - 1,444x_2x_3 - 0,631x_2x_4 - 1,481x_3x_4 \\
 & + 0,106x_1x_2x_3 - 0,531x_1x_2x_4 + 2,044x_1x_3x_4 - 1,694x_2x_3x_4 \\
 & - 0,136x_1^2 - 1,861x_2^2 - 0,674x_3^2 - 3,174x_4^2
 \end{aligned}$$

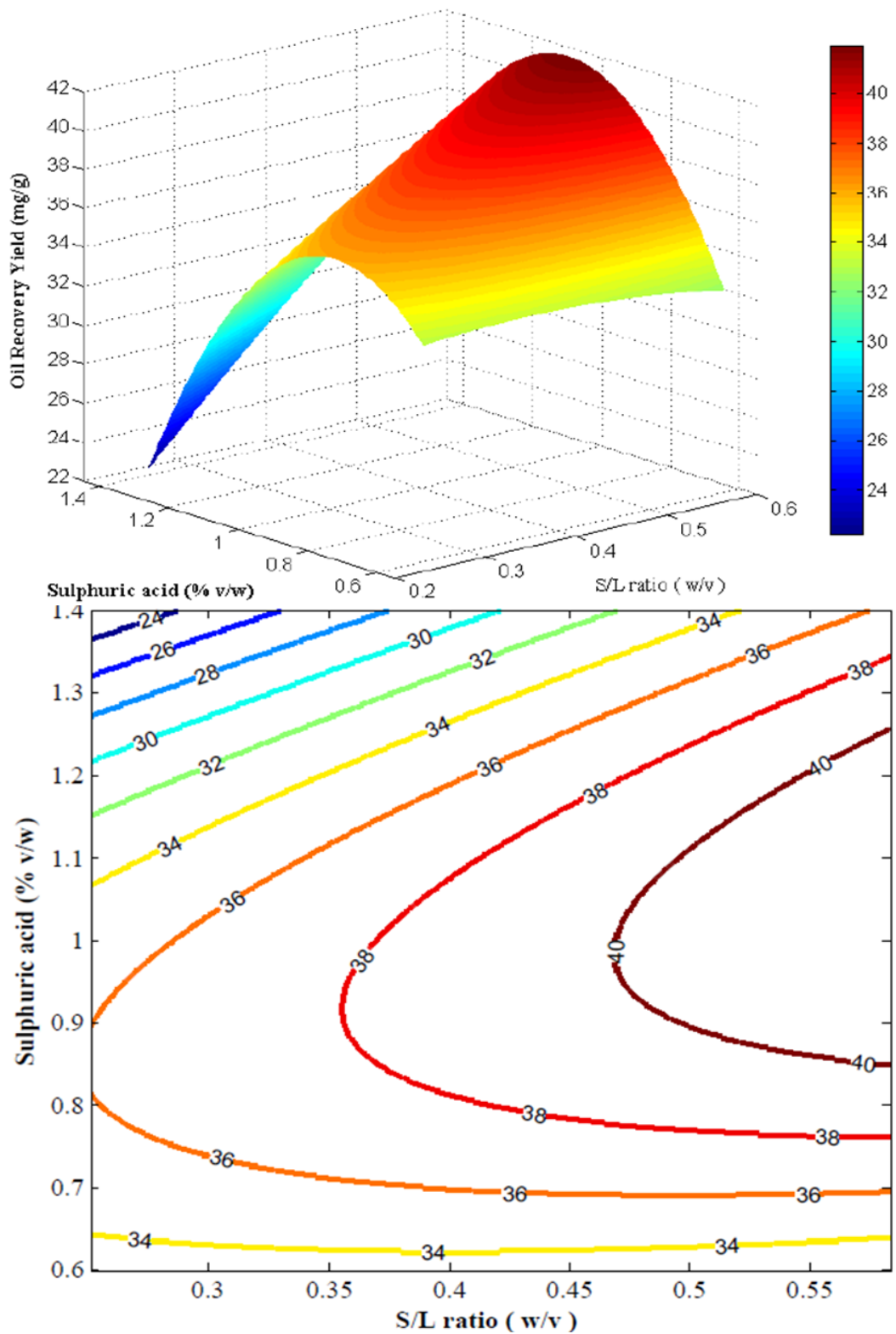
Μέσω της κατανομής t-Student εκτιμάται η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου στο μοντέλο. Από την ανάλυση προκύπτει πως οι πιο σημαντικοί παράγοντες που ευνοούν την εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου από το διφασικό απόβλητο είναι το τετράγωνο της θερμοκρασίας ($\beta_4 \beta_4$), το τετράγωνο του θειικού οξέος ($\beta_2 \beta_2$), η αναλογία στερεού/υγρού (β_1) και ο γραμμικός συνδυασμός του θειικού οξέος, του επταένυδρου θειικού σιδήρου και της θερμοκρασίας ($\beta_2 \beta_3 \beta_4$). Αντίθετα, ο γραμμικός συνδυασμός της αναλογίας στερεού/ υγρού με το θειικό οξύ και τον επταένυδρο θειικό σίδηρο ($\beta_1 \beta_2 \beta_3$), το τετράγωνο της αναλογίας στερεού/ υγρού ($\beta_1 \beta_1$) και ο γραμμικός συνδυασμός της αναλογίας στερεού/ υγρού με τη θερμοκρασία ($\beta_1 \beta_4$) αποδείχτηκαν να μην έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας.

Το πρόσημο των συντελεστών υποδεικνύει θετικές ή αρνητικές επιδράσεις στην απόκριση του συστήματος. Θετικοί συντελεστές των μεταβλητών δείχνουν ότι η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου αυξάνεται παρουσία υψηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών, ενώ αρνητικές επιδράσεις δείχνουν ότι αυξάνεται παρουσία χαμηλών επιπέδων των αντίστοιχων παραμέτρων.

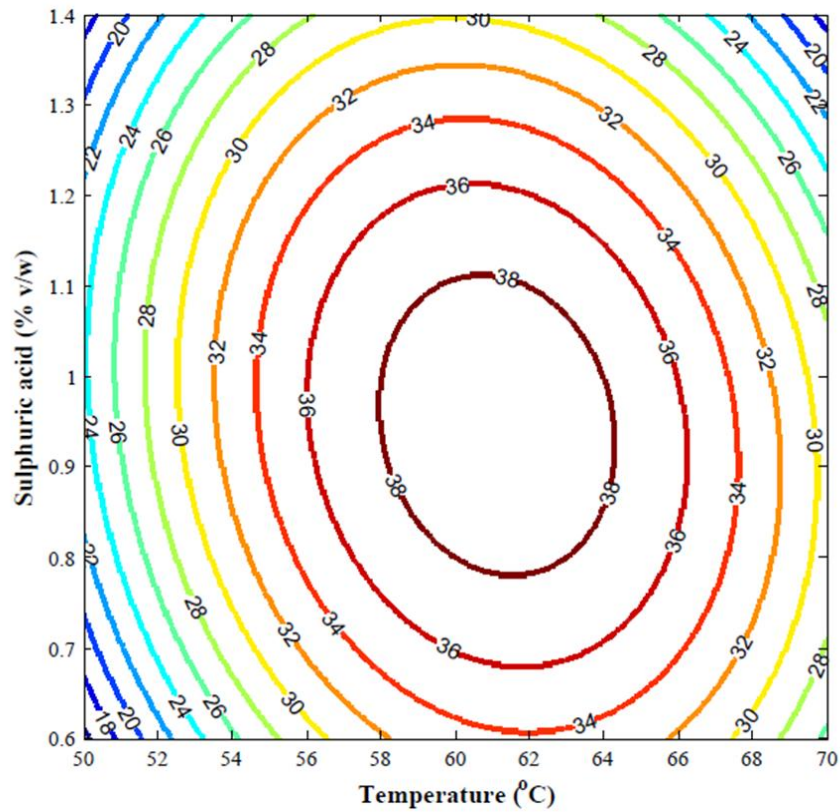
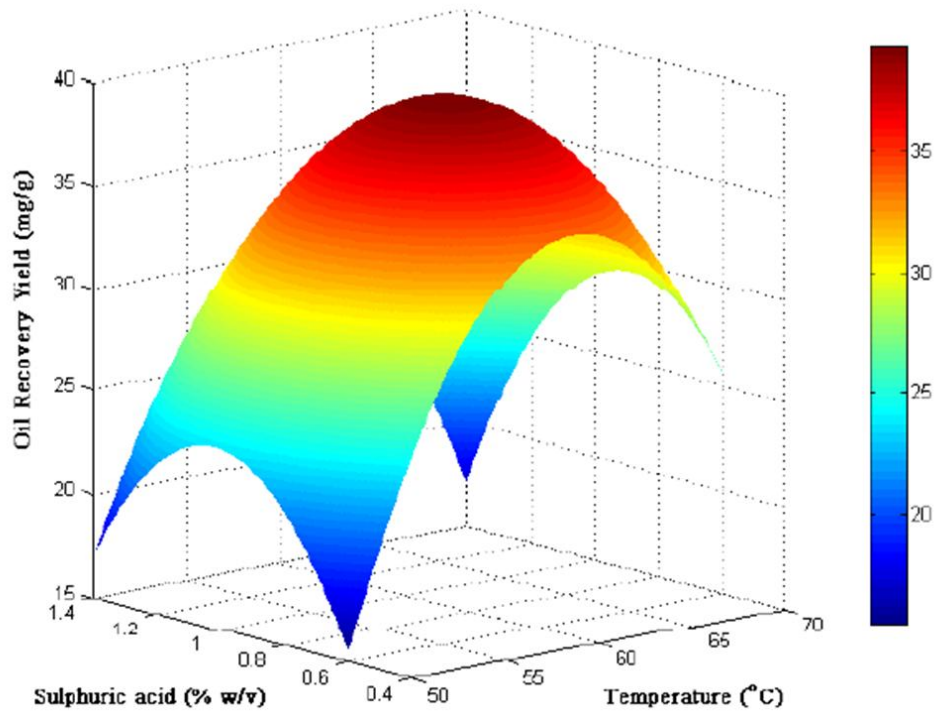
Οι τετραγωνικοί όροι υποδεικνύουν τον τρόπο κύρτωσης της επιφάνειας απόκρισης (καμπυλότητα της επιφάνειας). Το αρνητικό πρόσημο των τετραγωνικών όρων υποδεικνύει αποκλίνουσα επιφάνεια. Η επίδραση της κάθε παραμέτρου ξεχωριστά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους παριστάνονται γραφικά με τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά γραφήματα των Σχημάτων 17, 18 και 19. Λόγω της μη σημαντικής επίδρασης του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ τα γραφήματα αυτής της παραμέτρου δεν παρουσιάζονται.



Σχήμα 17 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει της αναλογίας στερεού/ υγρού και της θερμοκρασίας



Σχήμα 18 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει της αναλογίας στερεού/υγρού και του θειικού οξέος



Σχήμα 19 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του υπολειμματικού ελαιολάδου συναρτήσει του θειικού οξέος και της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 17 και 18, σε κάθε περίπτωση, η ποσότητα του υπολειμματικού ελαιολάδου που εξάγεται ευνοείται από την αύξηση της αναλογίας στερεού/ υγρού και η αύξηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση του διαθέσιμου ελαίου για εξαγωγή λόγω της υψηλότερης ποσότητας αποβλήτου. Από τα τρία διαγράμματα προκύπτει ότι η αύξηση του θειικού οξέος και της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης εξαγωγής του υπολειμματικού λαδιού έως μία μέγιστη τιμή και στη συνέχεια η περαιτέρω αύξηση των παραμέτρων αυτών οδηγεί σε μείωση της απόδοσης.

Παρά το γεγονός ότι στη σειρά αυτή των πειραμάτων ο σχεδιασμός γίνεται για την παραλαβή του υπολειμματικού ελαιολάδου από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, ο κύριος σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής παραμένει η εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων. Έτσι, στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών συνυπολογίζεται και η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που εξάγονται παράλληλα με το υπολειμματικό έλαιο. Οι βέλτιστες συνθήκες για την μεγιστοποίηση της απόδοσης εξαγωγής ελαίου, με ταυτόχρονη παραλαβή της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας φαινολικών ενώσεων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 14 και αντιστοιχούν στην προσθήκη 1000 mL νερού σε 250 g αποβλήτου και εν συνεχεία προσθήκη 3.5 mL πυκνού H_2SO_4 και 1.5g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ υπό συνεχή ανάδευση στους $70^\circ C$. Όπως προκύπτει από τον πίνακα, η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου και φαινολικών ενώσεων ευνοείται στο χαμηλότερο επίπεδο της αναλογίας στερεού προς υγρό και του θειικού υποσιδήρου, στη μεγαλύτερη ποσότητα θειικού οξέος και στη μέγιστη θερμοκρασία.

Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες των παραγόντων σχεδιασμού για την αριστοποίηση των αποκρίσεων

Αναλογία στερεού /υγρού	H_2SO_4	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Θερμοκρασία
-2	+2	-2	+2

4.3.4 Επικύρωση Μοντέλου – Μελέτη κινητικής εξαγωγής υπολειμματικού ελαιολάδου

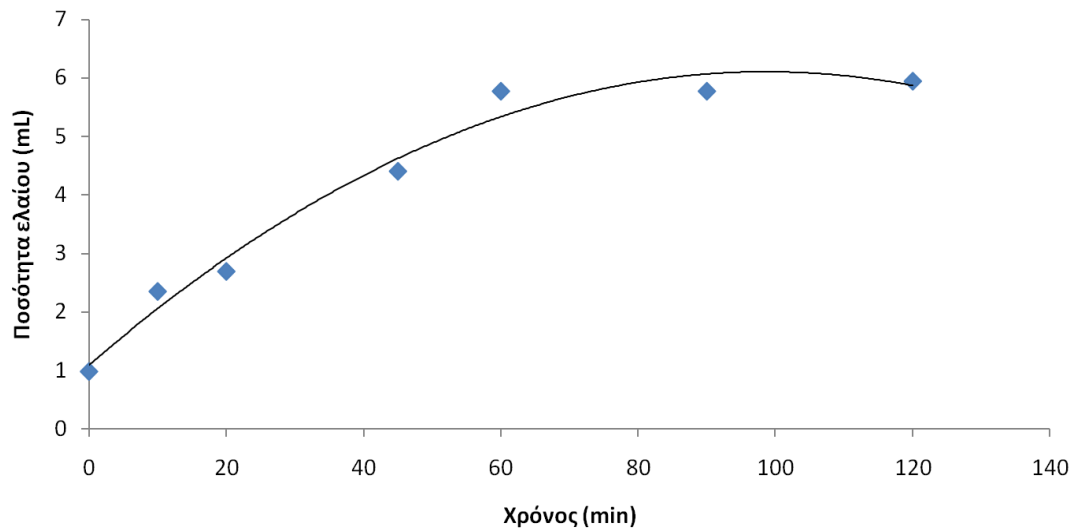
Η μελέτη επιβεβαίωσης αποτελεί το τελευταίο κύριο στάδιο εφαρμογής της μεθοδολογίας απόκρισης ως μεθόδου βελτιστοποίησης, διεξάγεται υπό τις βέλτιστες συνθήκες και περιλαμβάνει σύγκριση των εξαγόμενων αποτελεσμάτων της μελέτης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο. Η συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων επιβεβαίωσης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο, υποδηλώνουν αφενός την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το υπό εξέταση σύστημα. Αφετέρου, υποδεικνύεται η ανοχή του μοντέλου σε εξωτερικούς θορύβους και μεταβολές στα επίπεδα των παραμέτρων. (Sakkas, Islam, Stalikas, & Albanis, 2010)

Με σκοπό την επικύρωση της επάρκειας του μοντέλου διεξήχθησαν πειράματα εφαρμόζοντας τις βέλτιστες συνθήκες (-2) αναλογία στερεού/υγρού, (+2) H_2SO_4 , (-2) $FeSO_4$, (+2) θερμοκρασία. Το έλαιο που εκχυλίστηκε ισούται με 47.7 mg/g, ενώ με βάση το μοντέλο, αν η εξαγωγή επικεντρωνόταν μόνο στο ελαιόλαδο, θα μπορούσαν θεωρητικά να παραληφθούν 62.7 mg/g. Αν και οι δύο τιμές αυτές παρουσιάζουν απόκλιση στις συνθήκες που προκύπτουν η ποσότητα ελαιολάδου είναι σημαντικά υψηλότερη από όλα τα επιμέρους πειράματα και σε όλες τις συνθήκες.

Η εκχύλιση στερεού-υγρού μπορεί να θεωρηθεί ως μια αντίστροφη διεργασία απορρόφησης. Έτσι μπορούν να εφαρμοστούν οι βασικές κινητικές εξισώσεις απορρόφησης. Από την ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης βρέθηκε ότι ακολουθείται μια εξίσωση της μορφής:

$$C_t = -0.0001t^2 + 0.101t + 1.09 \quad (18)$$

Η οποία προσαρμόζεται ικανοποιητικά με $R^2 = 0.98$



Σχήμα 20 Εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου συναρτήσει του χρόνου

Με δεδομένο ότι το κινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης αποδεικνύεται ότι δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, οι εξισώσεις που θα χρησιμοποιηθούν είναι οι εξής (Pan, Qu, Ma, Atungulu, & McHugh, 2012):

$$\frac{dC_t}{dt} = k \cdot (C_e - C_t)^2 \quad (19)$$

Όπου k είναι η σταθερά του ρυθμού εκχύλισης (L/g min),

C_e η συγκέντρωση ισορροπίας του λαδιού στο υγρό εκχύλισμα (g/L) (ικανότητα εκχύλισης) και

C_t η συγκέντρωση λαδιού (g/L) στο υγρό εκχύλισης σε χρόνο εκχύλισης t .

Με ολοκλήρωση της (4) από $t = 0$ έως t και από $C_t = 0$ έως C_t , η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$C_t = \frac{k \cdot t \cdot C_e^2}{1 + k \cdot t \cdot C_e} \quad (20)$$

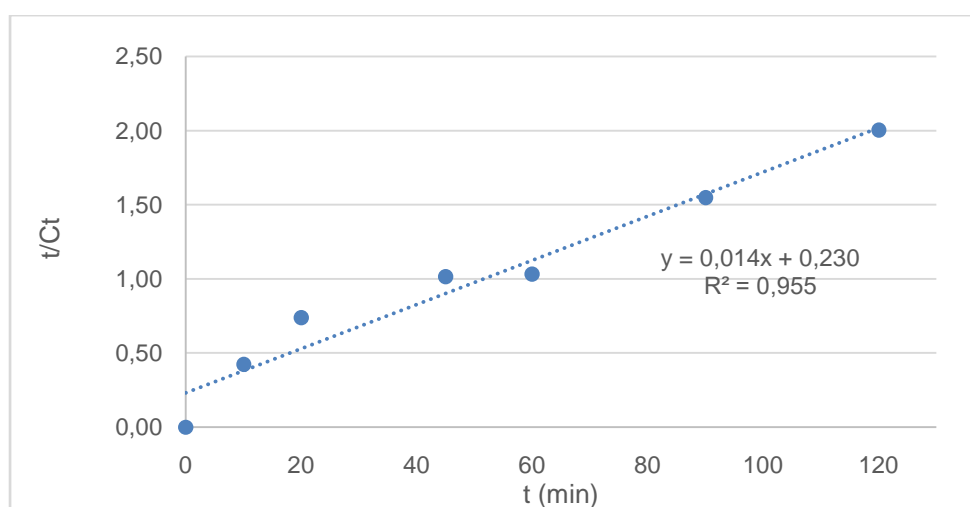
Γραμμικοποιώντας την εξίσωση (4):

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k \cdot C_e^2} + \frac{1}{C_e} = \frac{1}{h} + \frac{1}{C_e} \quad (21)$$

όπου h είναι ο αρχικός ρυθμός εκχύλισης (g/L min):

$$h = k \cdot C_e^2 \quad (22)$$

Στο Σχήμα 21 παριστάνεται γραφικά η μεταβολή του $\frac{t}{C_t}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t . Προκύπτει ότι η εξάρτηση των δύο μεγεθών είναι γραμμική με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.96$. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την ισχύ του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης.



Σχήμα 21 Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στην εκχύλιση ελαιόλαδου

Από την εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων του Σχήματος 21, προκύπτει:

$$\frac{t}{C_t} = 0.0149 \cdot t + 0,2305$$

άρα: $C_e = 67.11$ mg/mL, $h = 4.34$ mg/mL min και $k = 9.63 \cdot 10^{-4}$ mL/mg min.

4.3.5 Ανάλυση Υπολειμματικού Ελαίου

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται το προφίλ του υπολειμματικού ελαίου που εξήχθη από την πειραματική διαδικασία. Το βασικά λιπαρά οξέα του είναι το ολεϊκό οξύ 72% (C18:1), το παλμιτικό οξύ 10.9% (C16:0) και το λινολεϊκό οξύ 12.5% (C18:2). Υπάρχει ακόμα ένα μικρό ποσοστό στεατικού οξέος (C18:0). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα η ανάλυση του υπολειμματικού ελαίου παρουσιάζει

πολλές ομοιότητες με αυτή του παρθένου ελαιόλαδου, γεγονός που το καθιστά ένα προϊόν υψηλής αξίας με θέση στην αγορά.

Πίνακας 15 Σύγκριση του προφίλ λιπαρών οξέων παρθένου ελαιόλαδου και ελαίου που εκχυλίστηκε

Υπόστρωμα	% λιπαρών οξέων						
	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Άλλα
Παρθένο ελαιόλαδο	11.8	0.7	2.7	77.0	6.4	0.6	0.6
Λάδι που εκχυλίστηκε	10.9	0.6	2.5	72.0	12.5	0.7	0.7

4.3.6 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Στη μελέτη αυτή εξετάστηκε η δυνατότητα εξαγωγής υπολειμματικού ελαίου από το απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου μέσω της όξινης υδρόλυσης. Μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραγόντων στη διεργασία και στη απόδοση αυτής καθώς και το κινητικό μοντέλο που ακολουθεί στις βέλτιστες συνθήκες.

Αναπτύχθηκε επιτυχώς ένα στατιστικό μοντέλο για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας εξαγωγής του ελαίου με ταυτόχρονη παραλαβή φαινολικών ενώσεων, σύμφωνα με το οποίο προσδιορίστηκαν το τετράγωνο της θερμοκρασίας, το τετράγωνο του θειικού οξέος, η αναλογία στερεού/υγρού και ο γραμμικός συνδυασμός του θειικού οξέος, του επταένυδρου θειικού σιδήρου και της θερμοκρασίας ως οι πιο σημαντικοί παράγοντες. Προσδιορίστηκαν επίσης οι βέλτιστες συνθήκες για την εκτέλεση του πειράματος στις οποίες συνθήκες υπολογίστηκε και η κινητική εξίσωση της εκχύλισης. Τέλος, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του υπολειμματικού ελαίου ως προς τα λιπαρά οξέα και βρέθηκαν ότι είναι αντίστοιχα με αυτά του παρθένου ελαιόλαδου.

Το γεγονός αυτό είναι μεγάλης σημασίας καθώς από έναν τόνο (1tn) αποβλήτου ελαιοτριβείου με 78% υγρασία, είναι δυνατόν να εξαχθούν 14.5 kg υπολειμματικού ελαίου. Ως τώρα τα ελληνικά ελαιοτριβεία αδυνατούσαν να αξιοποιήσουν τα απόβλητά τους με έναν οικονομικά συμφέρον τρόπο λόγω του μικρού τους μεγέθους και της εποχικότητας των δραστηριοτήτων τους. Η

εφαρμογή της μεθόδου όξινης υδρόλυσης, που προτείνεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δεν απαιτεί την εγκατάσταση καινούργιων μηχανημάτων ενώ χρησιμοποιεί απλά και φθηνά αντιδραστήρια.

Το υπολειμματικό λάδι είναι δυνατό να πουληθεί σε διυλιστήρια ελαιόλαδου (ραφιναρίες) αλλά και σε βιομηχανίες ζωοτροφών. Η υδατική φάση που προκύπτει από την πειραματική διαδικασία απαιτεί λόγω της υψηλής τιμής COD περαιτέρω επεξεργασία είτε με αναερόβια χώνευση είτε με εκχύλιση των φαινολικών συστατικών της. Τέλος, η στερεή φάση, απαλλαγμένη από τα έλαια και τις φαινολικές ενώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια διαδικασία κομποστοποίησης προκειμένου να παραχθεί ένα πρόσθετο εδάφους πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά.

5 Εξαγωγή Φαινολικών Ενώσεων από Απόβλητα Διφασικού Ελαιοτριβείου [Μέρος Α: Όξινη Υδρόλυση – Υπερδιήθηση]

5.1 Σκοπός

Σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η δυνατότητα εξαγωγής φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου, το οποίο είναι και ο βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Όπως αναφέρθηκε, οι φαινολικές ενώσεις είναι προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και παράλληλα με την απομάκρυνσή τους επιτυγχάνεται η περαιτέρω αποτοξικοποίηση του αποβλήτου και καθίσταται ευκολότερη η διαχείρισή του. Η εμπορική εκμετάλλευση των ενώσεων αυτών, μπορεί να βελτιώσει αισθητά το οικονομικό κέρδος των ελαιοτριβείων μικρής δυναμικότητας.

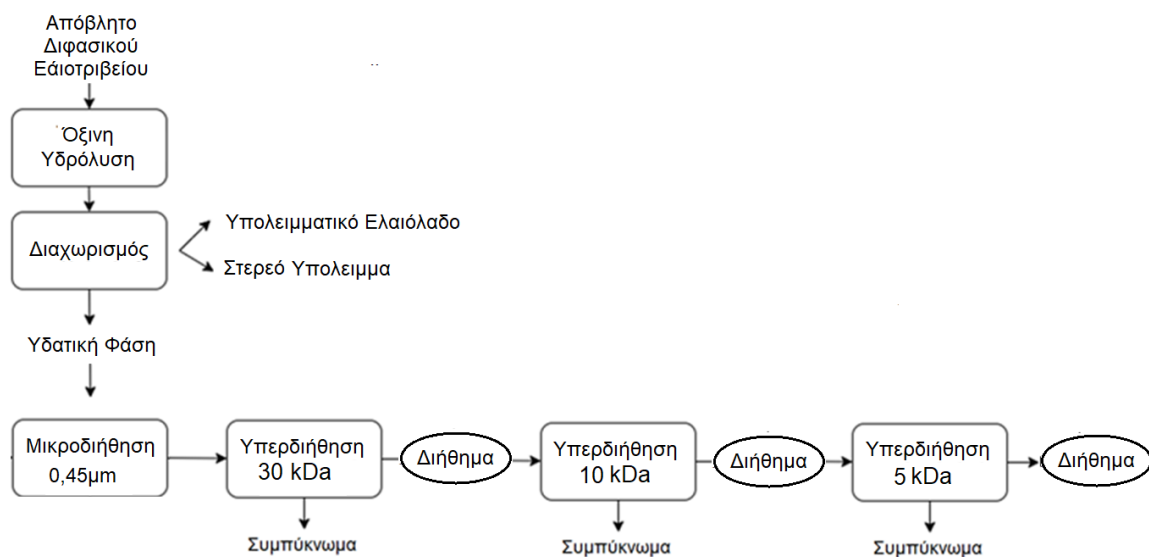
5.2 Υλικά και Μέθοδοι

Τόσο τα υλικά όσο και οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC), του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των αναγωγικών σακχάρων (DNS) αλλά και η μέθοδος υγρής χρωματογραφίας (HPLC), που εφαρμόζονται στην πειραματική διαδικασία του παρόντος κεφαλαίου, παρατέθηκαν στο κεφ 4 (Παράγραφος 4.2 Υλικά και Μέθοδοι).

Το απόβλητο ελαιοτριβείου, που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για το παρόν πειραματικό μέρος, είναι το ίδιο που μελετήθηκε στο κεφάλαιο 4 και τα χαρακτηριστικά του δίνονται στην παράγραφο 4.3.1 Το απόβλητο αποθηκεύτηκε σε δοχεία των πέντε κιλών στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ώστε να μην υπάρξει αλλοίωση των χαρακτηριστικών του ιδιοτήτων.

5.2.1 Πειραματική Διαδικασία

Στο σχήμα 22 που ακολουθεί παρατίθεται συνοπτικά το διάγραμμα ροής των πειραμάτων.



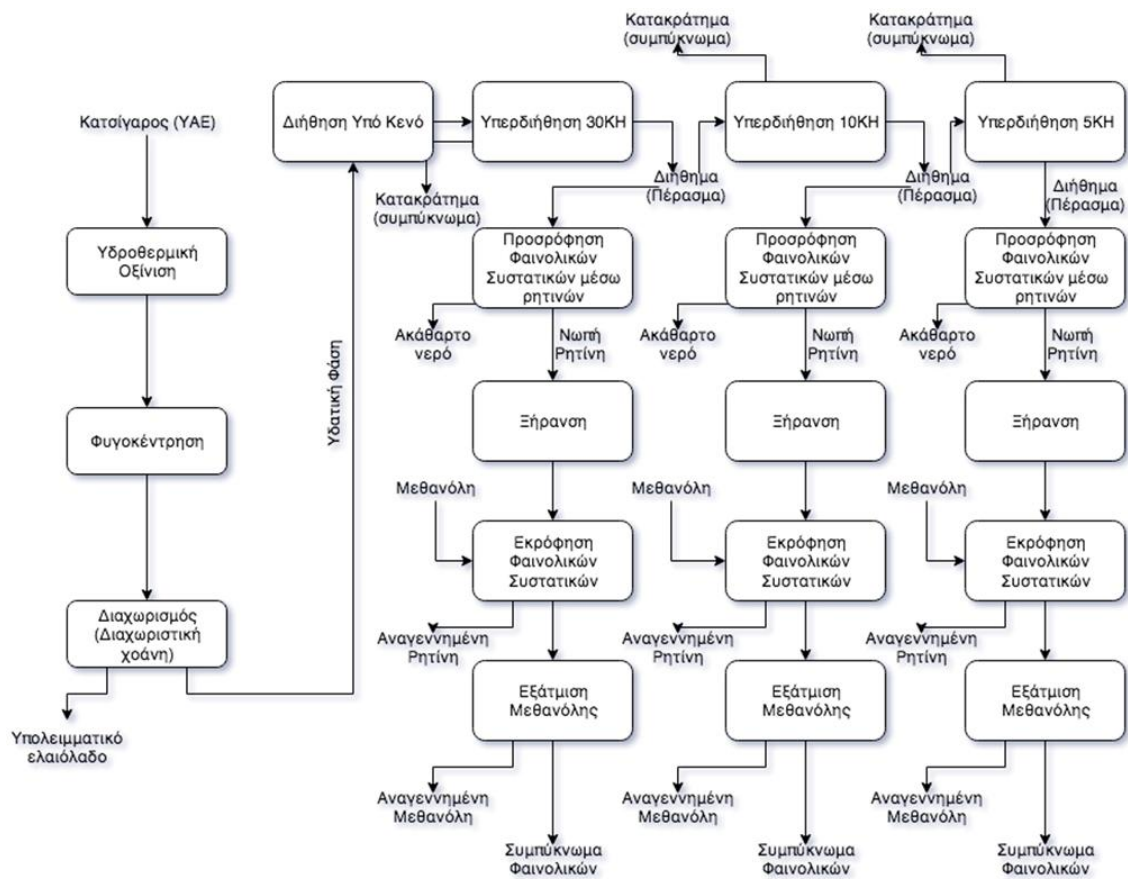
Σχήμα 22 Συνοπτικό Διάγραμμα ροής πειραματικής Διαδικασίας

Αρχικά το απόβλητο υποβάλλεται σε μια σειρά διεργασιών με σκοπό την παραλαβή ενός συμπυκνωμένου διαλύματος φαινολικών ενώσεων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η όξινη υδρόλυση, της οποίας οι βέλτιστες συνθήκες μελετήθηκαν στο κεφάλαιο 4. Στη μελέτη αυτή δεν προστέθηκε $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ καθώς αποδείχθηκε ότι η συνεισφορά του στην διεργασία δεν κρίνεται σημαντική για την εξαγωγή του ελαιολάδου και για την παραλαβή των φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο. Πιο συγκεκριμένα 50g αποβλήτου αραιώνονται με κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού και στο διάλυμα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα πυκνού θειικού οξέος (97%). Στη συνέχεια εφαρμόζεται συνεχής ανάδευση για 60 min υπό σταθερή θερμοκρασία που δεν υπερβαίνει τους 70 °C. Μετά το πέρας της διεργασίας το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 15 min στις 4000 rpm. Έπειτα οδηγείται σε διαχωριστική χοάνη για 24 ώρες όπου και πραγματοποιείται ο πλήρης διαχωρισμός της υδατικής φάσης από την ελαιώδη φάση του υπολειμματικού ελαιολάδου που υπάρχει στο απόβλητο. Μετά το διαχωρισμό η υδατική φάση, με έντονο κόκκινο χρώμα, διηθείται υπό κενό για την απομάκρυνση τυχόν στερεών υπολειμμάτων στο διάλυμα τόσο με τη χρήση διηθητικού χαρτιού όσο και με τη χρήση κεραμικής μεμβράνης μικρού πορώδους. Το υδατικό διάλυμα με τα φαινολικά συστατικά αφού αραιωθεί καταλλήλως με απιονισμένο νερό, οδηγείται

σε μεμβράνη μικροδιήθησης (MF) και στη συνέχεια σε μεμβράνες υπερδιήθησης (UF), κατά φθίνουσα σειρά μεγέθους πόρων.

Για να δοθεί μία πλήρης εικόνα της πειραματικής διαδικασίας ακολουθεί η περιγραφή και των σταδίων προσρόφησης και εκρόφησης από ρητίνες, η οποία αναλύεται διεξοδικά στο κεφάλαιο 6.

Έτσι, μετά των χαρακτηρισμό των επί μέρους κλασμάτων, τα οποία προκύπτουν από τις μεμβράνες (MF και UF), διεξάγονται πειράματα ρόφησης των φαινολικών συστατικών σε ρητίνες προσρόφησης καθώς και πειράματα εκρόφησης (Κεφ 6). Τόσο η διαδικασία ρόφησης αλλά και εκρόφησης στις ρητίνες βελτιστοποιούνται μέσω σχεδιασμού πειραμάτων, ενώ παράλληλα πραγματοποιούνται πειράματα για την μελέτη της κινητικής της ρόφησης και της εκρόφησης με τη χρήση οργανικού διαλύτη. Επιπροσθέτως, διεξάγονται πειράματα για τη μελέτη της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια των μεμβρανών υπερδιήθησης, ώστε να προσδιοριστούν οι τυχόν απώλειες σε φαινολικά συστατικά κατά την διεργασία υπερδιήθησης. Τέλος, ακολουθεί ο τελικός διαχωρισμός των φαινολικών συστατικών από τον οργανικό διαλύτη και η παραλαβή του συμπυκνώματος μέσω ρητινών. Σε κάθε στάδιο της διεργασίας προσδιορίζονται ποσοτικά το TPC, το COD, ο ολικός άνθρακας (TC) και τα σάκχαρα καθώς τις περισσότερες φορές τα φαινολικά συστατικά απαντώνται στη φύση σε σύμπλοκα με αυτά.



Σχήμα 23 Αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

5.2.2 Όξινη Υδρόλυση - Βελτιστοποίηση

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διεργασία εξαγωγής των φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο, σχεδιάζεται εκ νέου παραγοντικός σχεδιασμός για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών και δημιουργείται ένα παραγοντικό μοντέλο με μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας με μεταβλητές εισόδου:

- τον χρόνο της διεργασίας,
- την ποσότητα του θειικού οξέος,
- την ποσότητα σε ml του απιονισμένου νερού για την αραιώση του αποβλήτου και
- την θερμοκρασία.

Οι μεταβλητές εξόδου είναι:

- η ποσότητα φαινολικών που παραλαμβάνεται,
- η ποσότητα Υδροξυτυροσόλης,
- η ποσότητα Τυροσόλης,
- η ποσότητα Ελευρωπαΐνης αλλά και
- το άθροισμα των ποσοτήτων των τριών φαινολικών ενώσεων που μελετώνται (ΤΥΡ, ΥΤ, ΕΛΕ)

Ο σχεδιασμός πραγματοποιήθηκε μέσω δυο σειρών, συνολικά 30 πειραμάτων που ακολουθούν στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 16 Σειρά (20) πειραμάτων

A/A	H₂O (mL)	H₂SO₄ (mL)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
1	100 (-1)	1 (-1)	30 (-1)	50 (-1)
2	100 (-1)	1 (-1)	30 (-1)	70 (1)
3	100 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	50 (-1)
4	100 (-1)	1 (-1)	60 (+1)	70 (1)
5	100 (-1)	3 (+1)	30 (-1)	50 (-1)
6	100 (-1)	3 (+1)	30 (-1)	70 (1)
7	100 (-1)	3 (+1)	60 (+1)	50 (-1)
8	100 (-1)	3 (+1)	60 (+1)	70 (+1)
9	300 (+1)	1 (-1)	30 (-1)	50 (-1)
10	300 (+1)	1 (-1)	30 (-1)	70 (+1)
11	300 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	50 (-1)
12	300 (+1)	1 (-1)	60 (+1)	70 (+1)
13	300 (+1)	3 (+1)	30 (-1)	50 (-1)
14	300 (+1)	3 (+1)	30 (-1)	70 (+1)
15	300 (+1)	3 (+1)	60 (+1)	50 (-1)
16	300 (+1)	3 (+1)	60 (+1)	70 (+1)
17	200 (0)	2 (0)	45 (0)	60 (0)
18	200 (0)	2 (0)	45 (0)	60 (0)

A/A	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
19	200 (0)	2 (0)	45 (0)	60 (0)
20	200 (0)	2 (0)	45 (0)	60 (0)

Μετά το πέρας του πρώτου κύκλου των πειραμάτων και για την ακριβέστερη διερεύνηση του βέλτιστου σημείου με βάση τα δεδομένα του πρώτου παραγοντικού σχεδιασμού, εκπονείται ένας δεύτερος πιο στοχευμένος στην περιοχή του προέκυψε ότι βρίσκεται το βέλτιστο σημείο. Τα συμπληρωματικά αυτά πειράματα δίνονται στον Πίνακας 17. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι, στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, οι παράμετροι χρόνος και θερμοκρασία δεν εξετάζονται ως μεταβλητές εισόδου καθώς με βάση το πρώτο παραγοντικό (Πειράματα 1-20) δεν αποδείχθηκαν σημαντικές στην απόδοση της διεργασίας και επιλέχθηκαν τα βέλτιστα σημεία και για τις δύο παραμέτρους που είναι τα (+1), δηλαδή 60 min και 70°C.

Πίνακας 17 Σειρά (10) συμπληρωματικών πειραμάτων

A/A	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	Time (min)	Temperature (°C)
21	335,36 (1)	3,35 (1)	60 (+1)	70 (+1)
22	335,36 (1)	2,65 (-1)	60 (+1)	70 (+1)
23	264,64 (-1)	3,35 (1)	60 (+1)	70 (+1)
24	264,64 (-1)	2,65 (-1)	60 (+1)	70 (+1)
25	250 (-1,414)	3 (0)	60 (+1)	70 (+1)
26	350 (1,414)	3 (0)	60 (+1)	70 (+1)
27	300 (0)	3,5 (1,414)	60 (+1)	70 (+1)
28	300 (0)	2,5 (-1,414)	60 (+1)	70 (+1)
29	300 (0)	3 (0)	60 (+1)	70 (+1)
30	300 (0)	3 (0)	60 (+1)	70 (+1)

5.2.3 Υπερδιήθηση Υδατικού Διαλύματος

Το υδατικό διάλυμα, πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις, το οποίο προκύπτει από την διεργασία όξινης υδρόλυσης στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τον παραγοντικό σχεδιασμό, αραιώνεται με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:3, διηθείται υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού και στη συνέχεια οδηγείται σε μεμβράνη μικροδιήθησης πορώδους 0.45 μm σε ειδική συσκευή υπό κενό. Η αρραίωση με νερό αποσκοπεί στο να καταστήσει το διάλυμα αρκετά αραιωμένο ώστε να διευκολυνθεί η διεργασία υπερδιήθησης και να αποφευχθεί το φαινόμενο έμφραξης (fouling) των μεμβρανών.

Το διαυγές διάλυμα που προκύπτει (Initial) τροφοδοτεί διαδοχικά τα τρία στάδια υπερδιήθησης σε σειρά, καθώς το διήθημα της κάθε μεμβράνης τροφοδοτεί την επόμενη μεμβράνη, με μικρότερη διάμετρο πόρων. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιούνται 3 μεμβράνες υπερδιήθησης από οξική κυτταρίνη. Συγκεκριμένα μελετώνται οι μεμβράνες οξικής κυτταρίνης (HYDROSART® της Sartorius) με μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO):

- 30000 Da (κωδικός: 30 kDa)
- 10000 Da (κωδικός: 10 kDa)
- 5000 Da (κωδικός: 5 kDa)

Κατά την παραπάνω διεργασία προσδιορίζονται όλες οι παράμετροι ροής και συλλέγονται και αποθηκεύονται επαρκείς ποσότητες από όλα τα διαλύματα, δηλαδή το αρχικό, τα διηθήματα και τα συμπυκνώματα κάθε τύπου μεμβράνης. Κάθε διάλυμα από αυτά αναλύεται ως προς το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, τα επιμέρους φαινολικά συστατικά που μελετώνται (Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη και Ελευρωπαΐνη), τα αναγωγικά σάκχαρα, τον ολικό άνθρακα (TC) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD).

Κατά την διεργασία υπερδιήθησης, σε κάθε μεμβράνη χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα τροφοδοσίας σε σταθερή διαμεμβρανιακή πίεση 1 bar ($P_{in} = 2$ bar και $P_{out} = 0$ bar) στους 20°C. Τα πειράματα υπερδιήθησης αποτελούνται από τρία στάδια:

- Υπερδιήθηση καθαρού νερού

Η ροή του καθαρού νερού μετράται για 60min και η τιμή της ροής στο τέλος αυτής της περιόδου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης καταγράφεται ως J_{w0} και αποτελεί την τιμή αναφοράς για τον υπολογισμό των παραμέτρων ροής.

- Υπερδιήθηση διαλυμάτων φαινολικών

Η μεμβράνη τροφοδοτείται από το διάλυμα φαινολικών για 120min ώστε να σταθεροποιηθεί η ροή και στο τέλος της περιόδου αυτής η τιμή της ροής καταγράφεται ως J_s .

- Υπερδιήθηση καθαρού νερού

Τέλος, το κελί της μεμβράνης ξεπλένεται με καθαρό νερό και διοχετεύεται στο πέρασμα απιονισμένο νερό για 60 min ώστε το διήθημα να γίνει διαυγές και η ροή του να σταθεροποιηθεί. Στο τέλος αυτής της περιόδου η ροή του καθαρού νερού καταγράφεται ως J_{wf} .

Όταν ολοκληρωθεί κάθε διεργασία υπερδιήθησης ακολουθεί ο καθαρισμός της μεμβράνης ο οποίος, με βάση τον κατασκευαστή, πραγματοποιείται με τη χρήση υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) 1M στους 50 °C για 60 min. Αμέσως μετά τροφοδοτείται άφθονο απιονισμένο νερό και στην έξοδο μετρείται το pH μέχρι να απομακρυνθεί το σύνολο του NaOH και το pH επιστρέψει στην τιμή του απιονισμένου νερού. Μετά από κάθε χρήση η κασέτα της μεμβράνης αποθηκεύεται στους 4°C, κλεισμένη αεροστεγώς σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης 10% v/v.

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

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

$$RF = \left(\frac{J_s}{J_{w0}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (23)$$

Όπου:

J_s η τελική ροή του διαλύματος (mL/min)

J_{w0} η αρχική ροή του καθαρού νερού (mL/min)

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

$$FR = \left(\frac{J_{wf}}{J_{w0}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (24)$$

Όπου:

J_{wf} η τελική ροή του καθαρού νερού (mL/min)

J_{w0} η αρχική ροή του καθαρού νερού (mL/min)

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

5.2.4 Ροή περάσματος συναρτήσεως της διαμεμβρανιακής πίεσης

Για την μελέτη της ροής περάσματος συναρτήσεως της διαμεμβρανιακής πίεσης χρησιμοποιήθηκαν τα υδατικά διαλύματα φαινολικών που τροφοδότησαν την κάθε μεμβράνη στην κλίμακα τιμών διαμεμβρανιακής πίεσης 0,5 -2bar ($P_{in}=1,2,3,4$ bar και $P_{out}= 0$ bar). Πιο συγκεκριμένα αρχικά καταγράφεται η ροή του καθαρού νερού σε μόνιμη κατάσταση (J_{w0}) και οι τιμές της ροής περάσματος με αρχικά αυξανόμενη και εν συνεχεία μειούμενη την εφαρμοζόμενη πίεση.

Η διαμεμβρανιακή πίεση ορίζεται ως εξής:

$$TMP = P_T = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_{per} \cong \frac{P_{in} + P_{out}}{2} \quad (25)$$

5.2.5 Προσρόφηση Φαινολικών στην Επιφάνεια των Μεμβρανών

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων υπερδιήθησης, ένα ποσοστό των φαινολικών ενώσεων δεν διαπερνά τη μεμβράνη και παραμένει στο συμπύκνωμα, ένα άλλο ποσοστό των φαινολικών ενώσεων διαπερνά τη μεμβράνη και συλλέγεται στο διήθημα και υπάρχει ένα ποσοστό που παραμένει εγκλωβισμένο στο εσωτερικό της μεμβράνης και απομακρύνεται από αυτήν κατά τη διαδικασία καθαρισμού της μεμβράνης. Για να προσδιοριστεί το συγκεκριμένο ποσοστό που συγκρατείται στο εσωτερικό της μεμβράνης, διενεργείται μια σειρά πειραμάτων στατικής απορρόφησης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται πειράματα όπου το κάθε κλάσμα του υδατικού διαλύματος αλληλεπιδρά με την αντίστοιχη μεμβράνη την οποία τροφοδοτεί.

Μια ποσότητα (20mL) από το κάθε διάλυμα τροφοδοσίας εισάγεται σε κωνικές φιάλες και σε κάθε μία από αυτές βυθίζεται ένα τεμάχιο φύλλου μεμβράνης εμβαδού 4cm². Έτσι, στην πρώτη κωνική φιάλη εισάγεται το αρχικό διάλυμα (initial) του αραιωμένου υδατικού διαλύματος της όξινης υδρόλυσης και σε αυτό βυθίζεται ένα τμήμα της μεμβράνης 30kDa. Στη δεύτερη που περιέχει 20 mL από το διήθημα της μεμβράνης 30kDa βυθίζεται ένα τεμάχιο από τη μεμβράνη 10kDa και τέλος στην τρίτη κωνική φιάλη που περιέχει το διήθημα της μεμβράνης 10kDa βυθίζεται ένα τεμάχιο της μεμβράνης 5kDa. Τα συστήματα ανακινούνται στις 200 στροφές ανά λεπτό για 45 min και ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονται δείγματα και γίνεται μέτρηση της συγκέντρωσης φαινολικών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Για την μελέτη και εύρεση των ισόθερμων προσρόφησης, παρασκευάζονται τέσσερα διαφορετικά διαλύματα με διαδοχικές αραιώσεις του υδατικού

διαλύματος που προέκυψε από το διήθημα της μεμβράνης 10 kDa. Συγκεκριμένα, το πρώτο από τα τέσσερα διαλύματα είναι το αρχικό διάλυμα, ενώ τα υπόλοιπα προκύπτουν από αραίωση με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:1, 1:2 και 1:3 αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τμήματα εμβαδού 4cm² της μεμβράνης 5kDa τοποθετούνται σε τέσσερις κωνικές φιάλες, και κάθε μια από αυτές εισάγεται σε ένα από τα παρασκευασμένα διαλύματα. Τα δείγματα τοποθετούνται σε συσκευή τύπου shaker και ανακινούνται στις 200 στροφές ανά λεπτό για 45 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, λαμβάνεται δείγμα από κάθε κωνική φιάλη, και υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων σε κάθε διάλυμα μέσω της μεθόδου Folin-Ciocalteu. Επιπλέον, οι μεμβράνες απομονώνονται και ζυγίζονται πριν τοποθετηθούν για ξήρανση σε φούρνο για 24 ώρες στους 40°C. Τέλος, υπολογίζεται το ξηρό βάρος της κάθε μεμβράνης μέσω ζύγισης.

5.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.3.1 Αποτελέσματα Παραλαβής Φαινολικών

Από τον παραγοντικό σχεδιασμό της πρώτης σειράς πειραμάτων προέκυψαν τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 18 ενώ των συμπληρωματικών πειραμάτων στον Πίνακα 19.

Πίνακας 18 Αποτελέσματα πρώτου σταδίου παραγοντικού σχεδιασμού θερμικής υδρόλυσης αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου.

	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Υδροξυτυροσόλη (mg/g Ξηρού)	Τυροσόλη (mg/g Ξηρού)	Ελευρωπαΐνη (mg/g Ξηρού)	TPC (mg/g Ξηρού)	Υδροξυτυροσόλη Τυροσόλη Ελευρωπαΐνη (mg/g Ξηρού)	Ποσοστό Παραλαβής TPC (% mg/g Ξηρού)
1	-1	-1	-1	-1	8.48	5.98	2.05	32.01	16.51	63.38
2	-1	-1	-1	+1	9.82	6.52	2.10	34.12	18.44	67.57
3	-1	-1	+1	-1	9.64	6.23	2.25	33.07	18.11	65.48
4	-1	-1	+1	+1	9.95	5.89	1.90	34.09	17.75	67.51
5	-1	+1	-1	-1	10.50	5.45	1.92	31.97	17.87	63.31
6	-1	+1	-1	+1	10.36	6.19	2.20	33.59	18.76	66.52
7	-1	+1	+1	-1	11.16	6.31	2.35	33.28	19.82	65.90
8	-1	+1	+1	+1	11.31	6.61	2.20	36.26	20.12	71.80
9	+1	-1	-1	-1	8.94	6.49	2.28	34.80	17.72	68.92
10	+1	-1	-1	+1	8.51	6.39	2.27	33.88	17.17	67.08
11	+1	-1	+1	-1	8.68	7.12	2.10	38.07	17.90	75.38
12	+1	-1	+1	+1	9.95	6.54	2.02	35.05	18.51	69.41
13	+1	+1	-1	-1	10.38	5.98	2.33	37.29	18.69	73.84
14	+1	+1	-1	+1	10.35	5.75	2.22	35.18	18.31	69.67
15	+1	+1	+1	-1	10.99	8.03	2.72	41.48	21.74	82.13
16	+1	+1	+1	+1	11.44	8.51	2.86	45.91	22.82	90.92
17	0	0	0	0	10.00	6.44	2.25	35.23	18.69	69.77
18	0	0	0	0	10.07	6.23	2.33	36.87	18.63	73.02
19	0	0	0	0	9.93	6.49	2.27	34.60	18.69	68.52
20	0	0	0	0	10.05	6.51	2.15	35.80	18.71	70.89

Πίνακας 19 Αποτελέσματα δεύτερου σταδίου παραγοντικού σχεδιασμού όξινης υδρόλυσης αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου.

	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	Υδροξυτυροσόλη (mg/g Ξηρού)	Τυροσόλη (mg/g Ξηρού)	Ελευρωπαϊνή (mg/g Ξηρού)	TPC (mg/g Ξηρού)	Υδροξυτυροσόλη Τυροσόλη Ελευρωπαϊνή (mg/g Ξηρού)	Ποσοστό Παραλαβής TPC (% mg/g Ξηρού)
21	+1	+1	14.64	7.86	2.40	38.30	24.90	75.84
22	+1	-1	8.81	6.74	2.17	36.60	17.73	72.48
23	-1	+1	9.50	7.48	2.10	36.58	19.09	72.44
24	-1	-1	10.15	4.95	1.72	29.49	16.82	58.40
25	-1.414	0	8.69	5.93	2.07	31.46	16.69	62.30
26	+1.414	+3	10.20	6.52	2.27	35.05	18.99	69.41
27	0	+1.414	11.44	7.80	2.72	41.33	21.96	81.84
28	0	-1.414	8.92	6.94	2.42	38.63	18.28	76.50
29	0	0	10.83	6.37	2.21	38.50	19.41	76.24
30	0	0	11.03	6.75	2.34	39.10	20.12	77.43

Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση φαινολικού περιεχόμενου επιτυγχάνεται στο πείραμα με αριθμό 16. Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε με 50 g αποβλήτου, αραιώση με 300 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 3 ml θειικού οξέος, υπό συνεχή ανάδευση στις 300 rpm στους 70 °C, για 60 λεπτά. Η απομάκρυνση που παρατηρείται είναι 90,92% του φαινολικού περιεχομένου του αποβλήτου. Στο ίδιο πείραμα παρατηρείται η μέγιστη παραλαβή και των τριών επιμέρους φαινολικών που εξετάζονται. Το τελικό προϊόν περιέχει 11.44 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Υδροξυτυροσόλη, 8.61 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Τυροσόλη και 2.86 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Ελευρωπαΐνη. Στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο έχει υπολογιστεί με διαδοχικές εκχυλίσσεις στα 52 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου. Το χαμηλότερο ποσοστό παραλαβής φαινολικών παρατηρείται στο πείραμα με α/α 1 και στα πειράματα 24, 25, στα οποία η προσθήκη νερού και θειικού οξέος είναι χαμηλή.

5.3.2 Προσομοίωση Στατιστικού Μοντέλου

Η βελτιστοποίηση της διεργασίας και στην περίπτωση αυτή, γίνεται με την χρήση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού. Δύο παράγοντες, η αναλογία αποβλήτου προς νερό και η ποσότητα θειικού αξιολογήθηκαν με τη χρήση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού. Με την εφαρμογή της πολλαπλής ανάλυσης παλινδρόμησης στα αποτελέσματα των πειραμάτων του σχεδιασμού εξάγεται το πολυώνυμο δευτέρου βαθμού που περιγράφει την επίδραση των παραγόντων στην παραλαβή φαινολικών (εξαρτημένος παράγοντας). Μέσα από τον πειραματικό χώρο που περιγράφεται με τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό θα αξιολογηθεί η συμβολή του κάθε παράγοντα στην απόδοση της διεργασίας.

Η κωδικοποίηση των μεταβλητών εισόδου πραγματοποιείται με χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$x_f = \frac{X_f - X_f^{CP}}{\Delta X_f} \quad (26)$$

Όπου f είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή ($f = 1, \dots, 4$), x_f είναι η κωδικοποιημένη τιμή, X_f είναι η πραγματική τιμή, X_f^{CP} είναι η πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο και ΔX_f είναι το διάστημα μεταβολής του παράγοντα.

Η πρόβλεψη των μεταβλητών εξόδου (αποκρίσεων) πραγματοποιείται μέσω της εξίσωσης (27):

$$Y_{ελ} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_1 \beta_2 x_1 x_2 + \beta_1 \beta_1 x_1^2 + \beta_2 \beta_2 x_2^2 \quad (27)$$

Όπου $Y_{ελ}$ είναι η προβλεπόμενη απόκριση, δηλαδή το τελικό φαινολικό περιεχόμενο που εξάγεται σε mg/g ξηρού αποβλήτου, β_0 η αποτέμνουσα (interceptelement), β_1, β_2 , οι γραμμικοί συντελεστές των τεσσάρων παραμέτρων βελτιστοποίησης, $\beta_1 \beta_2$ ο συντελεστής συσχέτισης και $\beta_1 \beta_1, \beta_2 \beta_2$ οι συντελεστές των τετραγώνων των δύο παραμέτρων βελτιστοποίησης. Οι παράμετροι βελτιστοποίησης υπολογίζονται από τη εφαρμογή γραμμικής παλινδρόμησης στο λογισμικό Matlab (R2007b).

Και στην περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται στον Πίνακα 20, η ανάλυση διασποράς, η υψηλή τιμή του λόγου F (9,96) αλλά και η τιμή επιπέδου σημαντικότητας ($p < 0.0224$) στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης, επιβεβαιώνει την ικανοποιητική εφαρμογή του δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου. Η αμελητέα έλλειψη προσαρμογής σε σχέση με το καθαρό σφάλμα, καθώς και οι υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης του μοντέλου ($R^2 = 0.93$), επιβεβαιώνουν επίσης την εξαιρετική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

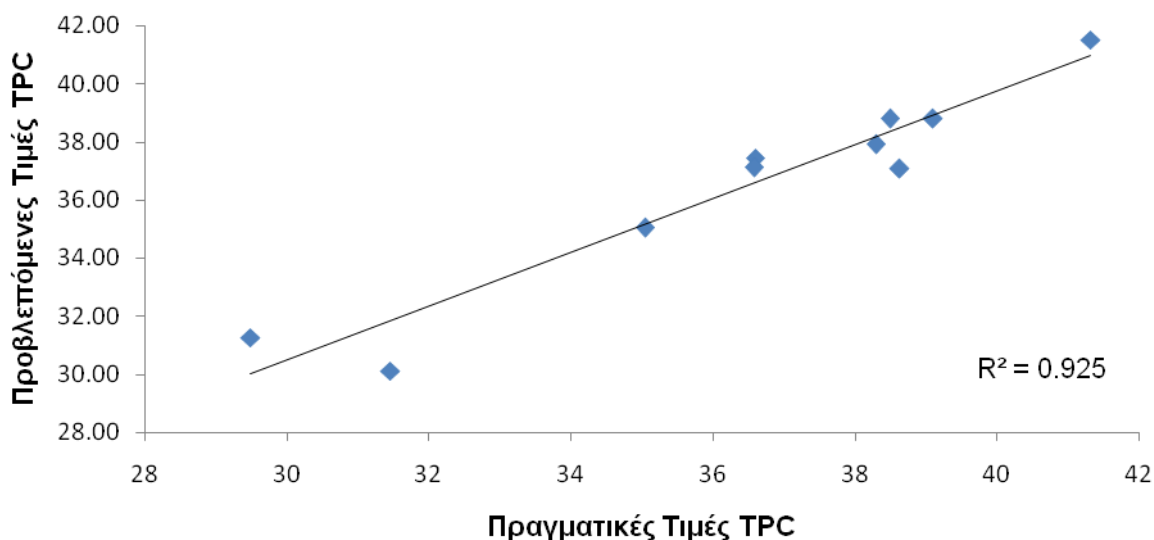
Πίνακας 20 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου

Πηγή	Βαθμοί ελευθερίας	Άθροισμα τετραγώνων	Μέσο άθροισμα τετραγώνων	Τιμή F	$P > F$
Μοντέλο	5	109,715	21,94	9,96	0.0224
Σφάλμα	4	8,81	2,2		
Έλλειψη προσαρμογής	3	8,63	2,88	15,98	0,18
Καθαρό σφάλμα	1	0,18	0,18		
Σύνολο	4	8,81			

Οι προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 21 και η σύγκρισή τους με τα πειραματικά αποτελέσματα δίνεται στο Σχήμα 24

Πίνακας 21 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού

	H ₂ O (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	TPC (mg/g Ξηρού)	Προβλεπόμενη απόδοση TPC	Απόκλιση
21	+1	+1	+1	+1	38.30	37.90	-0.40
22	+1	-1	+1	+1	36.60	37.44	0.84
23	-1	+1	+1	+1	36.58	37.12	0.54
24	-1	-1	+1	+1	29.49	31.27	1.78
25	-1.414	0	+1	+1	31.46	30.11	-1.35
26	+1.414	+3	+1	+1	35.05	35.03	-0.02
27	0	+1.414	+1	+1	41.33	41.52	0.19
28	0	-1.414	+1	+1	38.63	37.06	-1.57
29	0	0	+1	+1	38.50	38,80	0.30
30	0	0	+1	+1	39.10	38,80	-0.30



Σχήμα 24 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παλινδρόμησης για τον υπολογισμό των παραμέτρων της εξίσωσης (27) οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης

Παράμετροι	Εκτίμηση	Σταθερό σφάλμα	Αναλογία t	Πιθανότητα > t
Διαφορά ύψους	38,8	1,049	36,97	<0,0001
β₁	1,738	0,525	3,31	0,0296
β₂	1,576	0,525	3,00	0,0398
β₁ β₂	-1,348	0,742	-1,82	0,1436
β₁ β₁	-3,116	0,694	-4,49	0,0109
β₂ β₂	0,246	0,694	0,35	0,7407

Με βάση τα παραπάνω η εξίσωση (27) γράφεται:

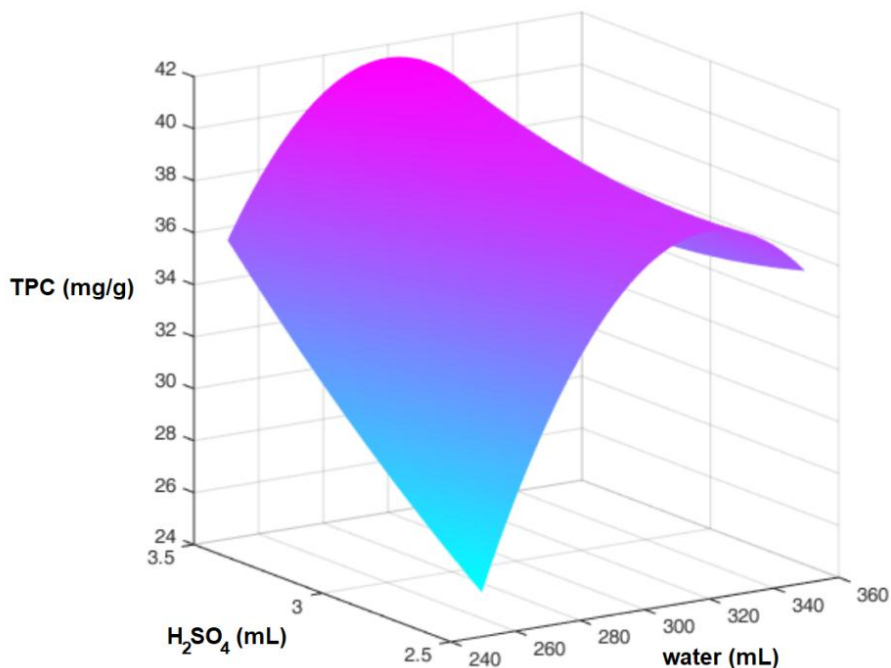
$$Y_{ελ} = 38,8 + 1,738x_1 + 1,576x_2 - 1,348x_1x_2 - 3,116x_1^2 + 0,246x_2^2$$

Μέσω της κατανομής t-Student προκύπτει ότι οι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν της παραλαβή των φαινολικών από την συγκεκριμένη διεργασία είναι η ποσότητα νερού που προστίθεται στο απόβλητο (β₁), η οποία επιδρά θετικά στην απόδοση αλλά και η ποσότητα θειικού οξέος (β₂), η οποία επίσης επιδρά θετικά στην απόδοση. Αντίθετα, το τετράγωνο της ποσότητας νερού (β₁β₁) επιδρά αρνητικά καθώς η αύξησή του μειώνει την απόδοση της διεργασίας. Το τετράγωνο της ποσότητας θειικού οξέος (β₂β₂), και ο γραμμικός συνδυασμός της ποσότητας νερού με το θειικό οξύ (β₁β₂) δεν επιδρούν ουσιαστικά στην απόδοση του συστήματος και θεωρούνται μη σημαντικές παράμετροι.

Όπως αναφέρθηκε, οι τετραγωνικοί όροι υποδεικνύουν τον τρόπο κύρτωσης της επιφάνειας απόκρισης (καμπυλότητα της επιφάνειας) και το αρνητικό πρόσημο των τετραγωνικών όρων υποδεικνύει αποκλίνουσα επιφάνεια. Η επίδραση της κάθε παραμέτρου ξεχωριστά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους παριστάνονται γραφικά με τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά γραφήματα που

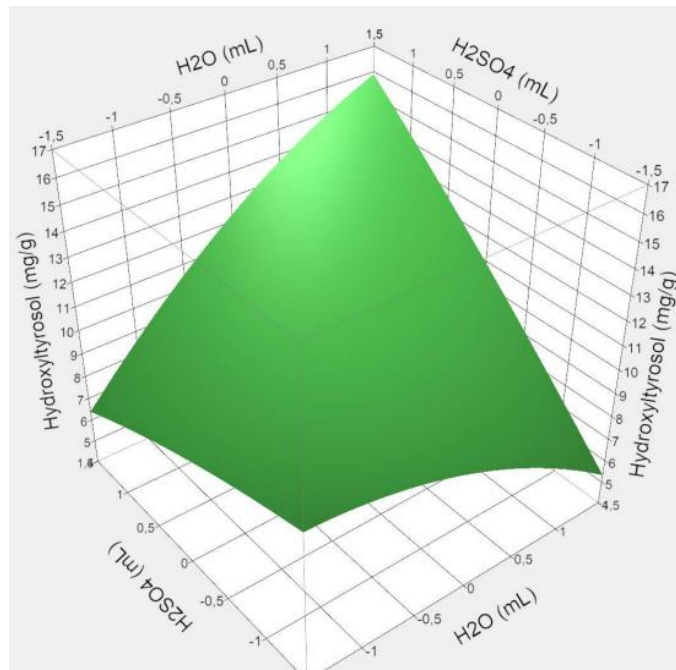
ακολουθούν. Τα γραφήματα των μη σημαντικών παραμέτρων δεν παρουσιάζονται.

Όπως προκύπτει από το μοντέλο και την επιφάνεια απόκρισης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 25, οι βέλτιστες συνθήκες, στις οποίες αναμένεται το μεγαλύτερο ποσοστό παραλαβής φαινολικών ενώσεων από την διεργασία είναι προσθήκη 304 ml απιονισμένου νερού σε 50g αποβλήτου (αναλογία στερεού – υγρού: 0,164) με προσθήκη 3,5 ml θειικού οξέος και συνεχή ανάδευση στους 70 °C για 60 min.

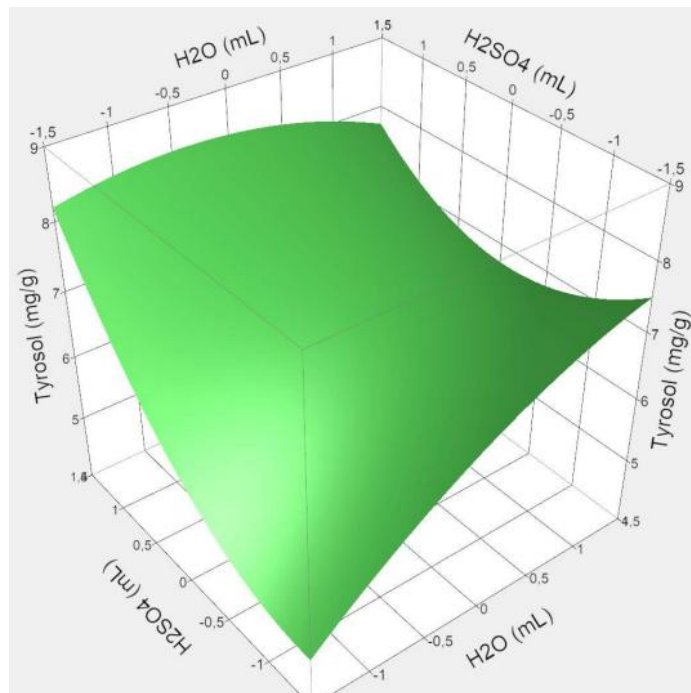


Σχήμα 25 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας φαινολικών ενώσεων συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται

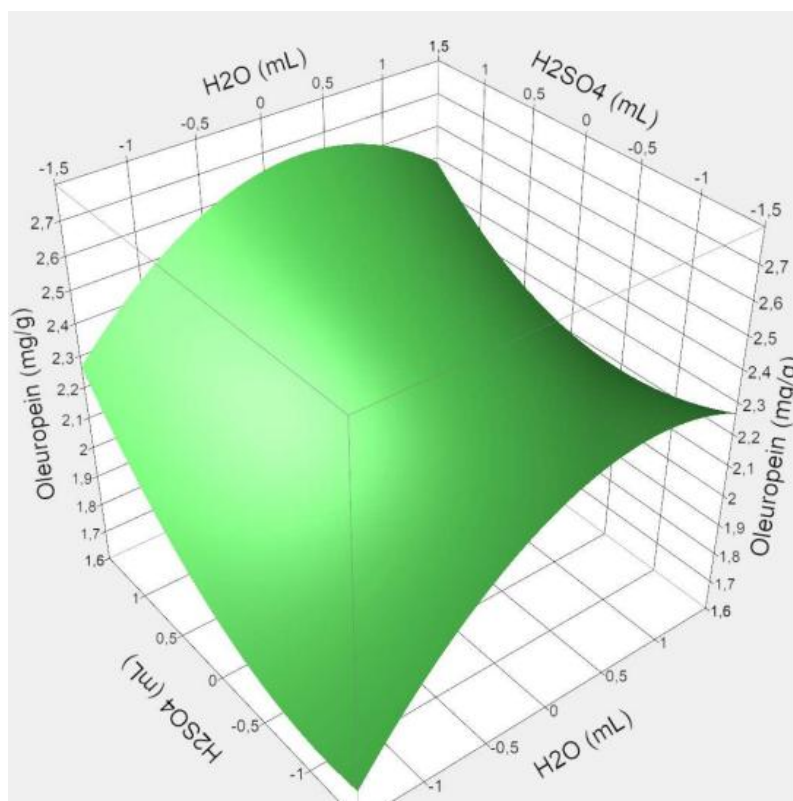
Με τον ίδιο τρόπο επεξεργασίας προέκυψαν και οι αντίστοιχες επιφάνειες για τα τις επιμέρους φαινολικές ενώσεις (Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη και Ελευρωπαΐνη) που παρατίθενται παρακάτω



Σχήμα 26 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Υδροξυτυροσόλης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται



Σχήμα 27 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Τυροσόλης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται



Σχήμα 28 Επιφάνεια απόκρισης της ποσότητας Ελευρωπαΐνης συναρτήσει της ποσότητας θειικού οξέος και της ποσότητας νερού που προστίθεται

Από τα διαγράμματα αυτά αλλά και τα αποτελέσματα του μοντέλου προκύπτει ότι η απόδοση της διεργασίας παραλαβής των επιμέρους φαινολικών γενικώς ευνοείται από την αύξηση της αραίωσης του αποβλήτου κατά την όξινη υδρόλυσή αλλά και από την αύξηση της ποσότητας του θειικού οξέος που προστίθεται.

Η συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων επικύρωσης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο, υποδηλώνουν αφενός την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το υπό εξέταση σύστημα και αφετέρου, υποδεικνύεται η ανοχή του μοντέλου σε εξωτερικούς θορύβους και μεταβολές στα επίπεδα των παραμέτρων. (Sakkas, Islam, Stalikas, & Albanis, 2010)

Μετά το πέρας των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού, πραγματοποιείται πείραμα επικύρωσης στις βέλτιστες συνθήκες κατά το οποίο επιβεβαιώθηκαν τα συμπεράσματα που προέκυψαν παραπάνω. Έτσι παράχθηκε μία επαρκής

ποσότητα υδατικού διαλύματος φαινολικών για να οδηγηθεί στις μεμβράνες υπερδιήθησης που είναι το επόμενο στάδιο της διεργασίας.

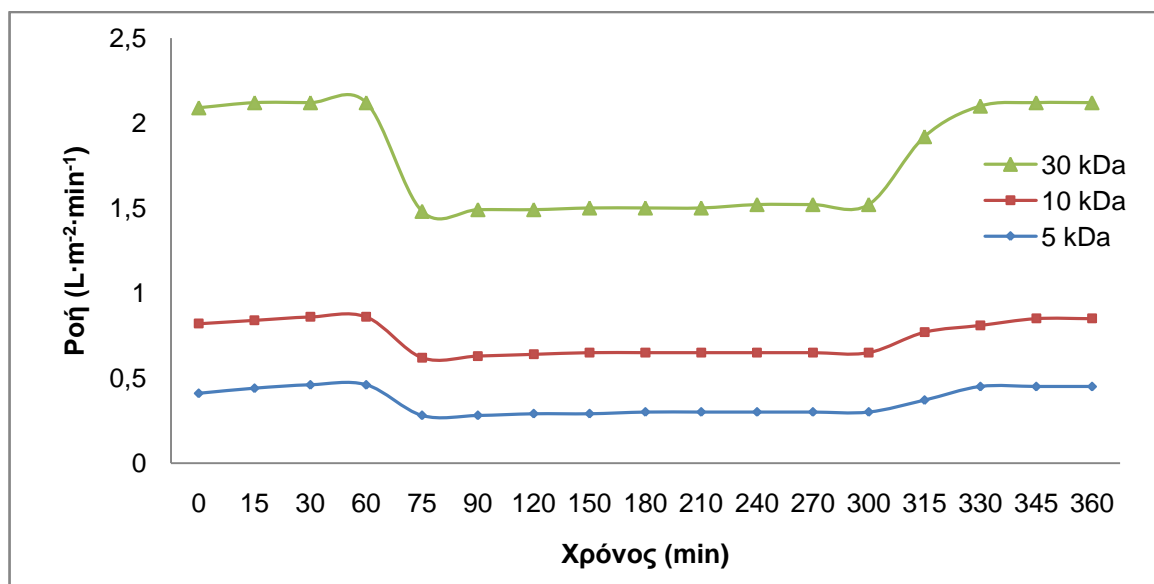
5.3.3 Παράμετροι Ροής κατά την Υπερδιήθηση (UF)

Στον Πίνακα 23 που ακολουθεί, δίνονται οι τιμές της ροής περάσματος συναρτήσει του χρόνου:

- του αρχικού διαλύματος φαινολικών, μετά από την αραίωση και την μικροδιήθηση, μέσα από την μεμβράνη με MWCO 30 kDa
- του διηθήματος της μεμβράνης 30 kDa ως διάλυμα τροφοδοσίας της μεμβράνης 10 kDa και
- του διηθήματος της μεμβράνης 10 kDa

Πίνακας 23 Πειραματικές τιμές της ροής κατά την υπερδιήθηση στις τρεις μεμβράνες

Χρόνος (min)	ΜΕΜΒΡΑΝΗ			Διεργασία
	30 kDa	10 kDa	5 kDa	
	Ροή Περάσματος ($L \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$)			
0	2,09	0,82	0,41	Υπερδιήθηση καθαρού νερού
15	2,12	0,84	0,44	
30	2,12	0,86	0,46	
60	2,12	0,86	0,46	
75	1,48	0,62	0,28	Υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος φαινολικών
90	1,49	0,63	0,28	
120	1,49	0,64	0,29	
150	1,5	0,65	0,29	
180	1,5	0,65	0,3	
210	1,5	0,65	0,3	
240	1,52	0,65	0,3	
270	1,52	0,65	0,3	
300	1,52	0,65	0,3	
315	1,92	0,77	0,37	
330	2,1	0,81	0,45	Υπερδιήθηση καθαρού νερού
345	2,12	0,85	0,45	
360	2,12	0,85	0,45	



Σχήμα 29 Ροή κατά την υπερδιήθηση στις μεμβράνες υπερδιήθησης

Στον Πίνακα 24 παρατίθενται οι τιμές της ροής σε κάθε ρεύμα και για κάθε τύπο μεμβράνης κατά την υπερδιήθηση.

Πίνακας 24 Χαρακτηριστικά ροής πειραμάτων υπερδιήθησης

	30kDa	10kDa	5kDa
	$L/(m^2 \cdot min)$		
Αρχική Ροή νερού (J_{wo})	2,12	0,86	0,46
Αρχική ροή διηθήματος (J_{so})	1,48	0,62	0,28
Τελική ροή διηθήματος (J_s)	1,52	0,65	0,30
Τελική Ροή Νερού (J_{wf})	2,12	0,86	0,46

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υδατικών διαλυμάτων πλούσιων σε φαινολικές ενώσεις κατά την υπερδιήθηση υπολογίστηκαν οι παράμετροι ροής για κάθε μεμβράνη οι οποίες δίνονται στον Πίνακα 25.

Πίνακας 25 Παράμετροι ροής κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης

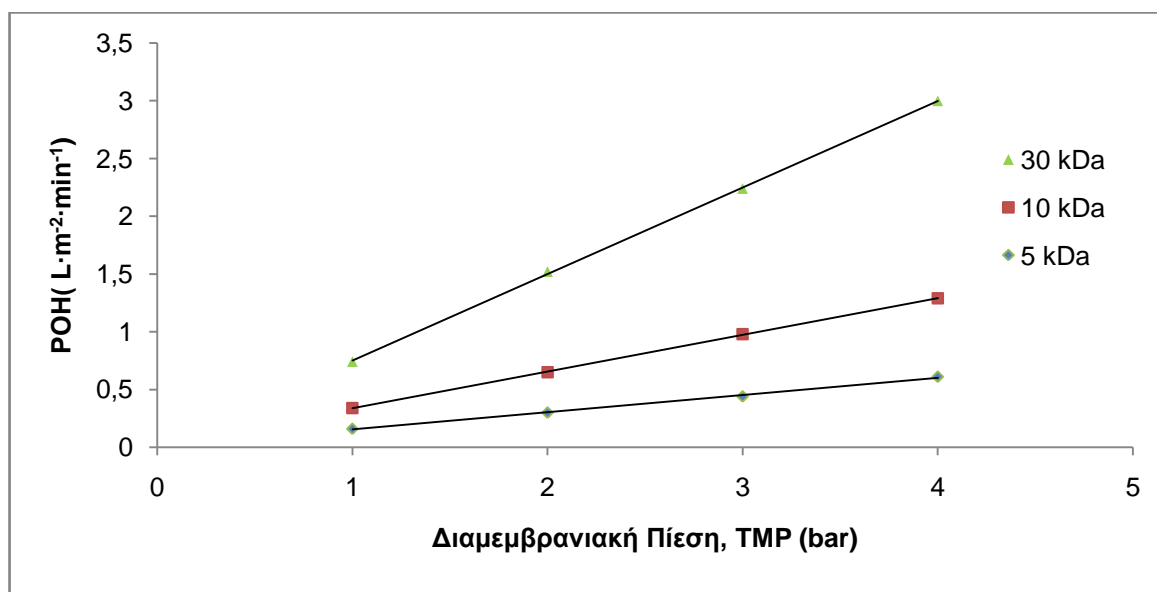
	RF (%)	100-RF (%)	FR (%)	100-FR (%)	FR-RF (%)
30 kDa	71,70	28,30	100	0	28,30
10 kDa	75,58	24,42	98,84	1,16	23,26
5 kDa	65,22	34,78	97,83	2,17	32,61

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι για όλες τις μεμβράνες επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό ανάκτησης ροής μετά την υπερδιήθηση των διαλυμάτων φαινολικών ενώσεων. Έτσι η μόνιμη πτώση ροής του καθαρού νερού είναι μικρότερη του 2,17% και παρατηρείται στη μεμβράνη 5 kDa. Στις μεμβράνες 10 kDa και 30 kDa οι τιμές της μόνιμης πτώση ροής είναι ακόμα μικρότερες 1.6% και 0.0%, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι δεν υφίσταται το φαινόμενο έμφραξης (fouling) των μεμβρανών κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης των διαλυμάτων φαινολικών.

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι παρά τη διαφορά του ονομαστικού μοριακού βάρους αποκοπής (MWC0) των μεμβρανών η σχετική ροή στην μεμβράνη 10 kDa παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της ροής στη μεμβράνη 30 kDa με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης μακρομορίων (σακχάρων, συμπλόκων) στο αρχικό διάλυμα (Initial) και την απομάκρυνση τους στο συμπύκνωμα κατά το πρώτο στάδιο της UF με την μεμβράνη 30kDa. Έτσι το διάλυμα τροφοδοσίας της μεμβράνης 10kDa είναι απαλλαγμένο από τα μεγαλομόρια αυτά και παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά ροής.

Στο Σχήμα 30 που ακολουθεί δίνεται η ροή κατά την υπερδιήθηση σε συνάρτηση με την διαμεμβρανιακή πίεση (transmembrane pressure, TMP) στο οποίο φαίνεται ότι η εξάρτηση είναι γραμμική και αντιστρεπτή. Αυτό καταδεικνύει ότι δεν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης και συνεπώς η αντίσταση στη ροή κατά την διεργασία υπερδιήθησης του υδατικού διαλύματος φαινολικών οφείλεται αφενός στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και της

επιφάνειας κάθε μεμβράνης και αφετέρου στο μέγεθος και σχήμα των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα.



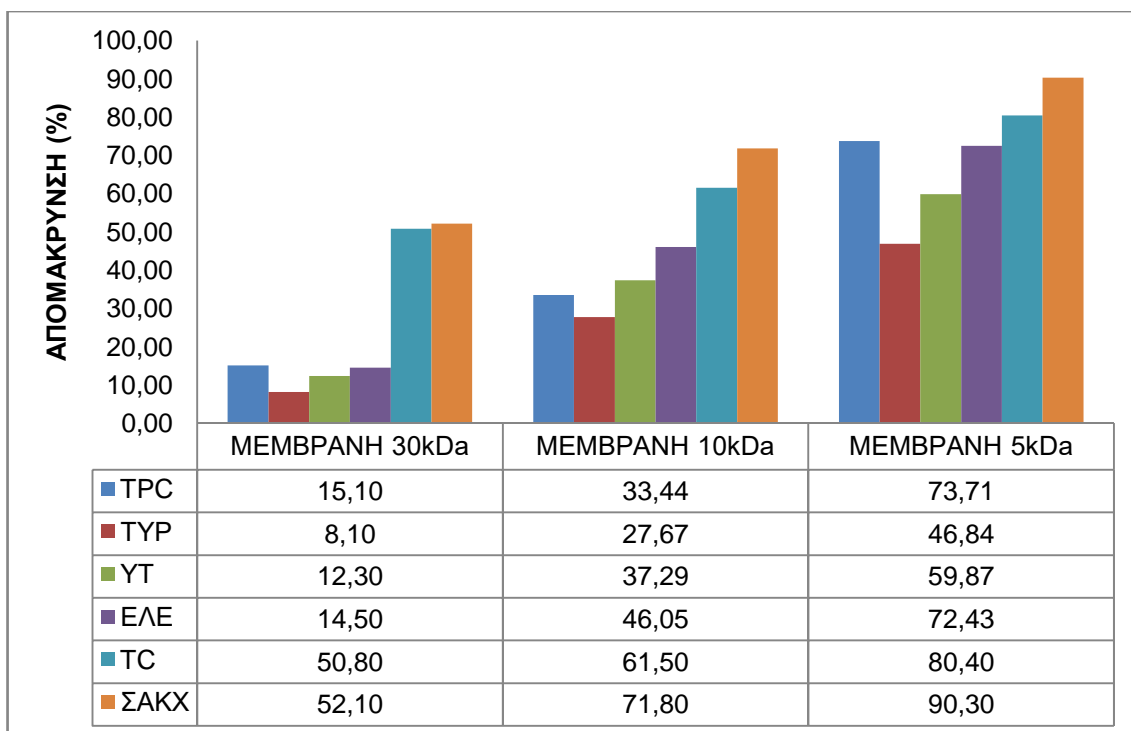
Σχήμα 30 Ροή κατά την υπερδιήθηση συναρτήσει της διαμεμβρανιακής πίεσης (TMP)

5.3.4 Απομάκρυνση Φαινολικών κατά την Υπερδιήθηση

Στο Σχήμα 31 που ακολουθεί δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του συνολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC), της Τυροσόλης (ΤΥΡ), της Υδροξυτυροσόλης (ΥΤ), της Ελευρωπαΐνης (ΕΛΕ), του ολικού άνθρακα (TC) και των σακχάρων (ΣΑΚΧ) σε κάθε στάδιο της υπερδιήθησης σε σχέση με την αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση στο αρχικό διάλυμα.

Όπως προκύπτει, κατά την υπερδιήθηση με την μεμβράνη 30 kDa απομακρύνεται το 15,1% των συνολικών φαινολικών ενώσεων με το 8,96% του διαλύματος τροφοδοσίας να βρίσκεται στο συμπύκνωμα και ένα 6,14% να συγκρατείται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Στην μεμβράνη 10 kDa συγκρατείται ένα επιπλέον 21,6% των φαινολικών από το διάλυμα τροφοδοσίας (33,4% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα), από το οποίο το 5% προσροφάται στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης ενώ το 16,6% οδηγείται στο συμπύκνωμα. Τέλος, στην μεμβράνη 5 kDa στο διήθημα περνάει το 39,5% του διαλύματος τροφοδοσίας της, δηλαδή έχει απομακρυνθεί ένα επιπλέον 61,5% των

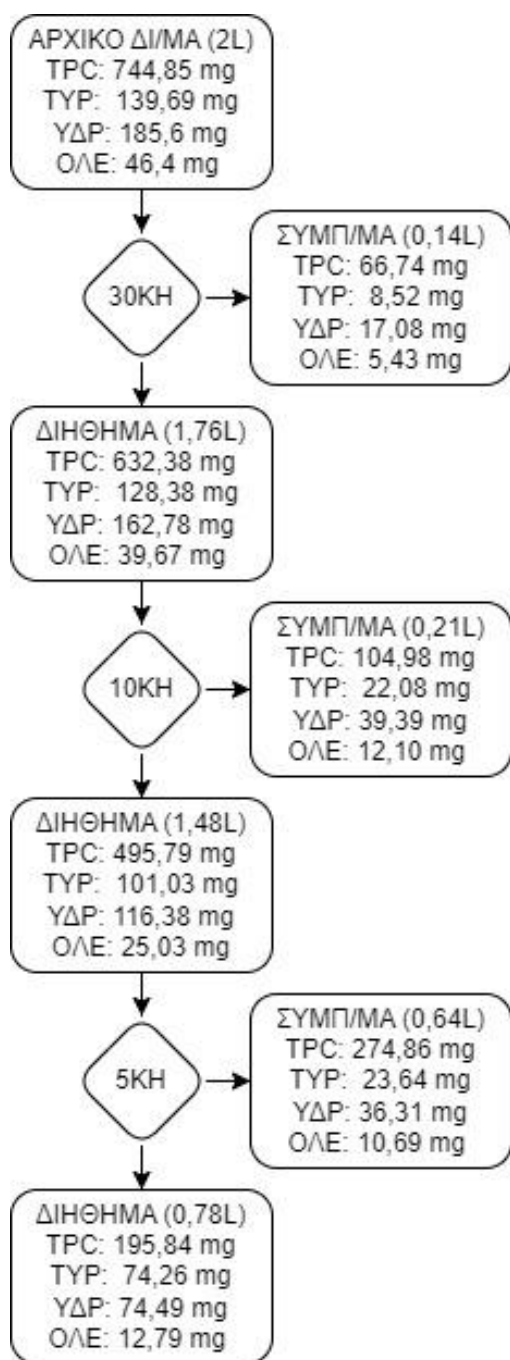
φαινολικών που αντιστοιχεί συνολικά σε απομάκρυνση του 73,71% του φαινολικού περιεχομένου από το αρχικό διάλυμα. Στην μεμβράνη αυτή (5 kDa) στο συμπύκνωμα περιέχεται το 36,9% των φαινολικών από το διάλυμα τροφοδοσίας με ταυτόχρονη συγκράτηση ενός 3,9% στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης.



Σχήμα 31 Ποσοστιαία απομάκρυνση συστατικών κατά τα στάδια υπερδιήθησης σε σχέση με το αρχικό υδατικό διάλυμα φαινολικών ενώσεων

Για τις επιμέρους φαινολικές ενώσεις που εξετάζονται προκύπτει ότι κατά την διεργασία υπερδιήθησης με τη μεμβράνη 30 KDa η απομάκρυνση των τριών φαινολικών είναι χαμηλή (8,1% για την Τυροσόλη, 12,3% για την Υδροξυτυροσόλη και 14,5% για την Ελευρωπαΐνη).

Στο διήθημα της μεμβράνης 10 kDa περνάει το 72,33% της Τυροσόλης που περιέχεται στο αρχικό διάλυμα, το 62,71% της Υδροξυτυροσόλης και το 53,95% της Ελευρωπαΐνης. Στο αντίστοιχο συμπύκνωμα περιέχεται το 15,81% της Τυροσόλης, το 21,22% της Υδροξυτυροσόλης και το 26,08% της Ελευρωπαΐνης του αρχικού διαλύματος.



Σχήμα 32 Ισοζύγιο φαινολικών ενώσεων στις διεργασίες υπερδιήθησης

Τέλος στην μεμβράνη 5kDa τα αντίστοιχα ποσοστά σε σχέση με το αρχικό διάλυμα είναι 53,16% της Τυροσόλης περνάει στο διήθημα ενώ το 16,92% βρίσκεται στο συμπύκνωμα. Το 40,13% της Υδροxyτυροσόλης περνάει στο διήθημα ενώ το 19,56% κατακρατείται στο συμπύκνωμα ενώ για την Ελευρωπαΐνη τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 27,57% και 23,04%.

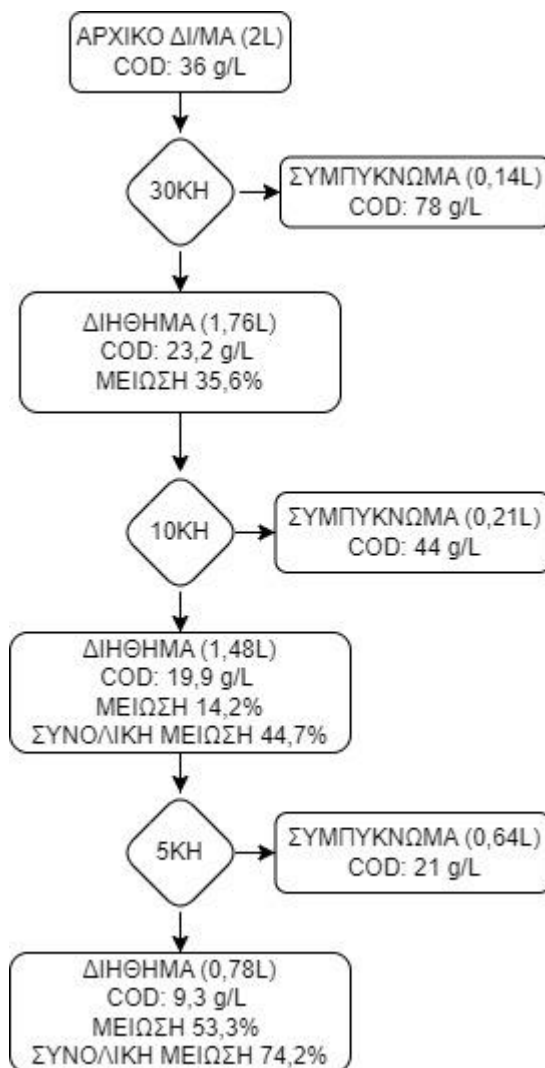
Στο Σχήμα 32 δίνεται το ισοζύγιο μάζας του συνολικού φαινολικού περιεχομένου και των επιμέρους φαινολικών ενώσεων που εξετάζονται (TYP, YT και ΕΛΕ) κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης στις τρεις μεμβράνες. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος της ένωσης τόσο αυξάνεται και η συγκράτησή της από την κάθε μεμβράνη σε κάθε περίπτωση. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι στην υπερδιήθηση ο διαχωρισμός των ενώσεων καθορίζεται σε ένα μεγάλο ποσοστό από το μέγεθος του μορίου. Παράλληλα παρατηρείται ότι όσο μειώνεται το μέγεθος

του ονομαστικού μοριακού βάρους αποκοπής των μεμβρανών τόσο αυξάνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του συνολικού φαινολικού

περιεχομένου αλλά και των επιμέρους φαινολικών ενώσεων. Η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στη μεμβράνη 30 kDa σε σχέση με την αντίστοιχη στη 10 kDa ενώ στην 5 kDa

παρατηρείται η χαμηλότερη προσρόφηση στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων ευνοεί την προσέγγιση των μορίων των φαινολικών σε μεγαλύτερη επιφάνεια της μεμβράνης και την ανάπτυξη υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεγαλύτερου αριθμού μορίων με την επιφάνεια της μεμβράνης.

5.3.5 Μείωση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD), Σακχάρων και Ολικού Άνθρακα (TC) κατά την Υπερδιήθηση



Σχήμα 33 Ισοζύγιο COD στις διεργασίες υπερδιήθησης

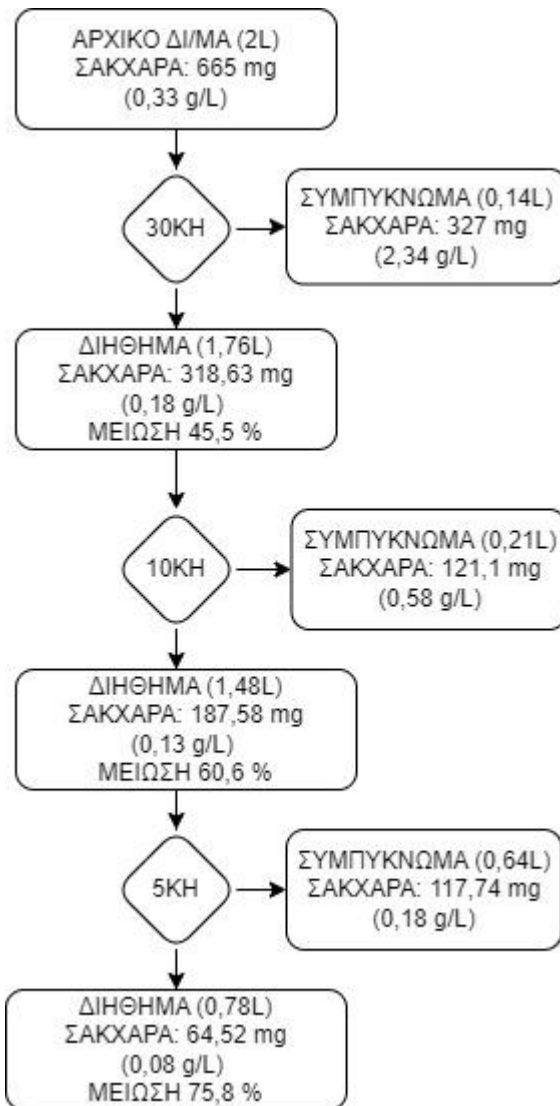
τροφοδοσίας και κατά 60,1% σε σχέση με το απόβλητο. Στο διήθημα της μεμβράνης με MWCO 10 kDa το COD μειώνεται κατά ένα επιπλέον ποσοστό

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος χαρακτηρισμού των αποβλήτων γενικότερα και σημαντικός δείκτης καθορισμού της διεργασίας διαχείρισης που θα εφαρμοστεί περαιτέρω. Η προτεινόμενη μέθοδος για την εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων από τα απόβλητα του διασπαστικού ελαιοτριβείου, επιτυγχάνει και την δραστική μείωση του COD του αποβλήτου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 33. Προκύπτει ότι από τα στάδια της όξινης υδρόλυσης, της φυγοκέντρωσης και της μικροδιήθησης συνολικά το COD μειώνεται κατά 59,6% και συγκεκριμένα μειώνεται από 89,2 g/L στο αρχικό απόβλητο σε 36 g/L αμέσως πριν την είσοδο στις μεμβράνες. Στο διήθημα της

μεμβράνης με MWCO 30k Da το COD έχει μειωθεί κατά 35,6% σε σχέση με το διάλυμα

14,2% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, κατά 60,1% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών και κατά 77,7% σε σχέση με το απόβλητο. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την μεμβράνη με MWCO 5 kDa είναι 53,3% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, 74,2% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών και κατά 90,2% σε σχέση με το απόβλητο.

Οι τιμές του COD για τα συμπυκνώματα είναι 78g/L για το συμπύκνωμα της μεμβράνης 30 kDa, 44 g/L για το συμπύκνωμα της μεμβράνης 10 kDa και 9,3 g/L για το αντίστοιχο της μεμβράνης 5 kDa. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης ως μέθοδο επεξεργασίας των συγκεκριμένων ροών από οποιαδήποτε μεμβράνη επιλεγεί ως κατάλληλη.



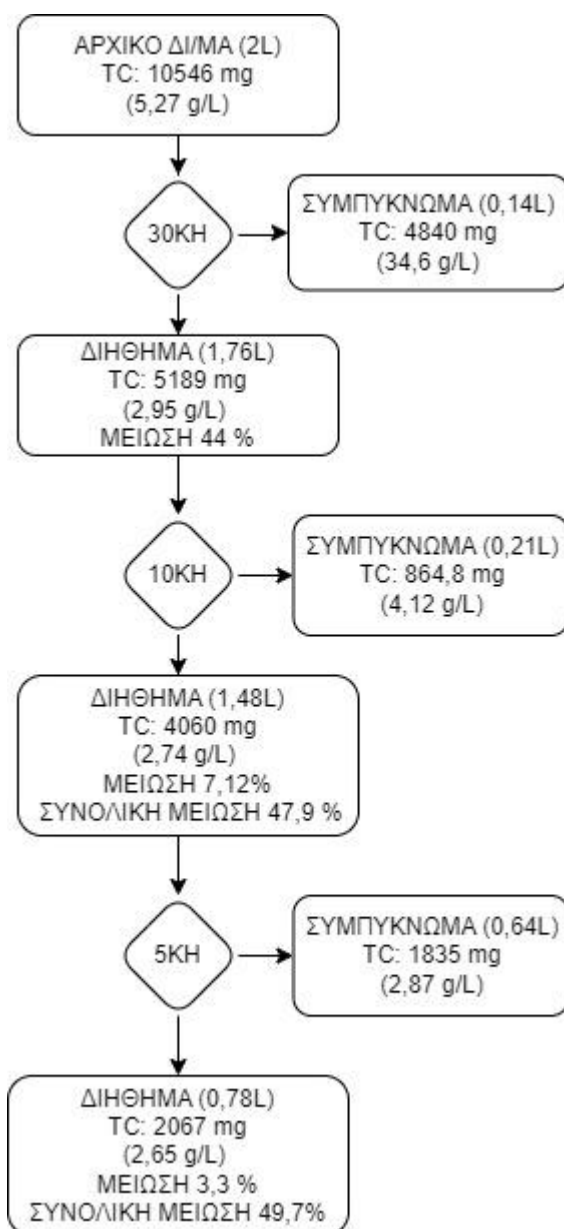
Από τον ποσοτικό προσδιορισμό των αναγωγικών σακχάρων με την μέθοδο DNS προκύπτουν οι απόλυτες ποσότητες και οι συγκεντρώσεις σε ισοδύναμα γλυκόζης σε όλα τα ρεύματα τροφοδοσίας, περάσματος και συμπυκνωμάτων (Σχήμα 34). Η συγκέντρωση των σακχάρων στο απόβλητο μετριέται 9,02 g/L και από τα στάδια της όξινης υδρόλυσης, της φυγοκέντρωσης για την απομάκρυνση των στερεών και από την μικροδιήθηση προκύπτει το υδατικό διάλυμα που έχει συγκέντρωση σακχάρων 1,32 g/L. Δηλαδή η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης σακχάρων αγγίζει το 85% ήδη πριν το διάλυμα οδηγηθεί στην υπερδιήθηση. Στη συνέχεια παρατηρείται ότι στην μεμβράνη με 30 kDa ονομαστικό μοριακό βάρος

Σχήμα 34 Ισοζύγιο σακχάρων στις διεργασίες υπερδιήθησης

αποκοπής περισσότερη από τη μισή ποσότητα σακχάρων οδηγείται στο συμπύκνωμα γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη μεγαλομορίων, πιθανώς πολυσακχαριτών, που απομακρύνονται από την συγκεκριμένη μεμβράνη. Σε κάθε μεμβράνη ένα ποσοστό περίπου 3% δεν εμφανίζεται τόσο στο διήθημα όσο και στο συμπύκνωμα και συνεπώς κατακρατείται στην επιφάνεια της μεμβράνης

μέσω προσρόφησης.

Σε σχέση με τον ολικό άνθρακα στα ρεύματα κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης προκύπτει το ισοζύγιο του Σχήμα 35. Η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης ανά στάδιο βαίνει μειούμενη όσο μειώνεται το μέγεθος των πόρων που πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη μικρών οργανικών μορίων στο διάλυμα που δεν συγκρατούνται από τις μεμβράνες. Έτσι, ενώ στην μεμβράνη με MWCO 30 kDa παρατηρείται σημαντική μείωση του ολικού άνθρακα (44%), σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, στη συνέχεια κατά το πέρασμα από την μεμβράνη 10 kDa ο ολικός άνθρακας μειώνεται επιπλέον κατά μόλις 7,12 %. Στο τελευταίο στάδιο μέσω της μεμβράνης 5 kDa, η επιπλέον μείωση του ολικού άνθρακα αγγίζει το 3,3%. Συμπερασματικά, κατά την υπερδιήθηση στην μεμβράνη 30 kDa φαίνεται να απομακρύνονται τα μεγάλα οργανικά μόρια, τα οποία κατά ένα μεγάλο ποσοστό είναι πολυσακχαρίτες και



Σχήμα 35 Ισοζύγιο φαινολικών ενώσεων, αναγωγικών σακχάρων και COD κατά την υπερδιήθηση

σύμπλοκα σακχάρων πιθανώς με φαινολικές ενώσεις αλλά και άλλα οργανικά

μόρια που βρίσκονται στο αρχικό διάλυμα τροφοδοσίας. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί το συμπέρασμα που εξάγεται από τις παρατηρήσεις των παραμέτρων ροής, στις οποίες η μείωση ροής στη μεμβράνη 30 kDA ήταν αυξημένη σε σχέση με τις μεμβράνες με μικρότερους πόρους καθώς λόγω των μεγάλων μορίων η έμφραξη των πόρων της μεμβράνης είναι ελαφρώς μεγαλύτερη.

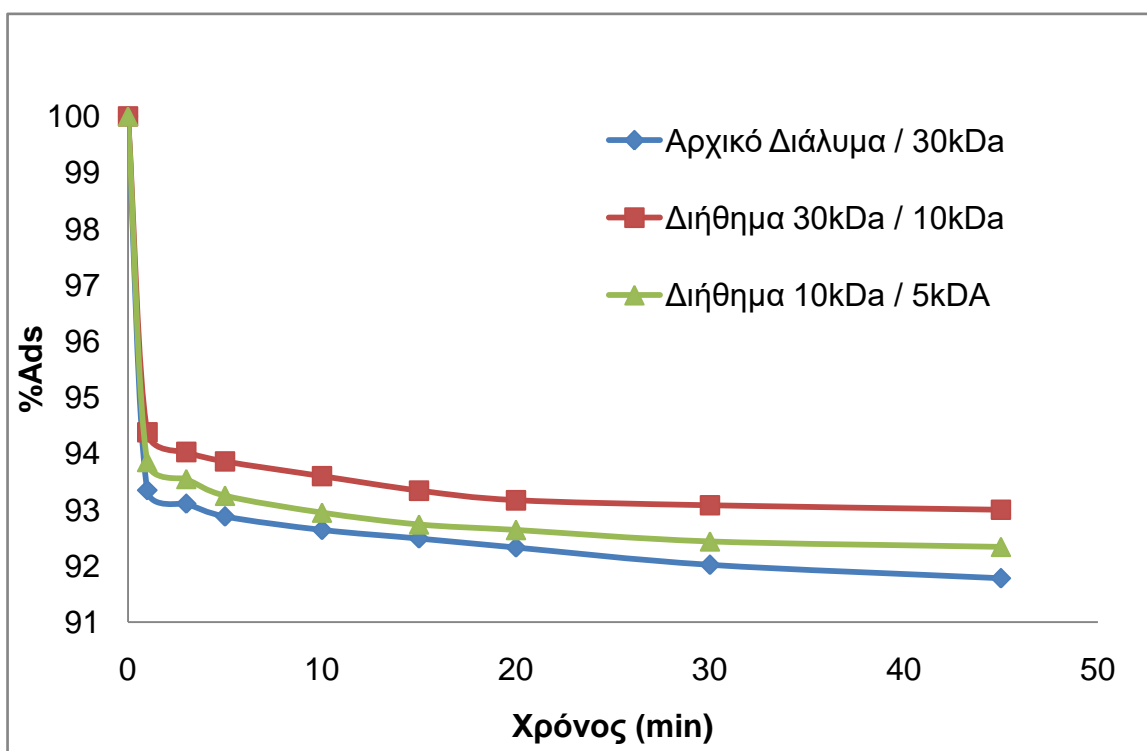
5.3.6 Μελέτη προσρόφησης στην Επιφάνεια των Μεμβρανών

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα πειράματα στατικής προσρόφησης δίνονται στον Πίνακα 26

Πίνακας 26 Πειράματα στατικής προσρόφησης φαινολικών ενώσεων στις μεμβράνες UF

t (min)	Τροφοδοσία/ Μεμβράνη		
	Αρχικό Διάλυμα / 30kDa	Διήθημα 30kDa / 10kDa	Διήθημα 10kDa / 5kDa
	Ποσοστιαία Προσρόφηση (%Ads)		
0	100	100	100
1	93,35	94,38	93,85
3	93,11	94,03	93,55
5	92,88	93,86	93,25
10	92,64	93,6	92,95
15	92,49	93,34	92,74
20	92,33	93,17	92,64
30	92,02	93,08	92,44
45	91,78	93	92,34

Κατά τα πειράματα στατικής προσρόφησης στις μεμβράνες υπερδιήθησης παρατηρείται συγκράτηση φαινολικών ενώσεων του υπερκείμενου διαλύματος κατά ένα ποσοστό 8,2% στη μεμβράνη με MWCO 30 kDa, κατά 7% στην μεμβράνη 10 kDa και κατά 7,7% στην μεμβράνη με μοριακό βάρος αποκοπής 5 kDa. Όπως και στα πειράματα υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής, η προσρόφηση στην επιφάνεια της μεμβράνης με ονομαστικό μοριακό βάρος αποκοπής 30 kDa παρατηρείται ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με τις άλλες δύο μεμβράνες, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και στη δυνατότητα προσρόφησης μεγαλύτερων μορίων σε αυτούς.

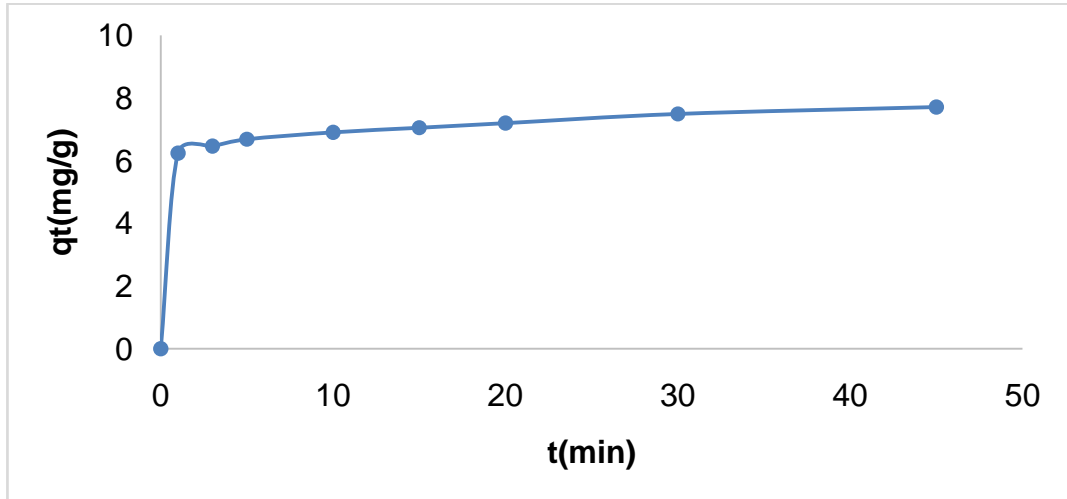


Σχήμα 36 Διάγραμμα μετρήσεων στατικής προσρόφησης του Αρχικού διαλύματος στην επιφάνεια της μεμβράνης 30 kDa, του διηθήματος της 30 kDa στην επιφάνεια της μεμβράνης 10 kDa και του διηθήματος της 10 kDa στην επιφάνεια της μεμβράνης 5 kDa

5.3.7 Κινητικές Προσρόφησης στην Επιφάνεια των Μεμβρανών

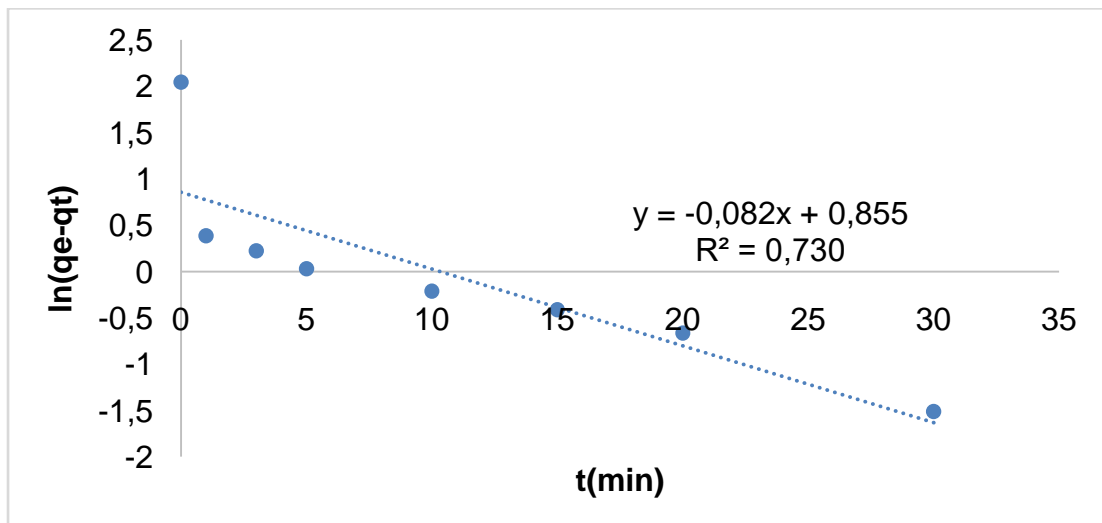
Για την μελέτη της κινητικής της διεργασίας στατικής προσρόφησης γίνεται χρήση των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης (ψ-π-τ) και ψευδο-δεύτερης τάξης (ψ-δ-τ) που περιγράφονται στην ενότητα 3.2. Για το σκοπό αυτό απαιτείται ο

υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών στο διάλυμα σε mgGAE/L στο διάλυμα (C_t) συναρτήσει του χρόνου και η συγκέντρωση προσρόφησης στη μεμβράνη (q_t).



Σχήμα 37 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του αρχικού διαλύματος (Initial) στη μεμβράνη 30KDa.

Η γραμμική προσαρμογή του μοντέλου ψ-π-τ γίνεται με την χάραξη των διαγραμμάτων $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t , στα οποία η κλίση της προκύπτουσας ευθείας δίνει τιμή της παραμέτρου k_1 (Σχήμα 38)



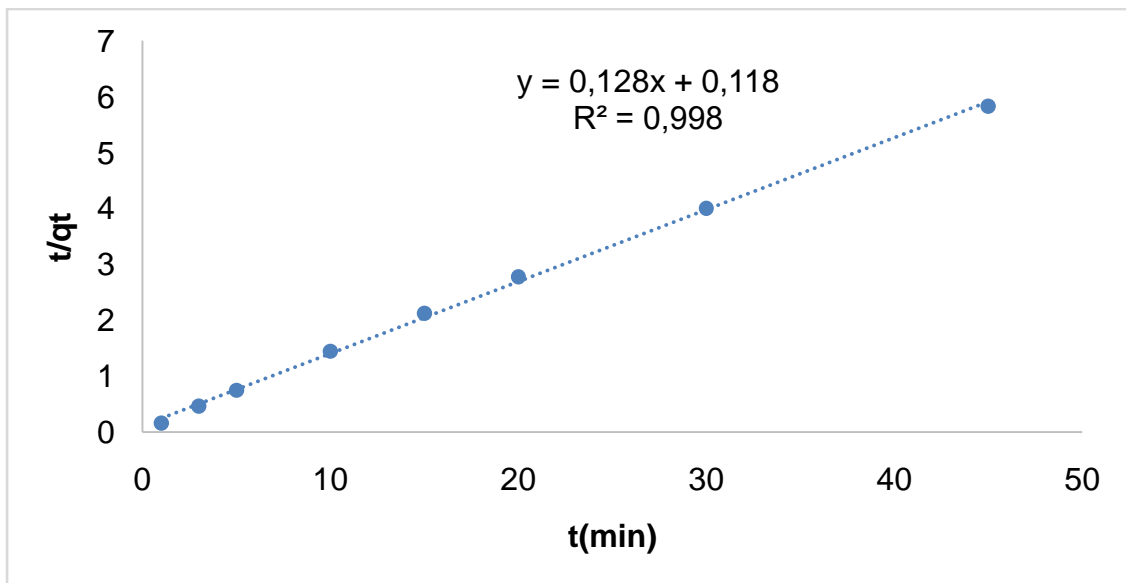
Σχήμα 38 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) στη μεμβράνη 30kDa

Από την εξίσωση της γραμμικής προσαρμογής προκύπτει η σταθερά k_1 :

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

Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι σχετικά χαμηλός με τιμή $R^2=0.73$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-π-τ δεν περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Για να εξακριβωθεί η ικανότητα προσαρμογής του μοντέλου ψ-δ-τ στα πειραματικά δεδομένα, δημιουργήθηκαν διαγράμματα t/q_t ως συνάρτηση του χρόνου t . Οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_2 υπολογίστηκαν από την κλίση και την τεταγμένη του σημείου τομής της ευθείας με τον κατακόρυφο άξονα (Σχήμα 39)



Σχήμα 39 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (initial) στη μεμβράνη 30kDa

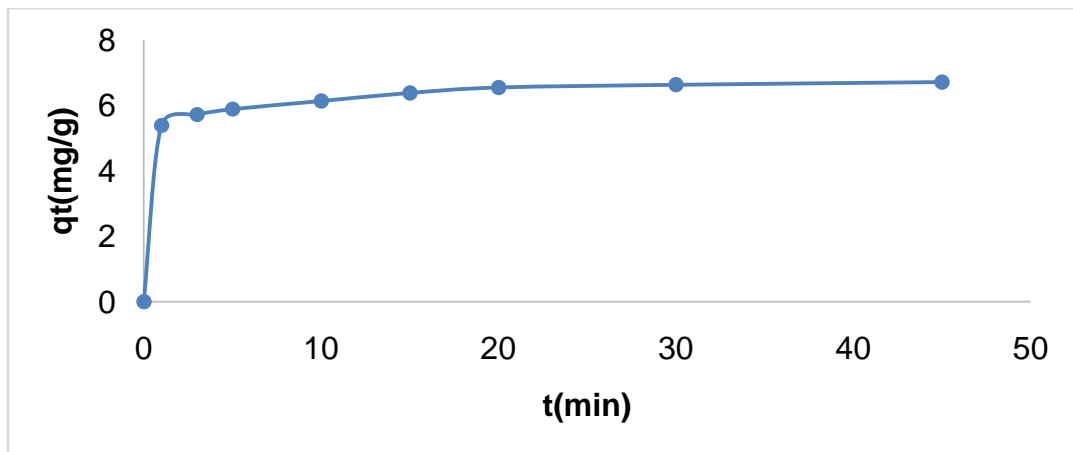
Από την εξίσωση που προέκυψε κατά την γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι σταθερές k_2 και q_2 ως εξής:

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

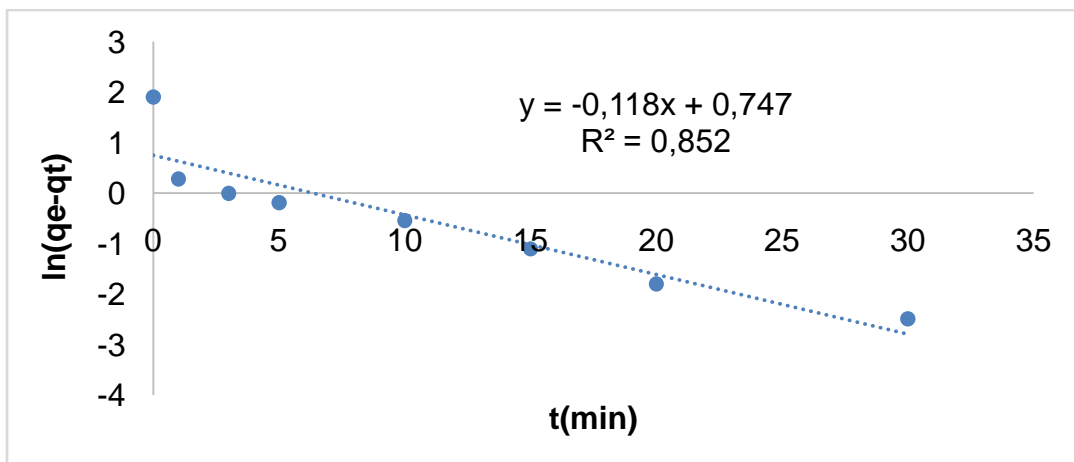
$$\frac{1}{k_1 \cdot q_2^2} = 0.1187 \Rightarrow \frac{1}{k_1} = 0.1187 \cdot 7.77^2 \Rightarrow k_1 = \frac{1}{7.166} \Rightarrow k_1 = 0.1395 \frac{g}{mg \cdot min}$$

Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0,998$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-δ-τ περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της συγκεκριμένης μεμβράνης.

Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιείται η επεξεργασία των μετρήσεων και προκύπτουν οι αντίστοιχες σταθερές κινητικής της στατικής προσρόφησης και για τα υπόλοιπα πειράματα στις μεμβράνες 10kDa και 5kDa. Έτσι έχουμε:



Σχήμα 40 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του διηθήματος της μεμβράνης 30kDa στη μεμβράνη 10kDa.

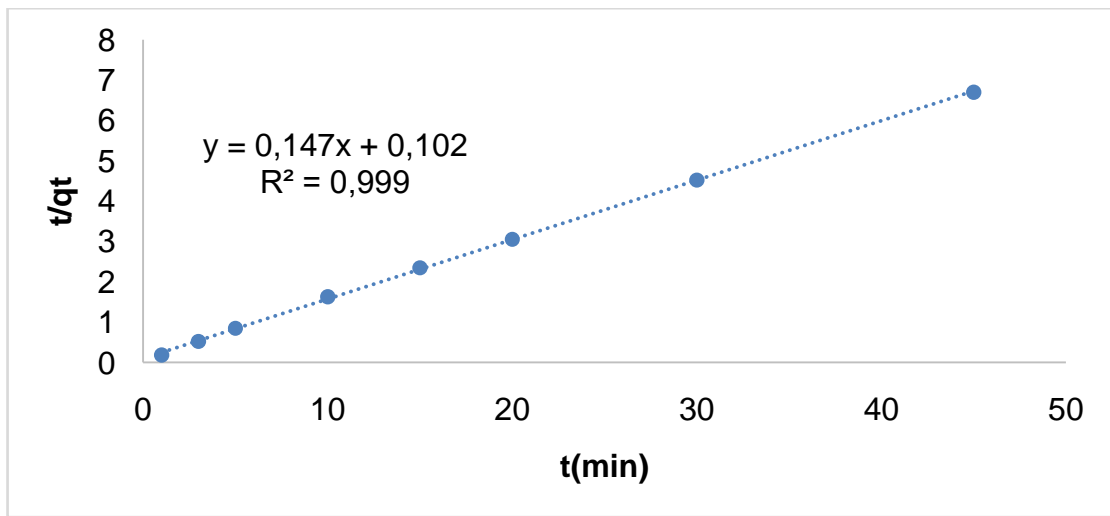


Σχήμα 41 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 30kDa στη μεμβράνη 10kDa

Από την εξίσωση της γραμμικής προσαρμογής προκύπτει η σταθερά k_1 :

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

Και στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι σχετικά χαμηλός με τιμή $R^2=0.852$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-π-τ δεν περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της συγκεκριμένη μεμβράνης.



Σχήμα 42 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 30kDa στη μεμβράνη 10kDa

Από την εξίσωση που προέκυψε κατά την γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι σταθερές k_2 και q_2 ως εξής:

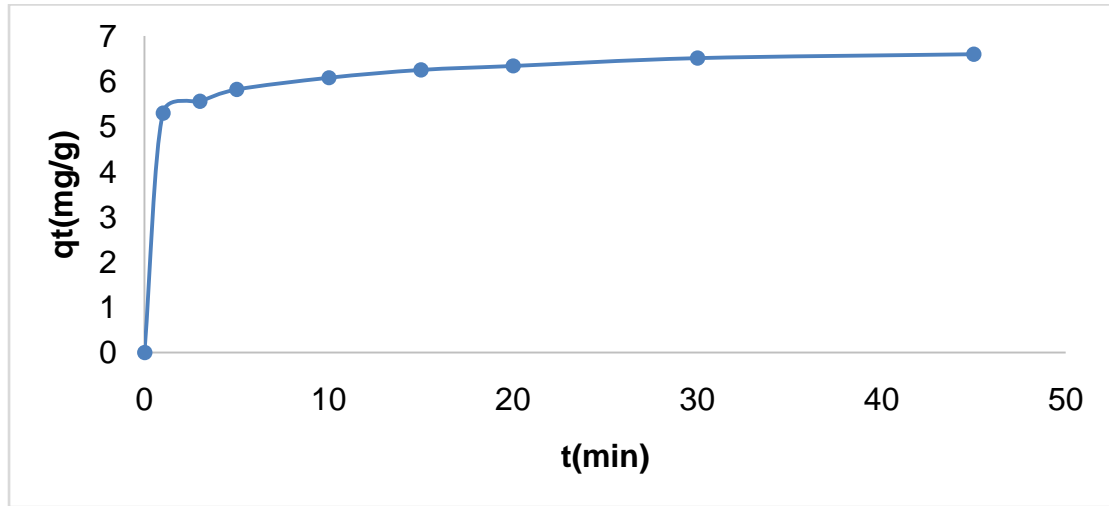
$$\frac{1}{q_2} = 0.1473 \Rightarrow q_2 = 6.788 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{k_1 \cdot q_2^2} = 0.1028 \Rightarrow \frac{1}{k_1} = 0.1028 \cdot 6.788^2 \Rightarrow k_1 = \frac{1}{0.487} \Rightarrow$$

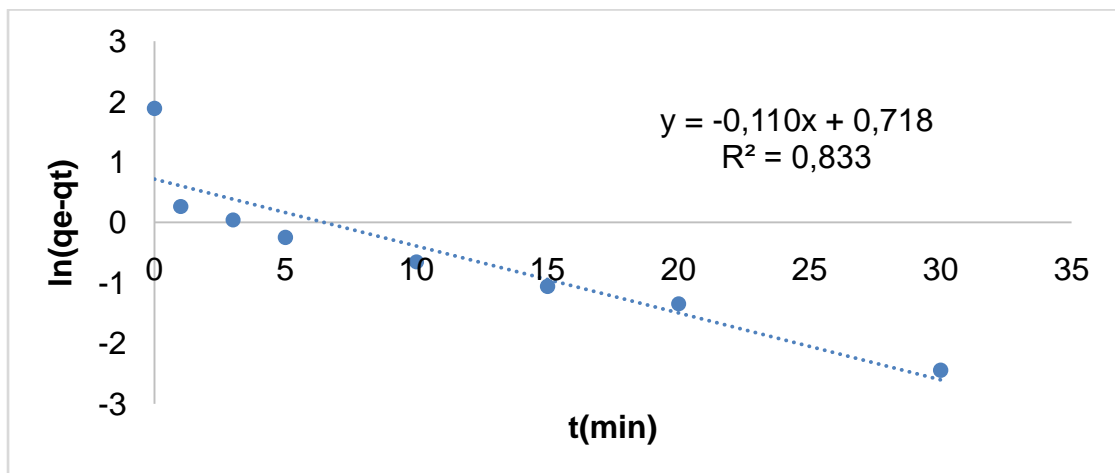
$$k_1 = 2.053 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0,999$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-δ-τ περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της

προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της συγκεκριμένης μεμβράνης.



Σχήμα 43 Συγκέντρωση κατά την προσρόφηση ΦΕ του διηθήματος της μεμβράνης 10kDa στη μεμβράνη 5kDa.



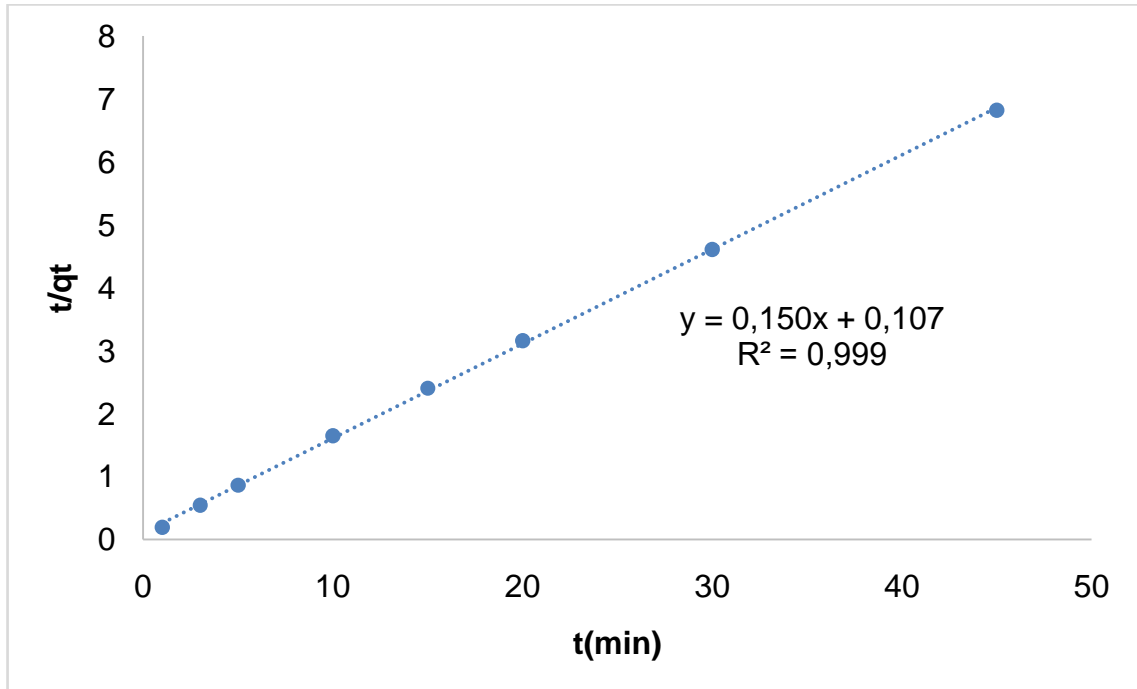
Σχήμα 44 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-π-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 10kDa στη μεμβράνη 5kDa

Από την εξίσωση της γραμμικής προσαρμογής προκύπτει η σταθερά k_1 :

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

Όπως και παραπάνω ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι σχετικά χαμηλός με τιμή $R^2=0.8337$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-π-τ δεν

περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της συγκεκριμένη μεμβράνης.



Σχήμα 45 Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου ψ-δ-τ της στατικής προσρόφησης του διηθήματος της 10kDa στη μεμβράνη 5kDa

Από την εξίσωση που προέκυψε κατά την γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι σταθερές k_2 και q_2 ως εξής:

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

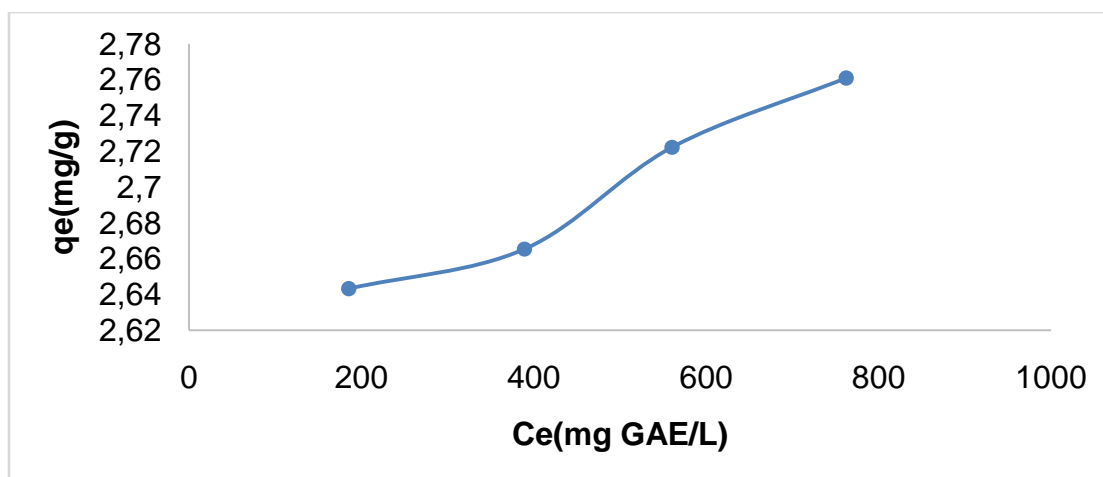
$$\frac{1}{k_1 \cdot q_2^2} = 0.1076 \Rightarrow \frac{1}{k_1} = 0.1076 \cdot 6.66^2 \Rightarrow k_1 = \frac{1}{4.78} \Rightarrow k_1 = 0.2092 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$$

Και στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής είναι $R^2=0,997$ και συνεπώς το μοντέλο ψ-δ-τ περιγράφει ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της συγκεκριμένης μεμβράνης.

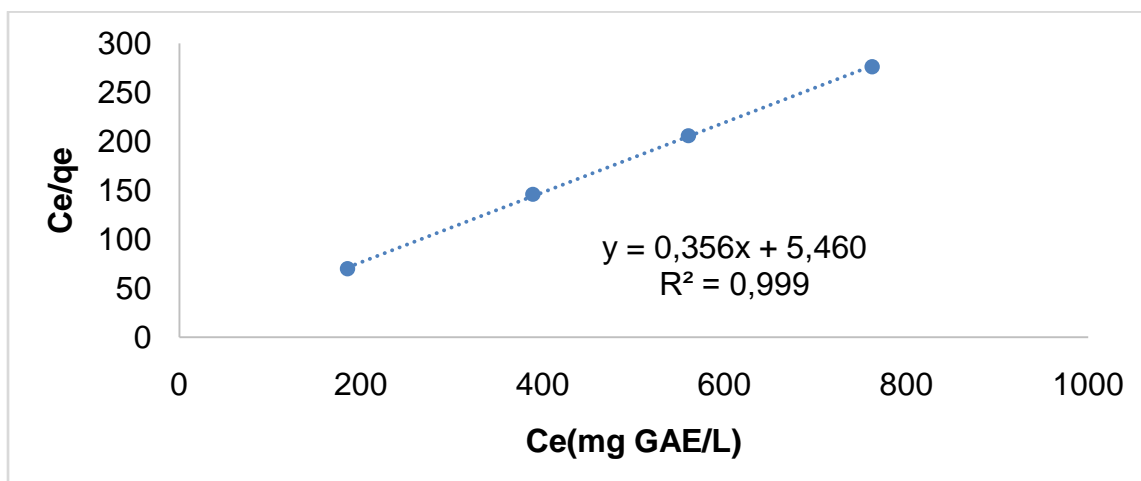
Προκύπτει με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι η κινητική προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου τύπου μεμβράνης προσαρμόζεται άριστα στο μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

5.3.8 Ισόθερμες Προσρόφησης στις Μεμβράνες Υπερδιήθησης

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την εύρεση των εξισώσεων των ισόθερμων προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ενδεικτικά δίνονται τα αποτελέσματα για την προσρόφηση των ΦΕ του διηθήματος της μεμβράνης 10kDa στην επιφάνεια της μεμβράνης 5kDa



Σχήμα 46 Ισόθερμη στατικής προσρόφησης διηθήματος της 10kDa με τη μεμβράνη 5kDa Παρατηρείται ότι η ισόθερμη του διαλύματος με την μεμβράνη οξικής κυτταρίνης είναι τύπου S. Αυτό μας δείχνει πως η αλληλεπίδραση των διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα με τη μεμβράνη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών.



Σχήμα 47 Ισόθερμη Langmuir του διηθήματος της μεμβράνης 10 kDa στη μεμβράνη 5 kDa

Ο συντελεστής προσαρμογής της γραμμικής μορφής της ισόθερμης Langmuir είναι $R^2=0.999$ και συνεπώς προσαρμόζεται πλήρως στην ισόθερμη του διαλύματος.

Από την εξίσωση που προέκυψε κατά την γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

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

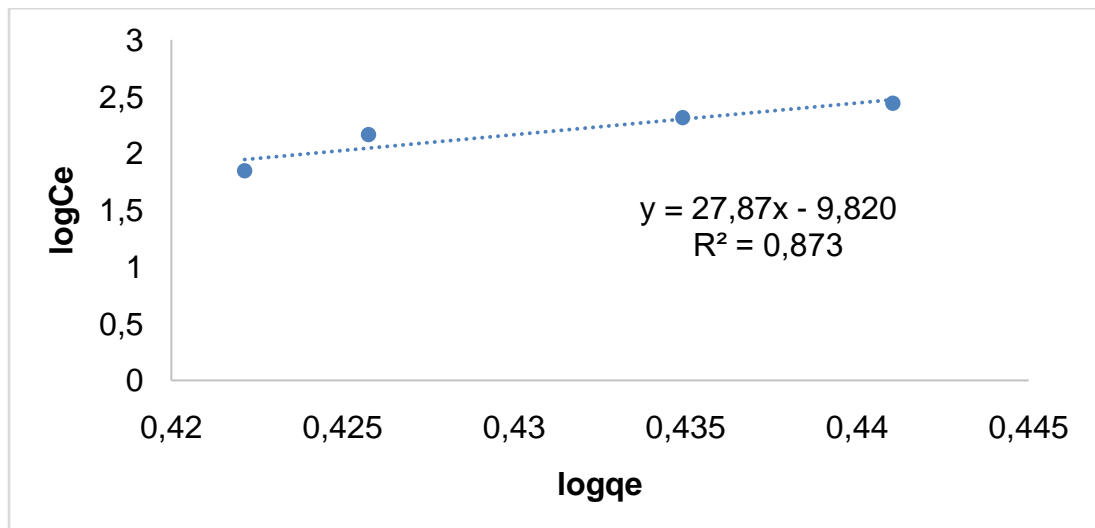
$$\frac{1}{K_L \cdot q_m} = 5.4609 \Rightarrow K_L = \frac{1}{2.81 \cdot 5.4609} \Rightarrow K_L = 0.065 \text{ L/mg}$$

και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

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

$$R_L = 0.019$$

Παρατηρείται ότι ισχύει $0 < R_L < 1$ και συνεπώς ο τύπος της ισόθερμης είναι ευνοϊκός.



Σχήμα 48 Ισόθερμη Freundlich του διηθήματος της μεμβράνης 10kDa στη μεμβράνη 5kDa

Ο συντελεστής προσαρμογής της γραμμικής μορφής της ισόθερμης Freundlich είναι $R^2=0.87$ και συνεπώς δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά ειδικά συγκριτικά με την προσαρμογή της ισόθερμης Langmuir.

Από την εξίσωση που προέκυψε κατά την γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

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

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

5.3.9 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Τα απόβλητα ελαιοτριβείων αποτελούν ένα αρκετά μεγάλο πρόβλημα των ελαιοπαραγωγών χωρών όσον αφορά στη διαχείρισή τους, καθώς σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικά και συνεπώς πρέπει να υποστούν αρκετές διεργασίες αποτοξικοποίησης. Η αιτία αυτής της τοξικότητας όπως έχει ήδη ειπωθεί είναι η περιεκτικότητά τους σε ελαιόλαδο, η υψηλή συγκέντρωση φαινολικών και άλλων ενώσεων σε αυτά αλλά και το υψηλό COD. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται ο διαχωρισμός των φαινολικών ενώσεων από αυτά με αρχικό στόχο την αποτοξικοποίηση του αποβλήτου και απώτερο σκοπό την απομόνωση των φαινολικών συστατικών προς εμπορική εκμετάλλευση.

Στην βιβλιογραφία συνήθως η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται το υγρό απόβλητο του ελαιοτριβείου στην ανεπεξέργαστη μορφή του (Santi *et al.*, 2008; Achak *et al.*, 2009; Ena, Pintucci and Carlozzi, 2012; Zagklis *et al.*, 2015; Ochando-Pulido and Martinez-Ferez, 2017). Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιείται παραγοντικός σχεδιασμός δυο σταδίων ώστε να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες παραλαβής των φαινολικών ενώσεων. Με βάση τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού και της στατιστικής ανάλυσης αυτών, το απόβλητο υποβάλλεται στην όξινη υδρόλυση στις βέλτιστες συνθήκες και ακολουθεί ο διαχωρισμός της υδατικής και της ελαιώδους φάσης από τα στερεά υπολείμματα (κομμάτια

πυρήνα, σάρκα ελιάς κ.α) μέσω φυγοκέντρωσης. Κατόπιν, η ελαιώδης φάση επεξεργάζεται εκ νέου και απομονώνεται και το υπολειμματικό ελαιόλαδο που προκύπτει, αποτελεί εμπορικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν (Κεφ 4).

Η υδατική φάση που προκύπτει είναι πλούσια σε φαινολικά συστατικά, ο διαχωρισμός και η απομόνωση των οποίων διευκολύνεται σε σχέση με το αρχικό απόβλητο καθώς τα υδατικά διαλύματα είναι πολύ πιο εύκολα στη διαχείριση τους σε σχέση με τα ετερογενή μείγματα πολλών φάσεων. Το υδατικό διάλυμα φαινολικών που προκύπτει, αραιώνεται και περνάει από φίλτρα διήθησης και μικροδιήθησης 0,45μm για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών υπολειμμάτων. Στη συνέχεια οδηγείται διαδοχικά στις μεμβράνες υπερδιήθησης με μειούμενο MWCO [30kDa>10kDa>5kDa]. Τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν συνοψίζονται στα εξής:

- ❖ Με βάση τα αποτελέσματα του πρώτου σταδίου παραγοντικού σχεδιασμού, οι παράμετροι του χρόνου και της θερμοκρασίας δεν αποδείχθηκαν σημαντικές στην απόδοση της διεργασίας της όξινης υδρόλυσης και συνεπώς στα μετέπειτα πειράματα επιλέχθηκαν τα βέλτιστα σημεία και για τις δύο παραμέτρους που είναι τα (+1), δηλαδή 60 min και 70°C.
- ❖ Η μέγιστη απομάκρυνση φαινολικού περιεχομένου επιτυγχάνεται στο πείραμα με αριθμό 16, που πραγματοποιήθηκε με 50g αποβλήτου, αραιώση με 300 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 3 ml θειικού οξέος, υπό συνεχή ανάδευση στις 300 rpm στους 70 °C, για 60 λεπτά. Η απομάκρυνση που παρατηρείται είναι 90,92% του φαινολικού περιεχομένου του αποβλήτου.
- ❖ Στο ίδιο πείραμα παρατηρείται η μέγιστη παραλαβή και των τριών επιμέρους φαινολικών που εξετάζονται. Το τελικό προϊόν περιέχει 11.44 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Υδροξυτυροσόλη, 8.61 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Τυροσόλη και 2.86 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου Ελευρωπαΐνη.

- ❖ Το χαμηλότερο ποσοστό παραλαβής φαινολικών παρατηρείται στο πείραμα με α/α 1 και στα πειράματα 24, 25, στα οποία η προσθήκη νερού και θειικού οξέος είναι χαμηλή.
- ❖ Όπως προκύπτει από το μοντέλο, οι βέλτιστες συνθήκες, στις οποίες αναμένεται το μεγαλύτερο ποσοστό παραλαβής φαινολικών ενώσεων από την διεργασία είναι προσθήκη 304 ml απιονισμένου νερού σε 50g αποβλήτου (δηλαδή αναλογία στερεού υγρού 0,164) με προσθήκη 3,5 ml θειικού οξέος και συνεχή ανάδευση στους 70 °C για 60 min
- ❖ Από την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του μοντέλου προκύπτει ότι οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες που καθορίζουν της παραλαβή των φαινολικών από την συγκεκριμένη διεργασία είναι η ποσότητα νερού και η ποσότητα θειικού οξέος που προστίθεται στο απόβλητο. Και οι δύο παράγοντες επιδρούν θετικά στην απόδοση. Αντίθετα, το τετράγωνο της ποσότητας νερού επιδρά αρνητικά καθώς η αύξησή του μειώνει την απόδοση της διεργασίας. Το τετράγωνο της ποσότητας θειικού οξέος και ο γραμμικός συνδυασμός της ποσότητας νερού με το θειικό οξύ αποδείχτηκαν στατιστικά μη σημαντικοί στην απόδοση της διεργασίας.
- ❖ Η συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων επιβεβαίωσης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο αποδεικνύουν τόσο την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το υπό εξέταση σύστημα όσο και την ανοχή του μοντέλου σε εξωτερικούς θορύβους και μεταβολές στα επίπεδα των παραμέτρων.
- ❖ Κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης το φαινόμενο έμφραξης των μεμβρανών είναι πολύ ασθενές καθώς η μη αντιστρεπτή μείωση ροής καταγράφεται στο 0% για την μεμβράνη με μέγεθος πόρων 30kDa, 1,16% για την μεμβράνη με μικρότερο μέγεθος πόρων 10kDa και 2,17% για την μεμβράνη με 5kDa. Το γεγονός αυτό ευνοεί σε μεγάλο βαθμό την οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου καθώς το κόστος οφείλεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό στις μεμβράνες υπερδιήθησης και στη συχνότητα αντικατάστασής τους.

- ❖ Η σχετική μείωση ροής κατά το πέρασμα του διαλύματος φαινολικών σε σχέση με την ροή του καθαρού νερού είναι 28,3% για την μεμβράνη 30kDa, 24,42% για την μεμβράνη 10 kDa και 34,78% για την μεμβράνη 5 kDa. Όπως αναμένεται και παρατηρείται στις διεργασίες υπερδιήθησης, η μεμβράνη με το μικρότερο μέγεθος πόρων εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό αντιστρεπτής μείωσης της ροής. Το γεγονός ότι η μεμβράνη με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση ροής σε σχέση με την αντίστοιχη των 10 kDa οφείλεται ότι στο διάλυμα τροφοδοσίας της υπάρχουν μεγάλα μόρια και σύμπλοκα αυτών (σάκχαρα, σύμπλοκα σακχάρων με φαινολικές ενώσεις) και αιωρούμενα στερεά που πέρασαν από τα στάδια προκατεργασίας.
- ❖ Από τα πειράματα μελέτης της ροής συναρτήσεως της διαμεμβρανιακής πίεσης αποδεικνύεται ότι δεν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης και συνεπώς η αντίσταση στη ροή κατά την διεργασία υπερδιήθησης του υδατικού διαλύματος φαινολικών οφείλεται αφενός στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και της επιφάνειας κάθε μεμβράνης και αφετέρου στο μέγεθος και σχήμα των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα.
- ❖ Κατά τον καθαρισμό των μεμβρανών, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, με χρήση διαλύματος NaOH η ανάκτηση ροής είναι πλήρης και συνεπώς το πέρασμα του υδατικού διαλύματος φαινολικών από τις μεμβράνες δεν προκαλεί μόνιμη έμφραξη των πόρων των μεμβρανών. Προφανώς το φαινόμενο αυτό είναι αναπόφευκτο αλλά η παρατήρηση αυτή επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση των μεμβρανών αρκετές φορές προτού καταστεί απαραίτητη η αντικατάστασή τους.
- ❖ Η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων κατά την υπερδιήθηση αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του 15,1% των φαινολικών ενώσεων στην μεμβράνη 30kDa, του 33,4% των φαινολικών ενώσεων στην μεμβράνη 10 kDa και του 73,71% των φαινολικών ενώσεων στην μεμβράνη 5 kDa.

- ❖ Κατά την υπερδιήθηση στην μεμβράνη 30 kDa το 8,96% των φαινολικών του διαλύματος τροφοδοσίας οδηγείται στο συμπύκνωμα, στην μεμβράνη 10 kDa το 16,6% οδηγείται στο συμπύκνωμα και στην μεμβράνη 5 kDa στο συμπύκνωμα περιέχεται το 55,4% των φαινολικών του διαλύματος τροφοδοσίας της. Παρατηρείται το αναμενόμενο φαινόμενο ότι η μείωση του μεγέθους των πόρων προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών στο συμπύκνωμα, καθώς αυτά απορρίπτονται από την μεμβράνη λόγω του μεγέθους του μορίου τους.
- ❖ Για τις επιμέρους φαινολικές ενώσεις που εξετάζονται φαίνεται ότι το μέγεθος του μορίου παίζει τον κυρίαρχο ρόλο στο ποσοστό συγκράτησης από την κάθε μεμβράνη με την μεμβράνη 30 kDa να συγκρατεί το 8,1% της Τυροσόλης ($M_r=138$ g/mol), το 12,3% της Υδροξυτυροσόλης ($M_r=154$ g/mol) και το 14,5% της Ελευρωπαΐνης ($M_r=541$ g/mol). Η μεμβράνη 10 kDa συγκρατεί ένα επιπλέον 14,3% της Τυροσόλης (27,7% μείωση σε σχέση με το αρχικό διάλυμα), ένα επιπλέον 18,47% της Υδροξυτυροσόλης (37,29% μείωση από το αρχικό διάλυμα) και επιπλέον 26,2% της Ελευρωπαΐνης (46,05% μείωση της συγκέντρωσης στο αρχικό διάλυμα). Στη μεμβράνη 5 kDa τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 26,5% (συνολικά 46,84%) για την Τυροσόλη, 36% (συνολικά 59,87%) για την Υδροξυτυροσόλη και 48,9% (συνολικά 72,43%) για την Ελευρωπαΐνη.
- ❖ Το γεγονός ότι ακόμα και η μεμβράνη των 30 kDa με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων συγκρατεί ένα ποσοστό των φαινολικών ενώσεων με τα μικρά μοριακά βάρη, αποδίδεται στο γεγονός ότι οι φαινολικές ενώσεις δημιουργούν σύμπλοκα με τα σάκχαρα, τα οποία συνυπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το φαινόμενο μέγεθος τους και να μην περνούν στο διήθημα.
- ❖ Κατά την διεργασία υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής, η ποσοστιαία δέσμευση των φαινολικών ενώσεων του διαλύματος τροφοδοσίας της κάθε μεμβράνης στην επιφάνεια και τους πόρους της λόγω προσρόφησης υπολογίζεται σε 6% στην 30 kDa, 5% στην 10 kDa και 5,06% στην 5 kDa.

Η ελαφρώς μεγαλύτερη προσρόφηση στην μεμβράνη με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων αποδίδεται στην δυνατότητα των φαινολικών να διεισδύσουν βαθύτερα μέσα στην μεμβράνη και να δεσμευτούν με αυτήν παραμένοντας έξω από το ρεύμα ροής.

- ❖ Από τον προσδιορισμό του COD σε όλα τα στάδια της διεργασίας φαίνεται ότι κατά την όξινη υδρόλυση, την φυγοκέντρωση και την μικροδιήθηση συνολικά το COD μειώνεται κατά 59,6% και συγκεκριμένα μειώνεται από 89,2 g/L στο αρχικό απόβλητο σε 36g/L αμέσως πριν την είσοδο στις μεμβράνες. Η μείωση του COD στο διήθημα της μεμβράνης με MWCO 30 kDa το COD φτάνει το 35,6% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας και κατά 60,1% σε σχέση με το απόβλητο. Στο διήθημα της μεμβράνης με MWCO 10 kDa το COD μειώνεται κατά ένα επιπλέον ποσοστό 14,2% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, κατά 60,1% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών και κατά 77,7% σε σχέση με το απόβλητο. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την μεμβράνη με MWCO 5k Da είναι 53,3% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, 74,2% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών και κατά 90,2% σε σχέση με το απόβλητο.
- ❖ Οι τιμές του COD στα συμπυκνώματα των μεμβρανών 30 kDa, 10 kDa και 5 kDa είναι 78 g/L, 44 g/L και 9,3 g/L. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης ως μέθοδο επεξεργασίας των συγκεκριμένων ροών από οποιαδήποτε μεμβράνη επιλεγεί ως κατάλληλη.
- ❖ Τα σάκχαρα στο απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου που μελετήθηκε υπολογίστηκαν στα 41 mg/g ξηρής μάζας, που αντιστοιχεί περίπου σε 9,02 g/L. Μέσω των πρώτων σταδίων της όξινης υδρόλυσης, φυγοκέντρωσης, διήθησης και μικροδιήθησης απομακρύνεται ένα σημαντικό ποσοστό σακχάρων, κυρίως πολυσακχαρίτες και σύμπλοκα μορίων, καθώς το υδατικό διάλυμα φαινολικών που προκύπτει περιέχει σάκχαρα σε συγκέντρωση 1,32 g/L. Προκύπτει δηλαδή μία μείωση της συγκέντρωσης σακχάρων της τάξης του 85,4%.

- ❖ Κατά τα στάδια υπερδιήθησης, στην μεμβράνη 30 kDa το 47,9% των σακχάρων του διαλύματος τροφοδοσίας περνάει στο διήθημα ενώ το 49,3% οδηγείται στο συμπύκνωμα. Στην μεμβράνη 10 kDa το 58,9% των σακχάρων του διαλύματος τροφοδοσίας περνάει στο διήθημα και το 38% στο συμπύκνωμα ενώ για την μεμβράνη 5 kDa τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 34,4% και 62,77%. Σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών η μείωση των σακχάρων στο διήθημα κάθε μεμβράνης είναι 52,1% (30 kDa), 71,8% (10 kDa) και 90,3% (5 kDa). Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι η υπερδιήθηση απομακρύνει τα σάκχαρα από το απόβλητο σε ικανοποιητικό βαθμό καθώς στο διήθημα της 5 kDa τα σάκχαρα φτάνουν τα 0,08 g/L. Σε σχέση με την συγκέντρωση των σακχάρων στο απόβλητο, η μείωση είναι στο 99,1% και επομένως η καθαρότητα του τελικού συμπυκνώματος φαινολικών είναι αυξημένη.
- ❖ Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα στο απόβλητο μετρείται στα 156 g/L και κατά τα πρώτα στάδια επεξεργασίας, τα οποία περιλαμβάνουν την όξινη υδρόλυση, την φυγοκέντρωση και την μικροδιήθηση, η συγκέντρωση διαμορφώνεται στα 21,08 g/L . δηλαδή η ποσοστιαία μείωση είναι 86,5%. Αυτή οφείλεται κυρίως στα στερεά υπολείμματα που απομακρύνονται και περιέχουν μεγάλες ποσότητες κυτταρίνη και άλλων οργανικών ενώσεων αλλά και στις ποσότητες σακχάρων και κάποιων μεγαλομορίων φαινολικών που απορρίπτονται στα πρώτα αυτά στάδια. Το υδατικό διάλυμα φαινολικών περιέχει 5,27 g/L ολικού άνθρακα, η συγκέντρωση του οποίου στα διηθήματα των μεμβρανών 30 kDa, 10 kDa και 5 kDa εμφανίζεται μειωμένη κατά 44%. 47,9% και 49,7% αντίστοιχα. Όπως αναμένεται, η μείωση του μεγέθους των πόρων προκαλεί αύξηση στην απομάκρυνση του συνόλου των οργανικών μορίων και συνεπώς δικαιολογεί την μείωση του ολικού άνθρακα.
- ❖ Για την ενδελεχή μελέτη των διεργασιών διαχωρισμού μέσω της χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης διεξάγονται πειράματα στατικής προσρόφησης. Παρατηρείται συγκράτηση φαινολικών ενώσεων του υπερκείμενου διαλύματος κατά ένα ποσοστό 8,2% στη μεμβράνη με MWCO 30 kDa,

κατά 7% στην μεμβράνη 10 kDa και κατά 7,7% στην μεμβράνη με μοριακό βάρος αποκοπής 5 kDa. Όπως και στα πειράματα υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής, η προσρόφηση στην επιφάνεια της μεμβράνης με ονομαστικό μοριακό βάρος αποκοπής 30 kDa παρατηρείται ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με τις άλλες δύο μεμβράνες, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και στη δυνατότητα προσρόφησης μεγαλύτερων μορίων σε αυτούς.

- ❖ Παράλληλα, διερευνάται η κινητική της στατικής προσρόφησης και των μηχανισμών και αλληλεπιδράσεων των φαινολικών ενώσεων του υδατικού διαλύματος με τις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, χρησιμοποιώντας τις ισόθερμες προσροφής Langmuir και Freundlich. Παρατηρήθηκε ότι η στατική προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης προσαρμόζεται άριστα στην κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι κινητικοί παράγοντες. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η χημική ρόφηση καθορίζει στο μεγαλύτερο βαθμό τον ρυθμό προσρόφησης των φαινολικών στην επιφάνεια της μεμβράνης και όχι η φυσική.
- ❖ Η άριστη προσαρμογή του μοντέλου Langmuir στην ισόθερμη προσρόφησης καταδεικνύει πως η προσρόφηση συμβαίνει ομοιόμορφα στη επιφάνεια και πως όταν ένα μόριο προσροφάται σε μια θέση, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα μόρια

6 Εξαγωγή Φαινολικών Ενώσεων από Απόβλητα Διφασικού Ελαιοτριβείου [Μέρος Β: Προσρόφηση σε ρητίνες – Εκρόφηση]

6.1.1 Ρητίνες προσρόφησης

Οι ρητίνες προσρόφησης είναι οργανικές ενώσεις, συνήθως προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου και διβινυλοβενζολίου, που δεν διαλύονται στο νερό και στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Αυτές οι ρητίνες, γνωστές και ως μακροδικτυωτές ρητίνες (macroreticular resins), είναι σκληρά, αδιάλυτα σφαιρίδια που παρουσιάζουν πορώδη πολυμερή δομή με μεταβαλλόμενες φυσικές ιδιότητες από μη πολικές έως πολύ πολικές. Είναι διαθέσιμες σε διάφορες χημικές συγγένειες (affinities) και χωρητικότητες για την απομάκρυνση χημικών και φαρμακευτικών ουσιών από αραιά υγρά μείγματα. Το μέγεθος των σφαιριδίων της ρητίνης πρέπει να είναι αρκετά μικρό, ώστε να έχει μεγάλη επιφάνεια επαφής, αλλά όχι τόσο μικρό ώστε η ταχύτητα ροής, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σε στήλη, να είναι πολύ χαμηλή. Οι διακλαδώσεις στο μοριακό πλέγμα της ρητίνης συνήθως περιλαμβάνουν διβινυλοβενζόλιο ή φορμαλδεΰδη. Ο αριθμός των διακλαδώσεων επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά της ρητίνης. Η αύξηση των διακλαδώσεων οδηγεί σε αυξημένη συνεκτικότητα της ρητίνης και, ως εκ τούτου, σε μείωση της διόγκωσής της κατά την επαφή με το νερό, μείωση του πορώδους, της ταχύτητας προσρόφησης, της διαλυτότητας και της ταχύτητας ροής μέσω της στήλης ενώ προκαλεί αύξηση της ανταλλακτικής χωρητικότητας. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ρητινών είναι η αντιστρεπτότητα, που επιτρέπει την αναγέννησή τους και, συνεπώς, την επαναχρησιμοποίησή τους.

Οι ρητίνες προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι παραγωγή της εταιρείας Purolite και έχουν τον κωδικό προϊόντος Macronet MN202. Αυτές οι ρητίνες κατασκευάζονται από διασταυρωμένο πολυστυρένιο με διβινυλοβενζόλιο μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού αιωρήματος. Ως αποτέλεσμα, παράγονται σφαιρικά σωματίδια με τα παρακάτω χαρακτηριστικά.

- Μέγεθος πόρων: Μακροπόροι 220 Å και μικροπόροι 15 Å
- Μέγεθος κόκκων 0,3-1,2 mm
- Ειδικό βάρος 1,04
- Υδροφοβικότητα: Μέτρια
- Εμβαδόν Επιφάνειας: 950m²/g

Οι συγκεκριμένες ρητίνες επιλέχθηκαν λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους στην προσρόφηση μορίων, συμπεριλαμβανομένων μορίων υψηλού μοριακού βάρους. Επιπλέον, διαθέτουν υψηλή μηχανική αντοχή και μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με έναν τυπικό προσροφητικό μέσο. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι η ευκολία αναγέννησής τους. Οι πόροι της ρητίνης Macronet MN202 προσροφούν τα φαινολικά συστατικά που προέρχονται από την επεξεργασία των αποβλήτων.

6.1.2 Αξιολόγηση Ρητινών - Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Ρητινών και Διάρκειας προσρόφησης

Ένα πρώτο στάδιο με σκοπό να διαπιστωθεί αν ο συγκεκριμένος τύπος ρητινών είναι κατάλληλος για την δέσμευση των φαινολικών ενώσεων διεξάγεται ένα πρώτο πείραμα για την μελέτη της ποιοτικής συμπεριφοράς του συστήματος.

Η ενεργοποίηση των ρητινών MN202 πραγματοποιείται με ανάδευση στις 120 rpm σε αποσταγμένο νερό για 30 min και διήθηση με φίλτρο Buchner συνδεδεμένο με σύστημα αντλίας κενού. Οι ρητίνες συλλέγονται σε ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια προστίθεται αιθανόλη υπό ανάδευση (120 rpm) για 60 min. Τέλος, οι ρητίνες ανακτώνται με διήθηση ξεπλένονται με νερό (30 min/120rpm) και ξηραίνονται στους 60 °C για 180 min.

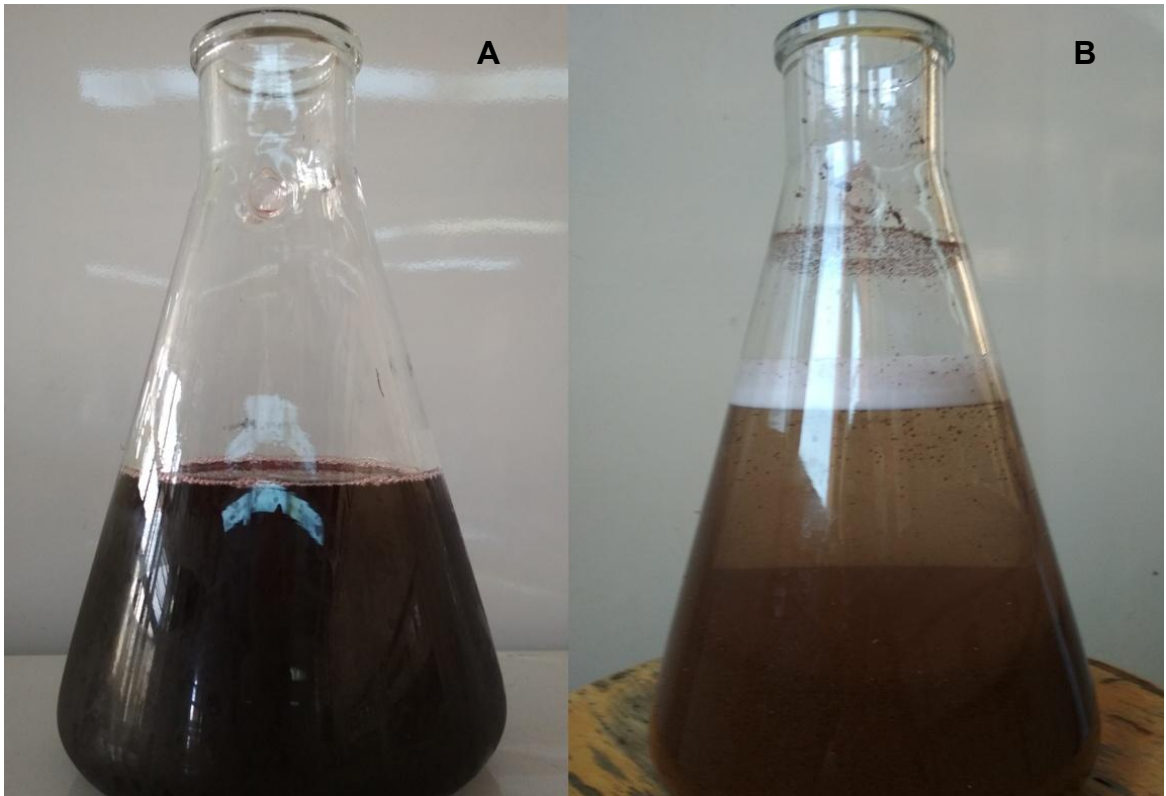
Για το πείραμα αυτό, σε κωνική φιάλη εισάγονται 50 mL διαλύματος από το διήθημα της υπερδιήθησης στη μεμβράνη 30kDa και 0,5 g ρητίνης. Το σύστημα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου στις 200 rpm. Τη χρονική στιγμή t=5 min πραγματοποιείται δειγματοληψία (0,1 mL) για τον προσδιορισμό του φαινολικού

περιεχομένου και ταυτόχρονα προστίθενται επιπλέον 0,5 g ρητίνης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι τη χρονική στιγμή $t=75$ min με συνολική προσθήκη 8g ρητίνης (0,5g/5min) και με το σύστημα να βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Από την ανάλυση των δειγμάτων προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος τύπος ρητινών επιτυγχάνει την πλήρη δέσμευση των φαινολικών ενώσεων.

Στη συνέχεια ακολουθεί πείραμα για τον προσδιορισμό της βέλτιστης ποσότητας ρητίνης που απαιτείται ανά mL δ/τος για την παραλαβή των φαινολικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, 50 mL διαλύματος από το διήθημα της μεμβράνης 30kDa εισάγονται σε τρεις κωνικές φιάλες των 250mL. Στην πρώτη φιάλη προστίθενται 2,5 g ρητίνης, στη δεύτερη 5 g ρητίνης και στην τρίτη 7,5 g ρητίνης και στη συνέχεια και οι τρεις φιάλες αναδεύονται συνεχώς στις 200 rpm σε συσκευή ανακίνησης (Shaker). Πραγματοποιείται δειγματοληψία (0,1mL) ανά 2 min για τα πρώτα 16 min και στη συνέχεια, η δειγματοληψία πραγματοποιείται ανά 5 min μέχρι να συμπληρωθούν 40 min υπό συνεχή ανάδευση. Για να επιβεβαιωθεί ότι η διεργασία έχει ολοκληρωθεί αφήνονται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι τα 110 min και λαμβάνεται ένα τελικό δείγμα. Τα δείγματα αναλύονται ώστε να προσδιοριστεί το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

6.1.3 Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών από Ρητίνες

Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 5.2.4, μετά την διεργασία της όξινης υδρόλυσης και την περαιτέρω επεξεργασία του, το διάλυμα φαινολικών ενώσεων οδηγείται στην υπερδιήθηση. Για την μελέτη της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη σε 2L από το αρχικό διάλυμα (Initial), 2L από το διήθημα της 30 kDa, 2L από το διήθημα της 10kDa και 2L από το διήθημα της μεμβράνης 5kDa προστίθενται κάθε φορά 200g ενεργοποιημένης ρητίνης MN202 υπό συνεχή ανάδευση στις 200 rpm για 40 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το υπερκείμενο διαυγές υγρό (Εικόνα 6) απομακρύνεται και οι ρητίνες με τα προσροφημένα φαινολικά συστατικά τοποθετούνται σε φούρνο σε θερμοκρασία 60⁰C για 24 ώρες για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η ξηρή ρητίνη ζυγίζεται για τον προσδιορισμό της μάζας που προσροφήθηκε.



Εικόνα 6 Το διήθημα φαινολικών ενώσεων πριν (A) και μετά (B) την προσρόφηση μέσω ρητινών.

Το ποσοστό προσρόφησης (Q_e) υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\% \quad (28)$$

Όπου: C_o η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος

C_e η συγκέντρωση ισορροπίας

6.1.4 Κινητική Προσρόφησης και Ισόθερμες Προσρόφησης στις Ρητίνες

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των μοντέλων ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren) και ψευδο-δεύτερης τάξης. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν δύο μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης. Το μοντέλο ισόθερμων μονοσυστατικής προσρόφησης (μοντέλο Langmuir) και η ισόθερμη Freundlich.

6.1.5 Εκρόφηση Φαινολικών Ενώσεων από τις Ρητίνες και Παραλαβή Τελικού Προϊόντος

Για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση των φαινολικών συστατικών που είναι προσροφημένα στη ρητίνη απαιτείται ένας διαλύτης, ο οποίος είναι ικανός να διαλύσει τις φαινολικές ενώσεις, να μπορεί να διεισδύσει στους πόρους της ρητίνης και να αποδεσμεύσει τα φαινολικά μόρια που είναι προσροφημένα. Συνεπώς, πρέπει να είναι ένας οργανικός και πολικός διαλύτης, καθώς οι φαινολικές ενώσεις είναι έντονα πολικές λόγω των υδροξυλομάδων που περιέχουν. Επιπλέον, ιδανικά πρέπει να έχει χαμηλό κόστος ώστε η διεργασία να είναι οικονομικά βιώσιμη και να έχει χαμηλό σημείο ζέσεως, ώστε να είναι δυνατή η αναγέννησή του χωρίς να αποδομηθούν οι φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι ευαίσθητες στις υψηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς, τόσο στην παρούσα διδακτορική διατριβή όσο και στη βιβλιογραφία, εξετάζεται η χρήση μεθανόλης (CH_3OH) και αιθανόλης ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

6.1.5.1 Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Διαλύτη Εκρόφησης

Αρχικά πραγματοποιείται μια μικρή σειρά πειραμάτων για την εύρεση της βέλτιστης ποσότητας διαλύτη ανά g ξηρής ρητίνης με προσροφημένα τα φαινολικά συστατικά. Χρησιμοποιείται ποσότητα ρητινών με προσροφημένα φαινολικά από το διήθημα της μεμβράνης 30kDa. Πιο συγκεκριμένα σε 14 κωνικές φιάλες των 100mL εισάγονται από 5g ρητίνης. Στη συνέχεια προστίθενται στις 7 κωνικές φιάλες 20, 30, 40, 50, 60, 80 και 100 ml μεθανόλης και στις υπόλοιπες 7 αντίστοιχες ποσότητες αιθανόλης. Οι κωνικές φιάλες αναδεύονται για 60 min στις 250 rpm με τη βοήθεια γυάλινων σφαιριδίων ανάδευσης. Μετά το πέρας της ανάδευσης, λαμβάνονται δείγματα από το υπερκείμενο υγρό, προσδιορίζεται το TPC και καθορίζεται η βέλτιστη ποσότητα διαλύτη ανά g ρητίνης.

6.1.5.2 Διεργασία Εκρόφησης – Παραλαβή Τελικού Προϊόντος

Μετά τα πειράματα προσρόφησης, τα περίπου 200 g ρητίνης, με προσροφημένα τα φαινολικά συστατικά των τεσσάρων διαλυμάτων που μελετήθηκαν, ξηραίνονται για 6h στους 60°C. Στη συνέχεια, η ξηρή ρητίνη από κάθε διάλυμα με τα προσροφημένα φαινολικά συστατικά μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως 5 L, προστίθενται 2L του επιλεγμένου διαλύτη (μεθανόλης ή αιθανόλης) και το μείγμα αναδεύεται για 1h στις 200 rpm για την εκρόφηση των φαινολικών από τις ρητίνες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, οι ρητίνες απομακρύνονται από το διάλυμα αλκοόλης με διήθηση και προσδιορίζεται το φαινολικό περιεχόμενο και τα σάκχαρα που παραλαμβάνονται από τις ρητίνες. Τα 2L του οργανικού διαλύτη πλούσιου σε φαινολικές ενώσεις οδηγούνται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού σε θερμοκρασία 40°C και πίεση 300 mbar μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και να προκύψει το τελικό συμπύκνωμα των φαινολικών συστατικών που είναι το επιθυμητό προϊόν. Με περαιτέρω ήπια ξήρανση για 6h στους 60 °C παραλαμβάνεται στερεό κρυσταλλικό προϊόν στο οποίο μετρήθηκαν τα φαινολικά συστατικά σε περιεκτικότητα περίπου 90% w/w.

6.1.5.3 Αύξηση της απόδοσης εκρόφησης μέσω προσθήκης H₂SO₄

Για την βελτίωση της απόδοσης εκρόφησης διεξάγονται επιπλέον πειράματα με προσθήκη πυκνού θειικού οξέος στον οργανικό διαλύτη. Μελετάται η προσθήκη 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,4%, 1,6%, 2,4%, 2,8% v/w ξηρής ρητίνης με προσροφημένα φαινολικά ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη ποσότητα οξέος. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι το χαμηλότερο pH και η παρουσία του οξέος ευνοεί την παραλαβή φαινολικών από τις ρητίνες (Asma Yangui, 2017). Τέλος μετά την παραλαβή των φαινολικών από το πρώτο στάδιο, η διεργασία επαναλαμβάνεται με τη χρήση καθαρού διαλύτη για την εκρόφηση των εναπομεινσών φαινολικών ενώσεων.

6.1.6 Αναγέννηση ρητινών

Για λόγους περιορισμού του κόστους της διεργασίας, οι ρητίνες αναγεννώνται με διάλυμα 2% w/v καυστικού νατρίου (NaOH) για 60 min στις 150 rpm. Ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό για 20 min στις 150 rpm και η διαδικασία έκπλυσης με νερό επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές. Τέλος, οι ρητίνες ξηραίνονται στους 60°C για 180 min. Η διαδικασία αναγέννησης των ρητινών μπορεί να επαναληφθεί έως και 6 φορές με τη μείωση της απόδοσης της διεργασίας να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (<20%) (Asma Yanguí, 2017).

6.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση

6.2.1 Προσρόφηση Φαινολικών Συστατικών στις Ρητίνες

Η μελέτη της διεργασίας προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων από τα τέσσερα υδατικά διαλύματα (Αρχικό διάλυμα, Διήθημα 30 kDa, Διήθημα 10 kDa και διήθημα 5kDa) περιλαμβάνει διάφορα στάδια, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται παρακάτω:

6.2.1.1 Αξιολόγηση ρητινών

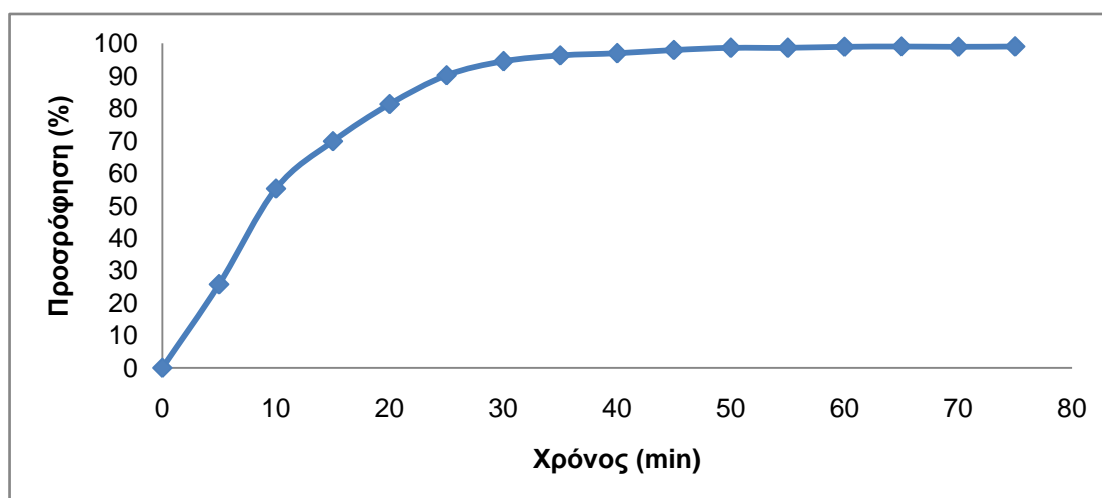
Κατά την πρώτη φάση αξιολόγησης της ικανότητας του συγκεκριμένου τύπου ρητινών στην δέσμευση των φαινολικών, παρατηρείται είναι ο σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος, γεγονός που καταδεικνύει την ικανότητα της ρητίνης να προσροφήσει τις φαινολικές ενώσεις. Πειραματικά, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 6.1.2, ανά 5 min προστίθενται 0,5g ρητίνης με συνεχή ανάδευση μέχρι τον τελικό χρόνο των 75min. Τα αποτελέσματα της μέτρησης των φαινολικών ενώσεων στο υπερκείμενο διάλυμα δίνονται στον Πίνακα 27, από τα οποία προκύπτει ότι στα 75 min της διεργασίας επιτυγχάνεται η προσρόφηση του 99% των φαινολικών ενώσεων με τη συνολική ποσότητα ρητίνης που προστέθηκε να είναι 8 g στα 50 mL διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση ανέρχεται στο 94% στα πρώτα 20 min της ανάδευσης και συνεπώς

πρόκειται για μία αρκετά γρήγορη διεργασία ενώ παράλληλα αποδεικνύεται ότι η ποσότητα των 8 g ρητίνης κρίνεται υπεραρκετή καθώς κατά την προσθήκη 5 g ρητίνης έχει προσροφηθεί ήδη το 98% των φαινολικών ενώσεων του διαλύματος και συνεπώς μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά η διεργασία.

Συμπερασματικά από τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος αξιολόγησης των ρητινών εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ρητίνες MN202 είναι κατάλληλες για την δέσμευση των συγκεκριμένων φαινολικών ενώσεων ακόμα και σε μικρές ποσότητες και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί και με άλλες μελέτες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη ρητίνη

Πίνακας 27 Αποτελέσματα μελέτης ποιοτικής συμπεριφοράς του συστήματος

(min)	g ρητίνης	% Απομάκρυνση
0	0,5	0
5	1	25,68
10	1,5	55,21
15	2	69,81
20	2,5	81,22
25	3	90,12
30	3,5	94,42
35	4	96,25
40	4,5	96,89
45	5	97,88
50	5,5	98,55
55	6	98,56
60	6,5	98,92
65	7	98,99
70	7,5	98,91
75	8	98,95



Σχήμα 49 Ποσοστιαία απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων από το διάλυμα μέσω των ρητινών

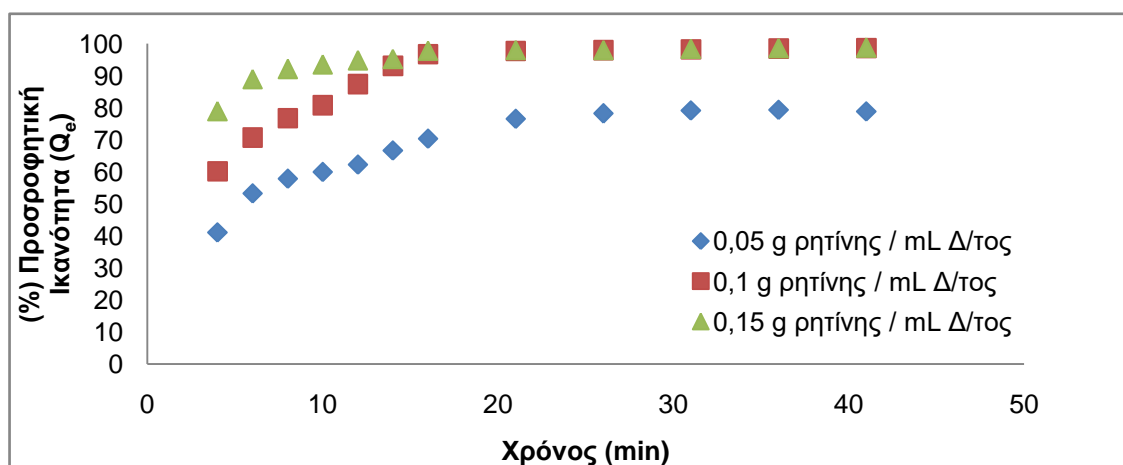
6.2.1.2 Εύρεση Βέλτιστης Ποσότητας Ρητινών

Το δεύτερο στάδιο μελέτης της διεργασίας προσρόφησης είναι η εύρεση της βέλτιστης ποσότητας ρητίνης ανά mL διαλύματος φαινολικών όπως περιγράφηκε στην ενότητα 6.1.2. Εξετάστηκαν διάφορες αναλογίες ρητίνης/mL διαλύματος και η προσροφητική ικανότητα (Q_e) δίνεται στον Πίνακα 28.

Πίνακας 28 Αποτελέσματα πειραμάτων για την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας ρητίνης και της διάρκειας προσρόφησης

t (min)	0.05 g ρητίνης/ mL	0.1 g ρητίνης/mL (%) Q_e	0.15 g ρητίνης / mL
0	41,06	60,13	78,96
4	53,23	70,69	88,9
6	57,85	76,73	92,07
8	59,96	80,79	93,5
10	62,25	87,38	94,77
12	66,64	93,06	95,25
14	70,31	96,72	97,83
16	76,52	97,71	98,02
21	78,2	97,96	98,04
26	79,11	98,21	98,39
31	79,32	98,47	98,65
36	78,81	98,61	98,77

41	79,9	98,99	99,02
110	79.89	99,13	99,10



Σχήμα 50: Διάγραμμα μετρήσεων για την εύρεση της αναλογίας προσρόφησης

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η προσθήκη 0.15 g ρητίνης/mL διαλύματος είναι σαφώς μεγαλύτερη από την απαιτούμενη και αντίστοιχα η ποσότητα των 0,05 g ρητίνης/mL διαλύματος είναι ανεπαρκής καθώς φαίνεται ότι στα 110 min έχει προσροφηθεί μόλις το 80 % των φαινολικών ενώσεων, ποσοστό αρκετά μικρότερο από το μέγιστο που υπολογίστηκε.

Τελικά, προκύπτει ότι η βέλτιστη ποσότητα ρητίνης για την διεργασία προσρόφησης είναι τα 0,1 g ρητίνης/mL διαλύματος. Η ποσότητα αυτή επιλέγεται και για τη διερεύνηση της κινητικής προσρόφησης. Η διεργασία προσρόφησης στις ρητίνες πραγματοποιείται ταχύτατα (>90% στα πρώτα 20 min) και σε κάθε περίπτωση θεωρείται ολοκληρωμένη στα πρώτα 40 min. Παρά ταύτα ως τελικός ασφαλής χρόνος παραμονής του διαλύματος φαινολικών στις ρητίνες επιλέγονται τα 60 min καθώς ο επιπλέον χρόνος δεν επηρεάζει την διεξαγωγή της διεργασίας.

6.2.1.3 Διεργασία Προσρόφησης

Έχοντας επιλέξει την βέλτιστη ποσότητα των ρητινών ανά mL διαλύματος και την απαιτούμενη χρονική διάρκεια διεξάγονται τα πειράματα προσρόφησης των φαινολικών στις ρητίνες. Τα διαλύματα που μελετώνται είναι:

Τζάθας Κ. 'Εξαγωγή φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων'

- 2 L από το αρχικό διάλυμα φαινολικών μετά τα στάδια όξινης υδρόλυσης, φυγοκέντρησης, μικροδιήθησης και αραίωσης,
- 2 L από το διήθημα της 30 kDa
- 2 L από το διήθημα της 10 kDa και
- 2 L από το διήθημα της 5 kDa

Γίνεται προσδιορισμός του TPC και των σακχάρων στα παραπάνω διαλύματα πριν και μετά το πέρας της διεργασίας προσρόφησης στο υπερκείμενο διάλυμα, ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα των ενώσεων αυτών που προσροφήθηκαν στις ρητίνες. Επιπλέον, ζυγίζονται και οι ρητίνες μετά την ξήρασή τους και στον Πίνακα 29 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων.

Πίνακας 29 Ποσότητα φαινολικών ενώσεων και σακχάρων που προσροφάται στις ρητίνες

ΔΙΑΛΥΜΑ (2 L)			ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ ΣΤΗ ΡΗΤΙΝΗ (200 g)		ΜΑΖΑ ΡΗΤΙΝΗΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΞΗΡΑΝΣΗ (g)
		mg	mg	(%)	
ΑΡΧΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (INITIAL)	TPC	730,4	651,52	89,2	202,16
	ΣΑΚΧ	665,2	509,54	76,6	
ΔΙΗΘΗΜΑ 30kDa	TPC	718,4	683,92	95,2	201,52
	ΣΑΚΧ	360	289,3	80,36	
ΔΙΗΘΗΜΑ 10 kDa	TPC	669,96	647,85	96,7	201,79
	ΣΑΚΧ	260	234,78	90,3	
ΔΙΗΘΗΜΑ 5 kDa	TPC	502,15	490,6	97,7	202,02
	ΣΑΚΧ	160	148,96	93,1	

Προκύπτει ότι το ποσοστό προσρόφησης για τα φαινολικά συστατικά κυμαίνεται μεταξύ 89,2% και 97,7% με την μικρότερη απόδοση να επιτυγχάνεται στο αρχικό διάλυμα (89,2%) και το υψηλότερο στο διήθημα της μεμβράνης 5 kDa (97.7%). Παρατηρείται ότι όσο μειώνεται το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης από το οποίο προέρχεται το διήθημα, τόσο αυξάνεται το ποσοστό προσρόφησης στις ρητίνες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των μορίων που υπάρχουν στα διηθήματα των μεμβρανών μικρότερου πορώδους και ότι τα μόρια αυτά διεισδύουν πιο εύκολα στους πόρους των ρητινών και δεσμεύονται εκεί κυρίως με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Η παρατήρηση αυτή επεκτείνεται και για τα σάκχαρα, στα οποία παρουσιάζεται η ίδια συμπεριφορά με την ποσοστιαία προσρόφησή τους στις ρητίνες να ανέρχεται στο 76,6% στο αρχικό διάλυμα και 80,36%, 90,3% και 93,1% στα διηθήματα των μεμβρανών 30 kDa, 10 kDa και 5 kDa αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι με βάση τη μάζα της ρητίνης μετά την ξήρανση η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένων ενώσεων εμφανίζεται στο αρχικό διάλυμα (+2,16g) και στο διήθημα της 5 kDa μεμβράνης (+2,02g), γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στην αυξημένη ποσότητα σακχάρων και άλλων ενώσεων του αρχικού διαλύματος που προσροφώνται στους πόρους και από την μεγαλύτερη προσρόφηση των μικρών μορίων που περιέχονται στο διήθημα της μεμβράνης 5 kDa.

6.2.2 Κινητική προσρόφησης φαινολικών ενώσεων στις ρητίνες

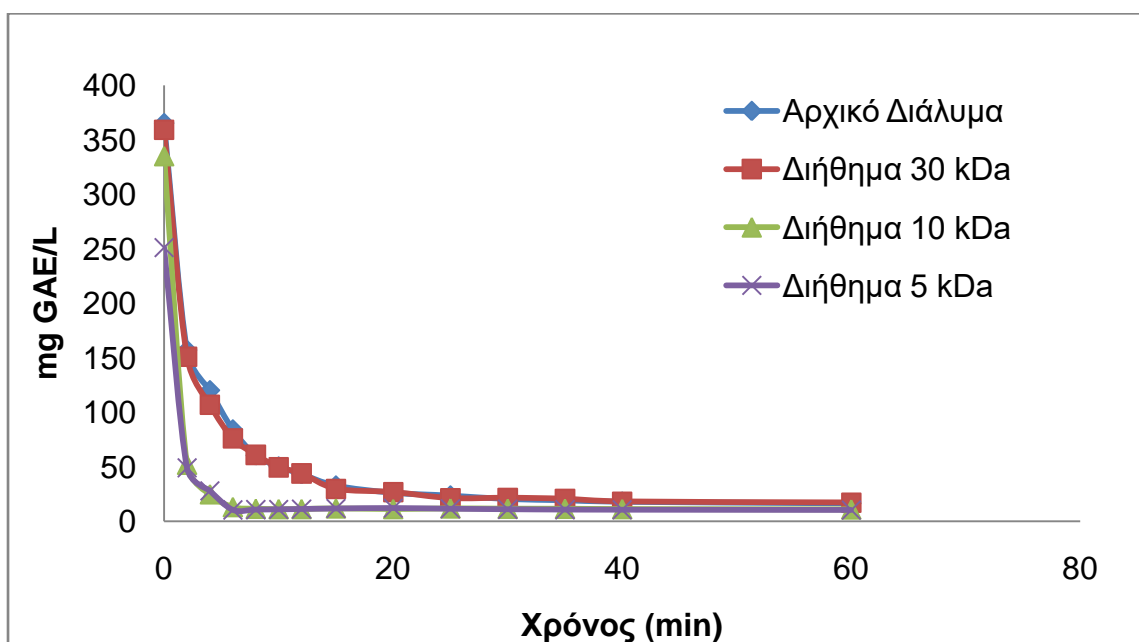
Η μελέτη της κινητικής προσρόφησης στις ρητίνες πραγματοποιείται με πειράματα για κάθε υδατικό διάλυμα (Initial και διηθήματα) με προσθήκη της βέλτιστης ποσότητας ρητινών για την προσρόφηση που υπολογίστηκε. Χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες διαλυμάτων ώστε η δειγματοληψία να μην προκαλεί σφάλμα στις μετρήσεις μεταβάλλοντας αισθητά τον όγκο του διαλύματος.

Έτσι, σε μία κωνική φιάλη των 250 mL εισάγονται 50 mL του υπό εξέταση διαλύματος και 5 g ρητίνης. Το σύστημα υποβάλλεται σε συνεχή ανάδευση με τη

χρήση μαγνητικού αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η διεργασία προσρόφησης είναι ταχεία και συνεπώς συλλέγονται δείγματα ανά 2 min για τα πρώτα 15 min και στη συνέχεια ανα 5 min. Υπολογίζεται το TPC των δειγμάτων και προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 30.

Πίνακας 30 Μετρήσεις κινητικής προσρόφησης σε αναλογία 0.1 g ρητίνης/ mL διαλύματος

t (min)	Αρχικό Διάλυμα	Διήθημα	Διήθημα	Διήθημα
	(Initial)	30kDa	10kDa	5kDa
mg GAE/L				
0	365,20	359,20	334,98	251.08
2	156,99	151,03	51,93	49.03
4	120,16	106,93	24,80	27.99
6	84,19	76,09	13,08	10,50
8	60,46	60,99	11,55	10,73
10	50,20	49,57	11,24	10,95
12	43,34	44,03	11,25	11,28
15	32,76	29,83	11,86	11,72
20	26,20	26,745	11,25	12,17
25	23,63	21,20	11,85	11,50
30	20,48	21,51	11,60	11,06
35	19,34	20,58	11,56	10,73
40	17,92	18,12	11,24	10,62
60	16,49	17,19	10,94	10,39



Σχήμα 51 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικών προσρόφησης των επί μέρους υδατικών διαλυμάτων

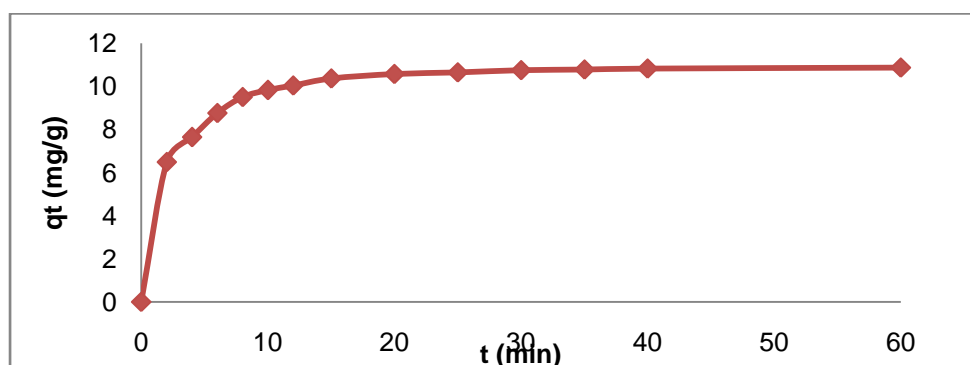
Κατά τα πειράματα για την εξαγωγή της κινητικής της διεργασίας είναι εμφανές πως η ρητίνη MN202 είναι κατάλληλη για την προσρόφηση των φαινολικών συστατικών καθώς η απόδοση της διεργασίας ξεπερνάει για όλα τα κλάσματα το υδατικού διαλύματος το 95%. Επίσης, είναι προφανές ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι ταχεία και ολοκληρώνεται σε ποσοστό πάνω από 95% στα πρώτα 20 min. Άλλο ένα συμπέρασμα είναι ότι η προσρόφηση στις ρητίνες του αρχικού διαλύματος είναι βραδύτερη από την αντίστοιχη των διηθημάτων και μάλιστα όσο μειώνεται το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών από τις οποίες προκύπτει το διήθημα, τόσο πιο ταχεία είναι διεργασία προσρόφησης. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη και αποδίδεται με ασφάλεια στο γεγονός ότι τα μικρότερα μόρια που επικρατούν στα διαλύματα φαινολικών από μεμβράνες μικρότερων πόρων διεισδύουν και προσροφώνται πιο εύκολα και πιο γρήγορα στους πόρους της ρητίνης.

6.2.3 Μελέτη κινητικής προσρόφησης φαινολικών συστατικών στη ρητίνη από κάθε διάλυμα φαινολικών

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία όπου μόρια ή σωματίδια από μια ρευστή φάση (όπως ένα αέριο ή υγρό) προσκολλώνται σε μια στερεή επιφάνεια. Στο πλαίσιο της κινητικής, αναφέρεται στον ρυθμό με τον οποίο συμβαίνει η διαδικασία προσρόφησης. Διάφορα κινητικά μοντέλα χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το ρυθμό προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου. Για τη μελέτη της κινητικής προσρόφησης στη ρητίνη των φαινολικών συστατικών χρησιμοποιούνται τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης (ψ-π-τ) και ψευδοδεύτερης τάξης (ψ-δ-τ) όπως αυτά περιγράφηκαν παραπάνω. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο διάλυμα σε mg GAE/L στο διάλυμα (C_t) συναρτήσει του χρόνου και υπολογίζεται η συγκέντρωση προσρόφησης στη ρητίνη (q_t). Η συγκεκριμένη μελέτη και επεξεργασία έγινε για όλα τα διαλύματα και χαρακτηριστικά παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσρόφησης στις ρητίνες των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο αρχικό διάλυμα (Initial).

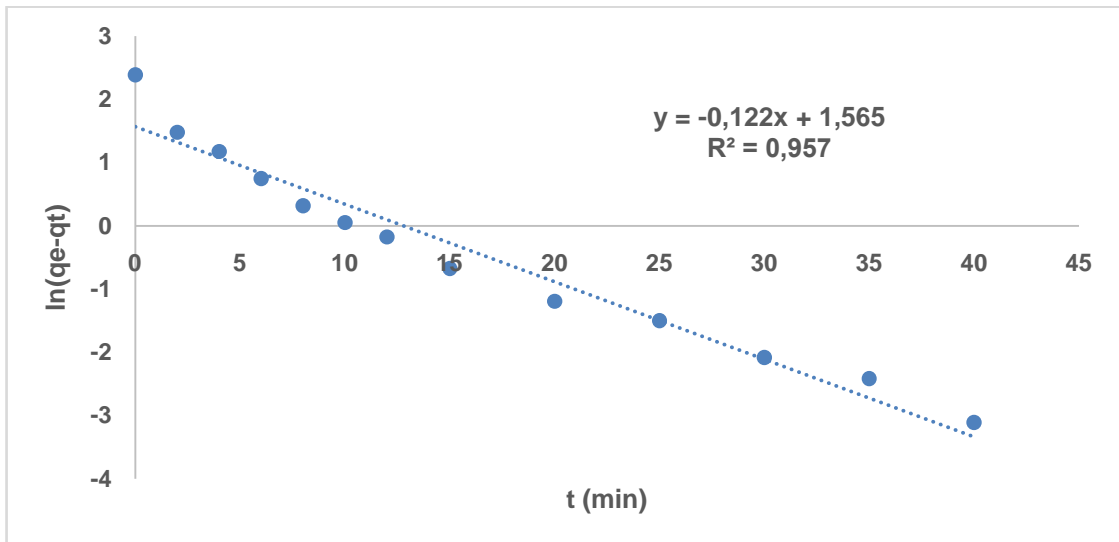
Κινητική της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων του αρχικού διαλύματος (Initial) στη ρητίνη

Αρχικά μελετάται η συγκέντρωση φαινολικών στο υπερκείμενο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου και κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα για κάθε διάλυμα



Σχήμα 52 Προσρόφηση φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη MN202 συναρτήσει του χρόνου για το αρχικό διάλυμα (Initial)

Για τον έλεγχο της προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ στην κινητική προσρόφησης κατασκευάζεται το διάγραμμα $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t , από την κλίση του οποίου υπολογίζεται η παράμετρος k_1 .

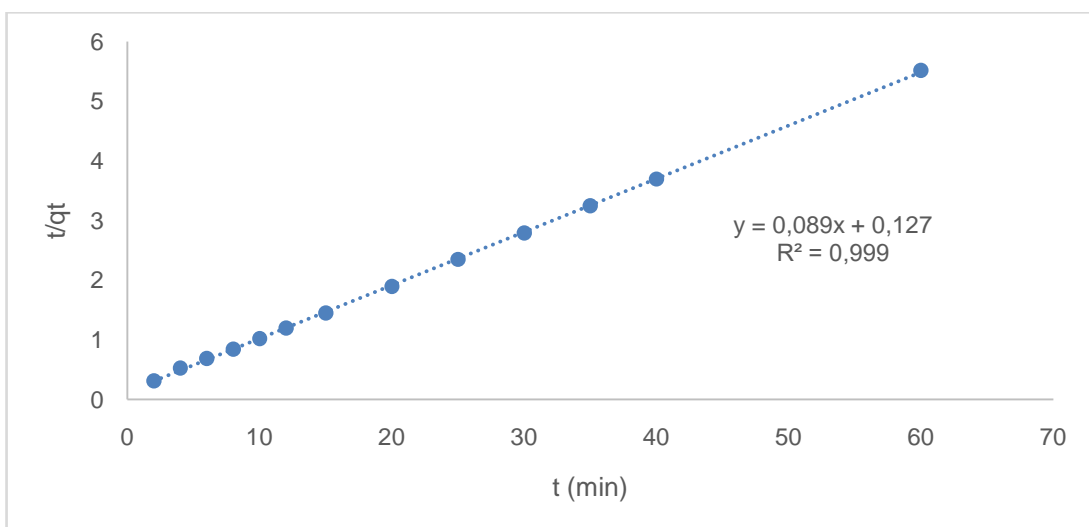


Σχήμα 53 Μοντέλο ψ-π-τ προσαρμοσμένο στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (Initial) στη ρητίνη MN202

Από την εξίσωση της ευθείας που προκύπτει υπολογίζεται η σταθερά k_1 ως εξής:

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

Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής προσαρμογής του μοντέλου ψ-π-τ είναι $R^2=0.9578$ συνεπώς προσαρμόζεται σχετικά ικανοποιητικά στο μοντέλο.



Σχήμα 54 Μοντέλο ψ-δ-τ προσαρμοσμένο στα δεδομένα κινητικής της προσρόφησης του αρχικού διαλύματος (Initial) στη ρητίνη MN202

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

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

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

Ο συντελεστής συσχέτισης είναι $R^2=0.9998$ συνεπώς το μοντέλο ψ-δ-τ προσαρμόζεται πλήρως στα δεδομένα της κινητική προσρόφησης και συγκριτικά με το μοντέλο ψ-π-τ..

Η ίδια επεξεργασία πραγματοποιείται για τα υπόλοιπα τρία διαλύματα και προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 31

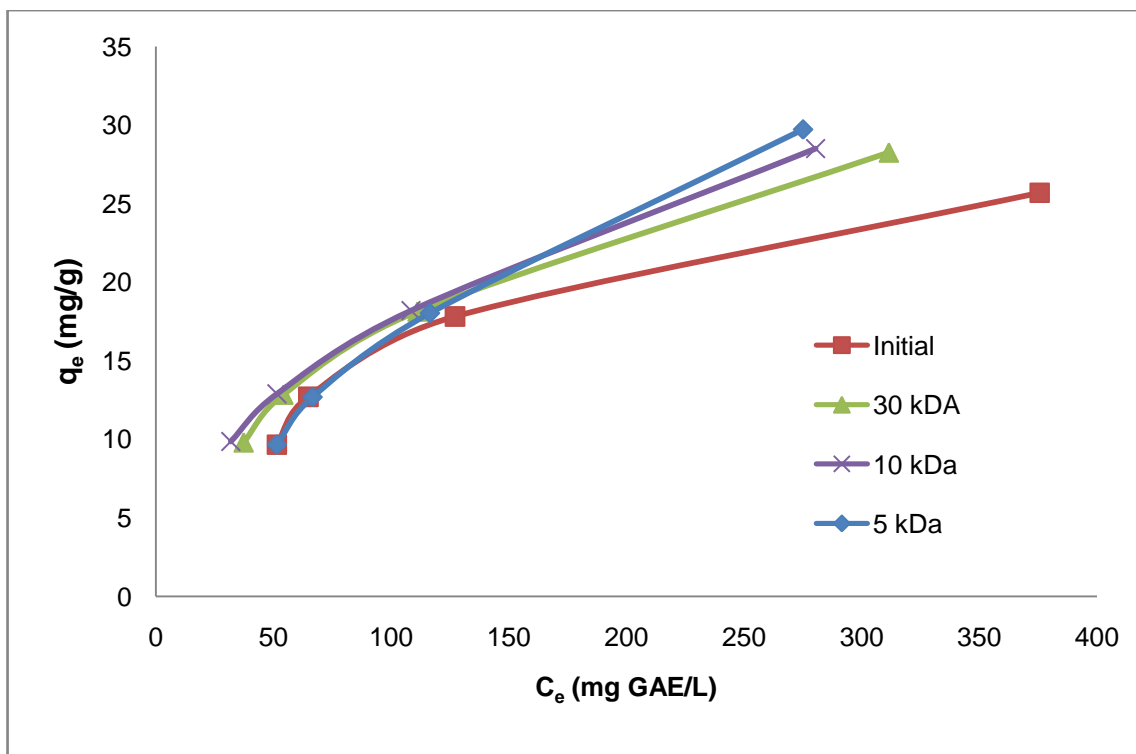
Πίνακας 31 Αποτελέσματα προσαρμογής των μοντέλων ψ-π-τ και ψ-δ-τ στα δεδομένα κινητικής προσρόφησης των ΦΕ στις ρητίνες MN202

Μοντέλο ψ-π-τ				Μοντέλο ψ-δ-τ			
Δ/μα	Εξίσωση	R^2	K_1	Εξίσωση	R^2	k_2	q_2
Initial	$y=-0,122x+1,57$	0,957	0,123	$y=0,089x+0,13$	0,999	0,063	11,20
30kDa	$y=-0,125x+1,43$	0,943	0,126	$y=0,098x+0,13$	0,999	0,075	10,15
10kDa	$y=-0,047x-1,84$	0,085	0,047	$y=0,106x+0,008$	0,999	1,32	9,4
5kDa	$y=-0,052x-1,76$	0,153	0,053	$y=0,146x+0,022$	0,999	0,98	6,82

Η καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης υποδηλώνει ότι πιθανόν η χημική ρόφηση περιορίζει τον ρυθμό προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη και όχι η φυσική (Liu, 2019).

6.2.4 Ισόθερμες Προσρόφησης Ρητινών

Οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφουν τη σχέση μεταξύ της ποσότητας των προσροφημένων μορίων που προσροφώνται στην ρητίνη και της συγκέντρωσης ισορροπίας του προσροφητικού υλικού σε σταθερή θερμοκρασία. Στο Σχήμα 55 δίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης των τεσσάρων διαλυμάτων (initial, διηθημάτων 5 kDa, 10 kDa και 30 kDa).

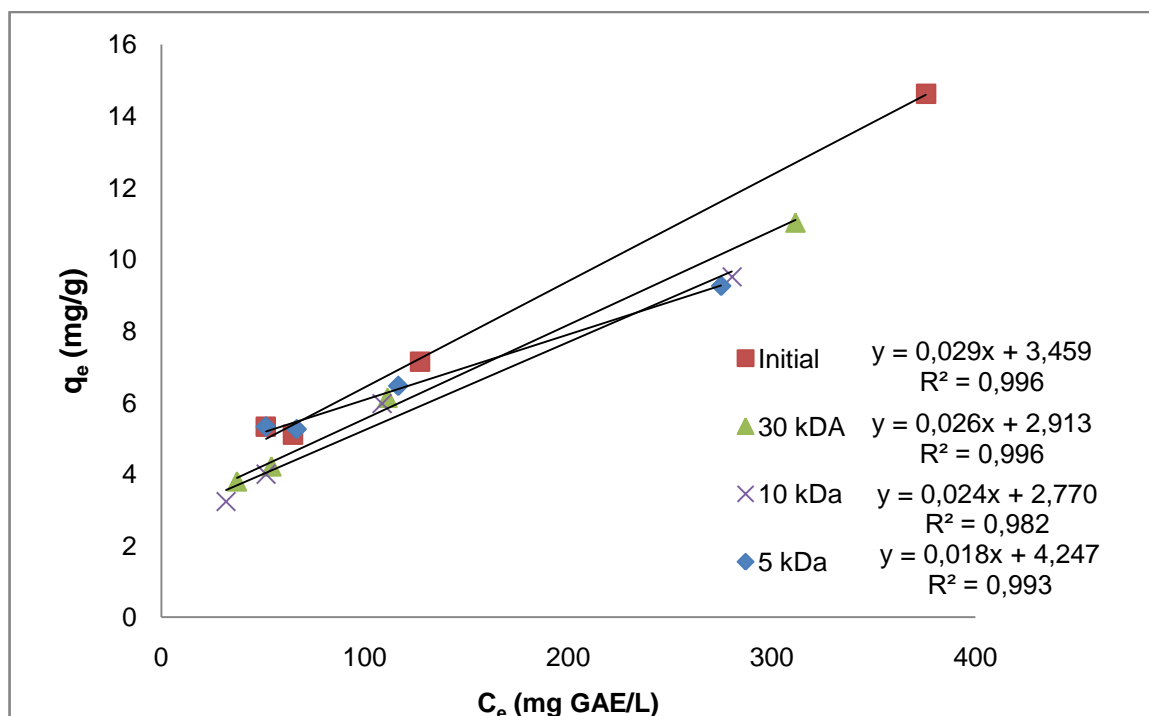


Σχήμα 55 Ισόθερμες προσρόφησης των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις που μελετώνται οι ισόθερμες είναι τύπου L, γεγονός που είναι πιθανό να οφείλεται στα ειδικά χαρακτηριστικά της διαδικασίας προσρόφησης. Η κινητική της προσρόφησης τύπου L χαρακτηρίζεται από έναν αρχικό γρήγορο ρυθμό προσρόφησης, που ακολουθείται από μια

σταδιακή μείωση του ρυθμού προσρόφησης μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις προσροφημένων. Κυριότερη αιτία εικάζεται ότι είναι η επιφανειακή ετερογένεια καθώς το υλικό ρητίνης μπορεί να έχει μια ετερογενή επιφάνεια με ποικίλες θέσεις προσρόφησης, καθεμία από τις οποίες έχει διαφορετικές συγγένειες για τα φαινολικά. Αρχικά, τα μόρια καταλαμβάνουν γρήγορα τις άμεσα διαθέσιμες θέσεις υψηλής συγγένειας, επιδεικνύοντας έναν γρήγορο ρυθμό προσρόφησης. Καθώς οι θέσεις υψηλής συγγένειας καταλαμβάνονται, τα μόρια συναντούν θέσεις με χαμηλότερες συγγένειες, οδηγώντας σε βραδύτερο ρυθμό προσρόφησης. Μία δεύτερη αιτία είναι η περιορισμένη διάχυση, καθώς κατά την αρχική ταχεία προσρόφηση καταλαμβάνονται οι άμεσα διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις ενώ στη συνέχεια τα μόρια πρέπει να διαχυθούν βαθύτερα στη ρητίνη και έτσι ο ρυθμός προσρόφησης επιβραδύνεται. Τέλος η παρουσία των σακχάρων στο διάλυμα προκαλεί ανταγωνιστική προσρόφηση. Έτσι, αρχικά, τα φαινολικά καταλαμβάνουν τις διαθέσιμες θέσεις αλλά μειούμενης της συγκέντρωσής του στο διάλυμα, ο ανταγωνισμός για τις υπόλοιπες θέσεις αυξάνεται με αποτέλεσμα έναν πιο αργό ρυθμό προσρόφησης.

Ακολουθεί η γραμμική προσαρμογή κατά Langmuir των δεδομένων κινητικής των υπό εξέταση συστημάτων (Σχήμα 56).



Σχήμα 56 Γραμμική προσαρμογή ισόθερμης Langmuir των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202

Από τις εξισώσεις γραμμικής προσαρμογής ($y = ax + b$) υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_m ως εξής:

$$\frac{1}{q_m} = a \Rightarrow q_m = \frac{1}{a} \quad \text{και} \quad \frac{1}{K_L \cdot q_m} = b \Rightarrow K_L = \frac{1}{b \cdot q_m}$$

Έπειτα υπολογίζεται και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L ως εξής:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Στον Πίνακα 32, που ακολουθεί, δίνονται οι εξισώσεις γραμμικής προσαρμογής, οι συντελεστές συσχέτισης R^2 , οι σταθερές K_L και q_m και ο παράγοντας διαχωρισμού R_L , που προκύπτουν για κάθε διάλυμα.

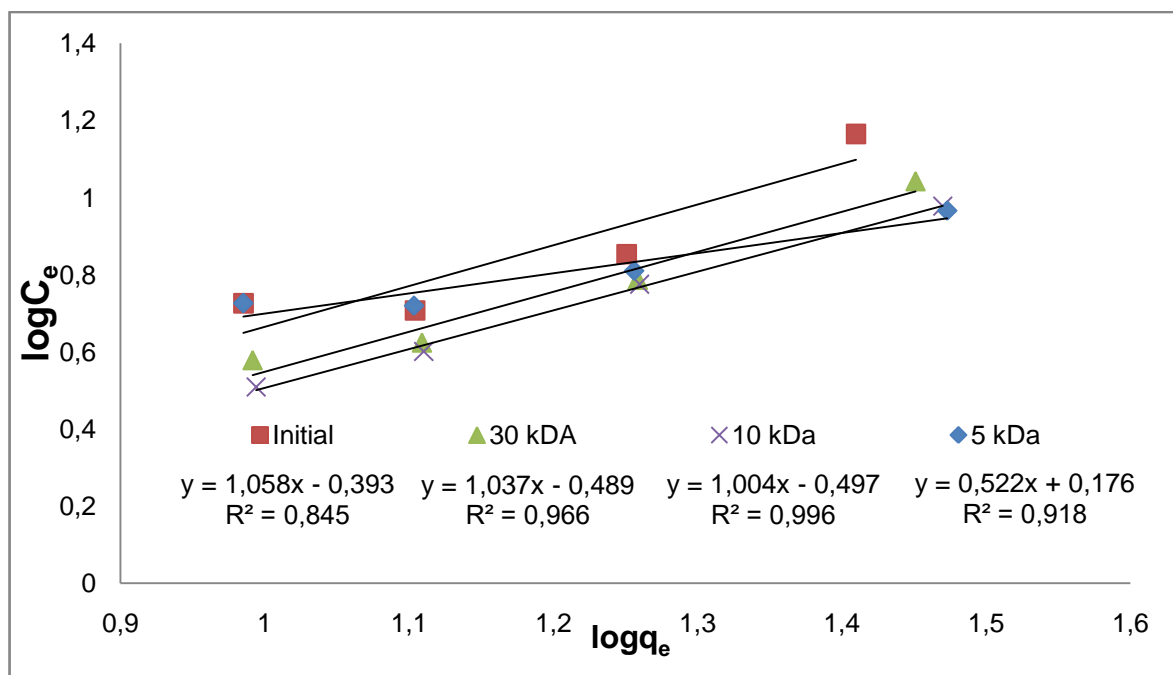
Πίνακας 32 Αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής ισόθερμης προσρόφησης Langmuir

	Εξίσωση	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R_L
Αρχικό	$y = 0,029x + 3,459$	0,996	0,0075	38,78	0,105

Διάλυμα (Initial)					
Διήθημα 30 kDa	$y = 0,026x + 2,913$	0,996	0,009	38,02	0,098
Διήθημα 10 kDa	$y = 0,024x + 2,770$	0,982	0,0089	40,65	0,103
Διήθημα 5 kDa	$y = 0,018x + 4,247$	0,993	0,0043	54,95	0,0295

Σε κάθε περίπτωση η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir έχει συντελεστές συσχέτισης $R^2 > 0.98$ και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι ο παράγοντας καθορισμού είναι $0 < R_L < 1$ προκύπτει ασφαλώς το συμπέρασμα ότι ο τύπος αυτός της ισόθερμης προσαρμόζεται ικανοποιητικά και είναι ευνοϊκός (Weber, 1974).

Στη συνέχεια εξετάζεται η γραμμική προσαρμογή της ισόθερμης Freundlich στα δεδομένα προσρόφησης (Σχήμα 57).



Σχήμα 57 Γραμμική προσαρμογή Ισόθερμης Freundlich των υπό εξέταση διαλυμάτων φαινολικών στη ρητίνη MN202

Από τα δεδομένα της γραμμικής προσαρμογής ($y=ax+b$) υπολογίζονται οι σταθερές K_F και n ως εξής:

$$\frac{1}{n} = a \Rightarrow n = \frac{1}{a} \quad \text{και} \quad \log(K_F) = b$$

Οι εξισώσεις γραμμικής προσαρμογής, οι συντελεστές συσχέτισης R^2 και οι σταθερές n και K_F που προκύπτουν για κάθε διάλυμα δίνονται στον Πίνακα 33 που ακολουθεί.

Πίνακας 33 Αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής ισόθερμης προσρόφησης Freundlich

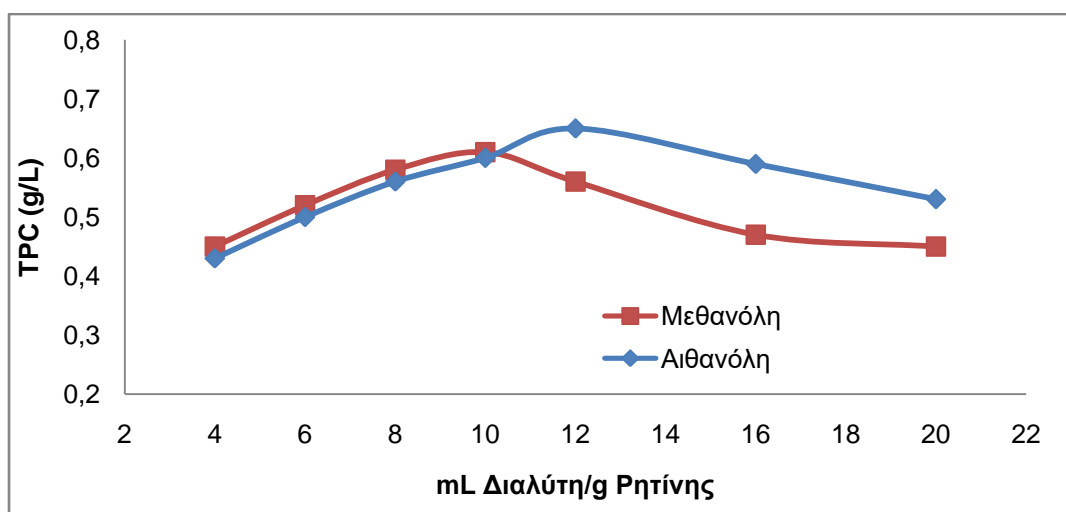
	Εξίσωση	R^2	n	K_L
Αρχικό Δ/μα (Initial)	$y = 1,058x - 0,393$	0,845	0,945	$0,4 \text{ mg}^{0.055} \cdot L^{1.0584}/g$
Διήθημα 30 kDa	$y = 1,037x - 0,489$	0,966	0,964	$0.324 \text{ mg}^{0.036} \cdot L^{1.0376}/g$
Διήθημα 10 kDa	$y = 1,004x - 0,497$	0,996	0,996	$0.318 \text{ mg}^{0.004} \cdot L^{1.0041}/g$
Διήθημα 5 kDa	$y = 0,522x + 0,176$	0,918	1,914	$1,5 \text{ mg}^{-0.914} L^{0.5222}/g$

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich για τα υπό εξέταση διαλύματα έχει συντελεστές συσχέτισης (R^2) χαμηλότερους από τους αντίστοιχους της Langmuir συνεπώς δεν προσαρμόζεται το ίδιο ικανοποιητικά.

Το γεγονός ότι το μοντέλο Langmuir παρέχει μια πιο ακριβή αναπαράσταση της συμπεριφοράς προσρόφησης για το συγκεκριμένο σύστημα που εξετάζεται είναι πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι συντελείται προσρόφηση μονοστιβάδας. Δηλαδή τα μόρια που προσροφώνται σχηματίζουν ένα ενιαίο στρώμα στην επιφάνεια του προσροφητικού και ότι η διαδικασία προσρόφησης πιθανότατα περιορίζεται στον σχηματισμό μιας μονοστιβάδας φαινολικών στην επιφάνεια της ρητίνης. Επίσης φαίνεται ότι η επιφάνεια της ρητίνης μπορεί να έχει μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή των θέσεων προσρόφησης και τα μόρια που προσροφώνται έχουν παρόμοια συγγένεια με τις θέσεις προσρόφησης.

6.2.5 Εκρόφηση Φαινολικών Συστατικών από Ρητίνες

Σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων που έχουν προσροφηθεί στις ρητίνες είναι η απαιτούμενη ποσότητα, η οποία καθορίζει και το κόστος της διεργασίας αλλά και φυσικά την απόδοση της διεργασίας εκρόφησης. Από τα πειράματα εύρεσης της βέλτιστης ποσότητας οργανικού διαλύτη προκύπτουν τα αποτελέσματα του Σχήματος 58 που ακολουθεί, στο οποίο δίνονται οι ποσότητες των φαινολικών που εκροφώνται από την μεθανόλη και την αιθανόλη συναρτήσει του όγκου διαλύτη ανά g ρητίνης.



Σχήμα 58 Εκρόφηση φαινολικών συναρτήσει της αναλογίας όγκου διαλύτη ανά g ρητίνης

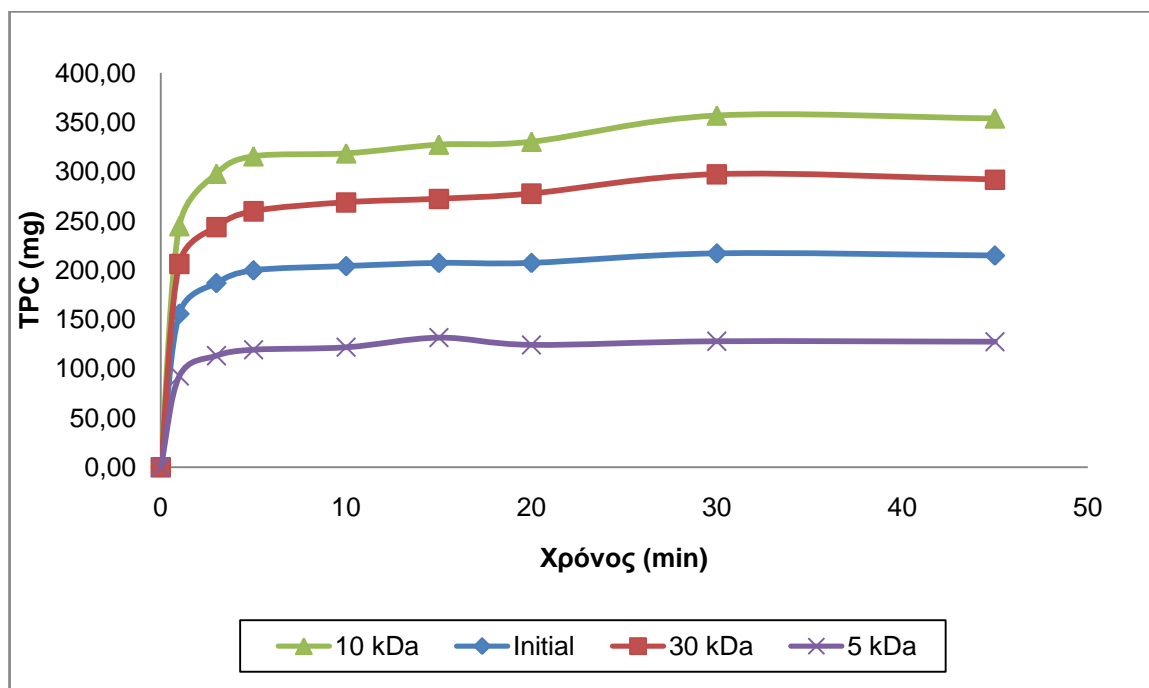
Από τις τιμές του διαγράμματος προκύπτει ότι και στους δύο διαλύτες η αύξηση του όγκου του διαλύτη ανά g ρητίνης αρχικά προκαλεί αύξηση της ποσότητας των φαινολικών που εκροφώνται μέχρι μία μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μείωση αυτής. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι αρχικά η μικρή ποσότητα διαλύτη διαβρέχει του πόρους της ξηρής μεμβράνης με αποτέλεσμα ο διαλύτης που παραμένει εκτός ρητινών να παρουσιάζει αύξηση της συγκέντρωσης φαινολικών μέχρι μία μέγιστη τιμή που είναι η βέλτιστη αναλογία όγκου διαλύτη / g ρητίνης. Από την βέλτιστη τιμή και μετά η συγκέντρωση μειώνεται καθώς η περαιτέρω προσθήκη διαλύτη αραιώνει το διάλυμα. Συγκριτικά, η απόδοση της εκρόφησης των φαινολικών από τις ρητίνες με μεθανόλη ανέρχεται στο 31% ενώ με την αιθανόλη είναι ελαφρώς υψηλότερη στο 34%. Παρόλα αυτά το μέγιστο σημείο είναι σε αναλογία 10 mL μεθανόλης/g ρητίνης ενώ της αιθανόλης είναι στα 12 mL αιθανόλης/g ρητίνης. Η μικρή διαφορά της απόδοσης σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη ποσότητα που απαιτείται και την πολύ υψηλότερη τιμή της αιθανόλης καθιστά την μεθανόλη την επικρατέστερη και την πλέον οικονομικά βιώσιμη επιλογή.

Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την μελέτη κινητικής της εκρόφησης των φαινολικών με χρήση μεθανόλης και αιθανόλης στην βέλτιστη αναλογία όγκου

ανά γρηθίνης. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 34 και στο Σχήμα 59 για τη μεθανόλη και στον Πίνακα 35 και στο Σχήμα 60 για την αιθανόλη.

Πίνακας 34 Μελέτη κινητικής εκρόφησης φαινολικών με μεθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα

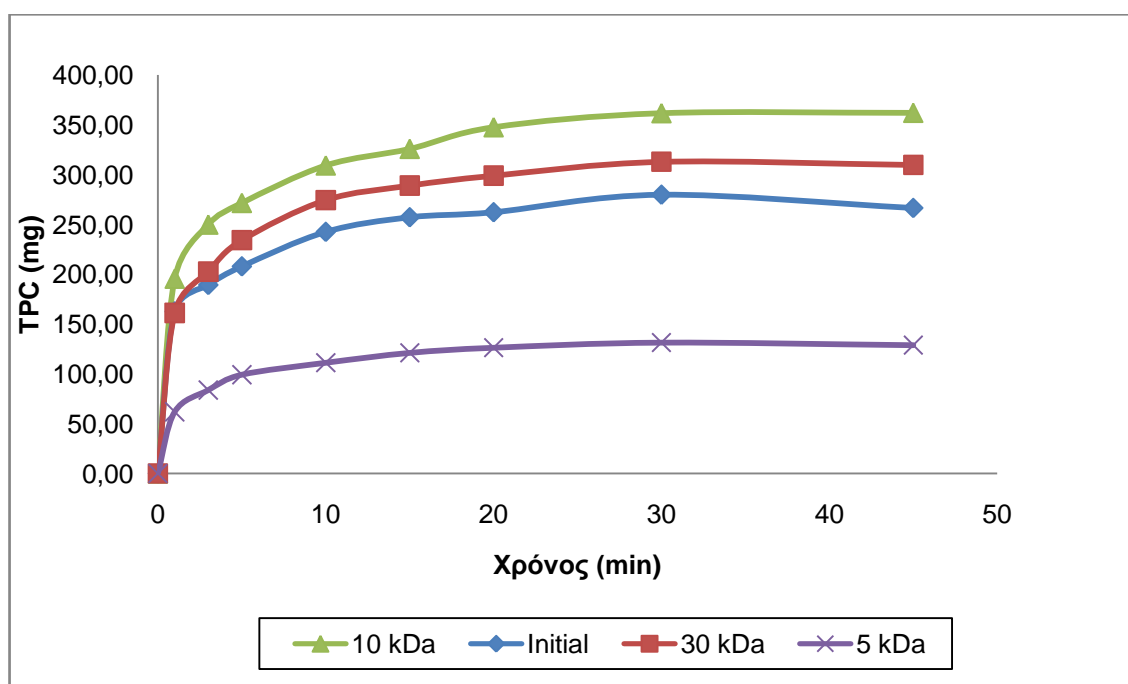
Χρόνος (min)	Initial	Διήθημα 30 kDa	Διήθημα 10 kDa	Διήθημα 5 kDa
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	155,47	206,20	244,47	92,38
3	186,61	243,60	297,67	113,10
5	199,50	259,63	315,38	119,19
10	203,81	268,55	318,34	121,63
15	207,03	272,11	327,19	131,39
20	207,05	277,45	330,14	124,08
30	216,69	297,05	356,74	127,74
45	214,54	291,69	353,79	127,31



Σχήμα 59 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής εκρόφησης με μεθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα

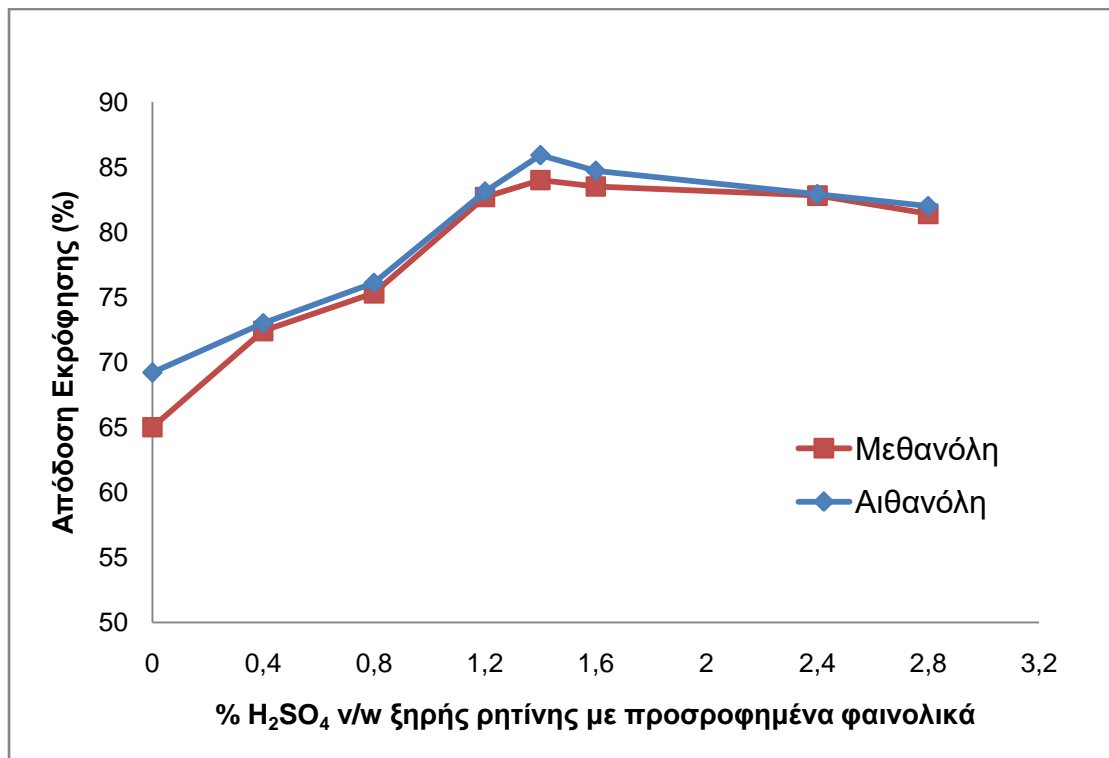
Πίνακας 35 Μελέτη κινητικής εκρόφησης φαινολικών με αιθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα

Χρόνος (min)	Initial	Διήθημα 30 kDa	Διήθημα 10 kDa	Διήθημα 5 kDa
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	162,59	161,03	195,46	61,79
3	189,24	202,53	249,75	83,67
5	207,90	234,12	271,47	99,12
10	242,55	274,38	309,11	111,09
15	257,21	288,89	325,76	121,00
20	262,28	298,84	347,48	126,15
30	279,87	312,78	361,59	131,30
45	266,54	309,68	361,95	128,73

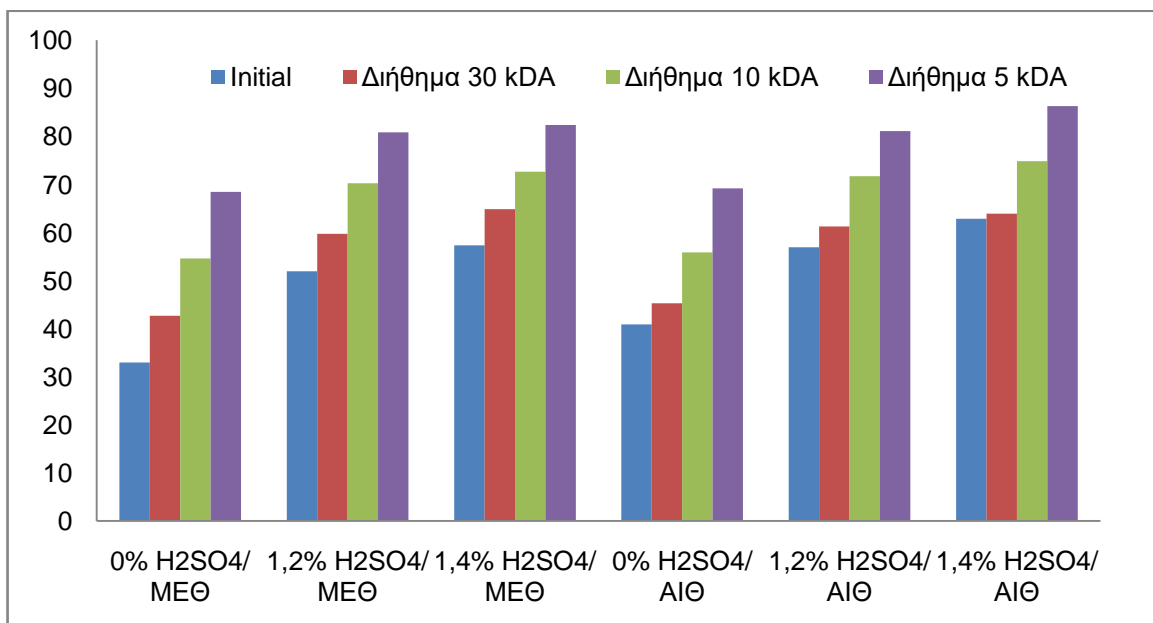


Σχήμα 60 Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής εκρόφησης με αιθανόλη για τα εξεταζόμενα διαλύματα

Τα πρώτα συμπεράσματα που εξάγονται μετά την υλοποίηση των εν λόγω πειραμάτων είναι πως η ποσότητα των φαινολικών συστατικών τα οποία εκκροφώνται από τη ρητίνη τόσο στη μεθανόλη όσο και στην αιθανόλη είναι χαμηλότερη από αυτή η οποία σε πρώτη φάση είχε προσροφηθεί στη ρητίνη. Επίσης, είναι εμφανές πως το κύριο μέρος της διεργασίας της εκρόφησης είναι αρκετά ταχύ ειδικά στην μεθανόλη και ελαφρώς βραδύτερο στην αιθανόλη. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στο ότι η μεθανόλη διαλύει περισσότερο τα σάκχαρα που ενδεχομένως έχουν προσροφηθεί μαζί με τα φαινολικά από ότι η αιθανόλη γεγονός που επιτρέπει στη μεθανόλη να διεισδύσει και να αποδεσμεύσει τα μόρια των φαινολικών γρηγορότερα αλλά σε μικρότερη ποσότητα συγκριτικά με την αιθανόλη. Με δεδομένο πως οι αποδόσεις των διεργασιών εκρόφησης δεν υπερβαίνουν το 70%, ενώ οι αντίστοιχες της προσρόφησης είναι σε κάθε περίπτωση πάνω από 90%, επιλέχθηκε η συγκεκριμένη διεργασία να μελετηθεί περαιτέρω ούτως ώστε να βελτιωθούν οι αποδόσεις της εκρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, επειδή βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η διεργασία της εκρόφησης φαίνεται να ευνοείται από τις όξινες συνθήκες, διενεργούνται μικρής κλίμακας πειράματα εκρόφησης με προσθήκη οξέος. Αρχικά μελετάται η απόδοση εκρόφησης προσθήκη H_2SO_4 σε 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,4%, 1,6%, 2,4%, 2,8% v/w ξηρής ρητίνης με προσροφημένα φαινολικά και ως βέλτιστη επιλέγεται η προσθήκη 1,2% και 1,4% πυκνού θειικού οξέος το οποίο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί κατά την διαχείριση του αποβλήτου (όξινη υδρόλυση) (Σχήμα 61). Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιούνται με την ίδια αναλογία όγκου μεθανόλης και αιθανόλης ανά g ρητίνης δηλαδή 10 mL/g και 12 mL/g αντίστοιχα. Λαμβάνονται μόνο αρχικά και τελικά δείγματα με σκοπό τον υπολογισμό της απόδοσης της διεργασίας. Τα αποτελέσματα εκρόφησης χωρίς και με τις επιλεγμένες ποσότητες οξέος συνοψίζονται στο Σχήμα 62 και στον Πίνακα 36 που ακολουθούν.



Σχήμα 61 Απόδοση εκρόφησης συναρτήσει της προσθήκης οξέος



Σχήμα 62 Συγκριτικό διάγραμμα αποδόσεων εκρόφησης χωρίς και με προσθήκη H₂SO₄

Πίνακας 36 Αποδόσεις διεργασιών εκρόφησης με και χωρίς προσθήκη θειικού οξέος.

	ΜΕΘΑΝΟΛΗ			ΑΙΘΑΝΟΛΗ		
	H ₂ SO ₄ 0%	H ₂ SO ₄ 1,2% v/w*	H ₂ SO ₄ 1,4% v/w*	H ₂ SO ₄ 0% v/w*	H ₂ SO ₄ 1,2% v/w*	H ₂ SO ₄ 1,4% v/w*
	% Απόδοση Εκρόφησης ως προς το TPC					
Initial	32,93	51,90	57,31	40,91	56,90	62,87
Διήθημα 30 kDA	42,65	59,71	64,84	45,28	61,22	63,90
Διήθημα 10 kDA	54,61	70,24	72,64	55,87	71,71	74,84
Διήθημα 5 kDA	68,44	80,85	82,34	69,20	81,07	86,27

* Περιεκτικότητα mL H₂SO₄ σε 100 g ξηρής ρητίνης με προσροφημένα φαινολικά

Είναι προφανές πως με την προσθήκη θειικού οξέος η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται αισθητά σε κάθε μία από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, γεγονός που επιβεβαιώνει τις βιβλιογραφικές πηγές (Asma Yangui, 2017). Η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του θειικού οξέος πέραν του 1,4% v/w αντιθέτως δείχνει να μειώνει ελαφρώς την απόδοση της διεργασίας Παρατηρείται ότι η μείωση του μεγέθους των πόρων σε κάθε μεμβράνη προκαλεί αύξηση της απόδοσης καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των σακχάρων στα διαλύματα που φράσσουν τους πόρους και παρεμποδίζουν την εκρόφηση. Σε κάθε περίπτωση η αιθανόλη είχε ελαφρώς αυξημένες αποδόσεις σε σχέση με την μεθανόλη.

6.2.6 Απομόνωση Τελικού Προϊόντος

Το τελικό στάδιο του πειραματικού μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η απομόνωση του τελικού προϊόντος, δηλαδή των φαινολικών ενώσεων που βρίσκονται στο απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου. Για το σκοπό αυτό απαιτείται ο διαχωρισμός των φαινολικών ενώσεων από τον οργανικό διαλύτη και η αναγέννηση του διαλύτη για να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (rotary evaporator). Λόγω του περιορισμού που επιβάλλει η

θερμοκρασία η εξάτμιση του διαλύτη πραγματοποιείται με τη δημιουργία κενού στον εξατμιστήρα για να υπάρξει ταπείνωση του σημείου ζέσεως και να επιτευχθεί ο διαχωρισμός μέσω της εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται και η παραλαβή της μεθανόλης στο ίδιο στάδιο. Η σφαιρική φιάλη του rotary evaporator βυθίζεται σε υδατόλουτρο έτσι ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία και να μην ξεπεράσουμε τους 70°C. Στη σφαιρική φιάλη εισάγονται 500 mL διαλύματος μετά την εκρόφηση (δλδ μεθανόλη με φαινολικά συστατικά) από το κλάσμα που προέκυψε από την διεργασία του διηθήματος κάθε μεμβράνης.

Από το αρχικό (Initial) διάλυμα αλλά και από το διήθημα της μεμβράνης 30 kDa το προϊόν μετά την εξάτμιση και παραλαβή του διαλύτη είναι σε μορφή κόμμεος γεγονός που αποδίδεται στα σάκχαρα που απαντούν σε μεγάλη συγκέντρωση σε αυτό το κλάσμα (0,18 g/L). Στα διηθήματα των μεμβρανών 10 kDa και 5 kDa μετά από ξήρανση για 24 h στους 40 °C παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν σε κρυσταλλική μορφή (Εικόνα 7). Τα φαινολικά που ανιχνεύονται είναι η Τυροσόλη, η Υδροξυτυροσόλη και η Ελευρωπαΐνη και άλλα (π-κουμαρικό, καφεϊκό κ.α.).

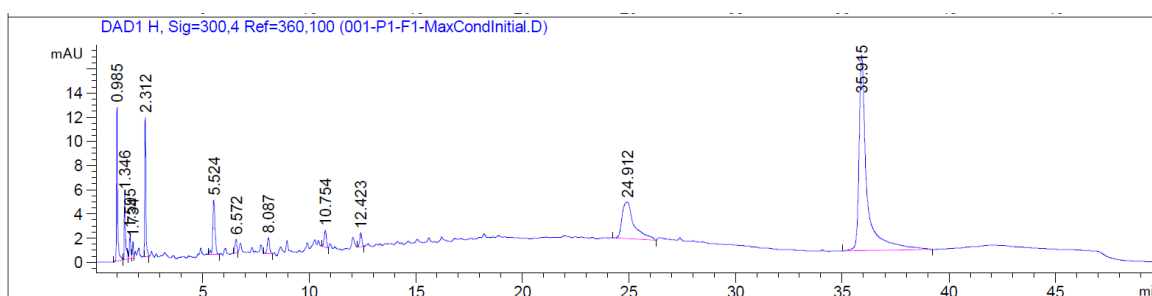
Από την διεργασία εκρόφησης επιλέγεται εκείνη με την προσθήκη 1,4% v/w H₂SO₄ που παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης φαινολικών. Στον Πίνακα 37 που ακολουθεί δίνονται οι ποσότητες φαινολικών που παραλαμβάνονται στο τελικό συμπύκνωμα από κάθε διάλυμα και για κάθε διαλύτη, ανά kg ξηρού αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου.

Πίνακας 37 Σύσταση συμπυκνωμάτων ανά kg ξηρού αποβλήτου

	Αρχικό Δ/μα (Initial)	Διήθημα 30 kDa	Διήθημα 10 kDa	Διήθημα 5 kDa	Αρχικό Δ/μα (Initial)	Διήθημα 30 kDa	Διήθημα 10 kDa	Διήθημα 5 kDa
	ΜΕΘΑΝΟΛΗ				ΑΙΘΑΝΟΛΗ			
	g/kg ΞΗΡΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (52 g ΦΕ /kg db)							
ΦΕ	24,01	28,04	29,59	25,50	26,33	27,59	30,59	26,71
ΤΥΡ	4,51	5,59	5,94	9,42	4,94	5,51	6,12	9,86
ΥΔΡ	5,99	7,01	6,83	9,44	6,57	6,89	7,03	9,89
ΕΛΕ	1,48	1,68	1,48	1,53	1,63	1,65	1,53	1,60
ΣΑΚΧ	11,07	7,58	6,73	4,78	12,14	7,47	6,93	5,01



Εικόνα 7 Τελικό προϊόν φαινολικών ενώσεων



Σχήμα 63 Ενδεικτικό χρωματογράφημα του συμπυκνώματος φαινολικών

6.2.7 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Κάθε κλάσμα υδατικού διαλύματος το οποίο προέκυψε από τις υπερδιηθήσεις, συμπεριλαμβανομένου και του αρχικού διαλύματος, υποβλήθηκε σε διεργασίες προσρόφησης με τη χρήση ρητίνης. Μελετήθηκε η διεργασία της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη καθώς και η κινητική που αυτή ακολουθεί:

- Διαπιστώθηκε πως η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη MN202 ακολουθεί κινητική ψεύδο-δεύτερης τάξης και υπολογίστηκαν οι κινητικοί παράγοντες αυτής. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η χημική ρόφηση καθορίζει το ρυθμό προσρόφησης των φαινολικών στην ρητίνη.

- Υπολογίστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στη ρητίνη. Η ισόθερμη Langmuir προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα αποτελέσματα σε αντίθεση με την ισόθερμη Freundlich που προσαρμόζεται με μικρότερους συντελεστές συσχέτισης.
- Η ρητίνη MN202 έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει πάνω από το 95% των φαινολικών ενώσεων που εμπεριέχονται στο υδατικό διάλυμα με αποτέλεσμα την αποτοξικοποίησή του. Σε αντίστοιχες μελέτες η ρητίνη MN202 έχει επιδείξει παρόμοια συμπεριφορά στην προσρόφηση φαινολικών με απόδοση >88% (Asma Yangui, 2017)
- Μελετήθηκε η εκρόφηση των φαινολικών συστατικών από την ρητίνη με τη χρήση μεθανόλης και αιθανόλης. Λόγω της μέτριας απόδοσης της διεργασίας επιχειρήθηκε η βελτιστοποίησή της μέσω της οξίνισης των διαλυτών με τη χρήση θειικού οξέος. Η αύξηση της απόδοσης εκρόφησης με προσθήκη οξέος στον οργανικό διαλύτη έχει διαπιστωθεί και σε ανάλογες μελέτες (Asma Yangui, 2017). Υπολογίστηκε ότι η βέλτιστη ποσότητα πυκνού θειικού οξέος στον οργανικό διαλύτη είναι 1,4% v/w (2,8 mL στα 100 g ρητίνης με προσροφημένα φαινολικά).
- Μετρήθηκαν τα αναγωγικά σάκχαρα σε κάθε στάδιο των διεργασιών και διαπιστώθηκε η απομάκρυνση των αναγωγικών σακχάρων μέσω της υπερδιήθησης σε ποσοστό που φτάνει το 82%.
- Πραγματοποιείται απομόνωση συμπυκνώματος φαινολικών ενώσεων μέσω της εξάτμισής της μεθανόλης στο rotary evaporator.
- Το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολικών ενώσεων μέσω της προσρόφησης τους από τη ρητίνη MN202 που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη ξεπερνάει το 96% και συνεπώς καθιστά το απόβλητο που απομένει (εκροή της προσρόφησης) εύκολα βιοαποδομήσιμο .
- Συνολικά από 1 kg υγρού αποβλήτου επιτεύχθηκε η απομόνωση 5.2-5.6 g φαινολικών ενώσεων με την μεθανόλη και 5,7-6,7 g φαινολικών ενώσεων

με την αιθανόλη, παρά την ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση της διεργασίας της εκρόφησης σε σχέση με την απόδοση της προσρόφησης.

- Με την τεχνολογία που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη επιτεύχθηκε αφενός η αποτοξικοποίηση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων και αφετέρου η παραγωγή ενός προϊόντος υψηλής προστιθέμενης αξίας (φαινολικές ενώσεις) με αυξανόμενη ζήτηση.
- Η ρητίνη προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τρεις φορές με απλή έκπλυση αναγεννηθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί, όπως και ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιείται για την εκρόφηση των φαινολικών ενώσεων. Συνεπώς το περιθώριο κέρδους από τη συγκεκριμένη τεχνολογία επεξεργασίας και αξιοποίησης του ΟΜΩ είναι αρκετά μεγάλο και μπορεί να αυξηθεί με τη περαιτέρω βελτιστοποίηση της διεργασίας της εκρόφησης.
- Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να πωληθούν σε διάφορες βιομηχανίες καθώς ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλούς κλάδους όπως είναι η ιατρική και τα τρόφιμα. Ενδεικτικά η τιμή αγοράς για τα υπό εξέταση φαινολικά είναι (Sigma Aldrich, Ιούνιος 2023):

Τυροσόλη 340€/20mg

Υδροξυτυροσόλη 275€/10mg

Ελευρωπαΐνη 93€/10mg

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Βιβλιογραφική Αναζήτηση Μεθόδων

Απόβλητο	Μέθοδος	Αποτέλεσμα	Πηγή
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου στη Ρώμη.	Φυγοκέντρηση για 2 h στις 7.500 rpm και προσρόφηση φαινολικών ενώσεων με ρητίνες Amberlite FPX66 και Purolite MN202	Παράλαβή φαινολικών μέσω εκρόφησης με αιθανόλη και οξιμισμένη αιθανόλη σε ποσοστό 90%. Η προσρόφηση στη ρητίνη MN202 είναι μονοστρωματική σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης	(Asma Yanguí, 2017)
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου στη Σεβίλλη	Έκπλυση με εξάνιο σε αναλογία 1:2 αποβλήτου για αφαίρεση υπολειμματικού ελαιόλαδου. Εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων με 500 ml αιθανικού αιθυλεστέρα ανά 200 ml διαλύματος στους 77°C για 8	TPC αποβλήτου: 1,74 gGAE/kg αποβλήτου Τελικό προϊόν με 7,1 g φαινολικών συστατικών/kg υγρού αποβλήτου	(Fátima Rubio-Senent, 2013)

		ώρες. Παραλαβή του τελικού προϊόντος σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό στους 30 °C		
Απόβλητο 3-φασικού ελαιοτριβείου από τα Χανιά Κρήτης και συνθετικό διάλυμα φαινολικών.	Φαινολικό περιεχόμενο αποβλήτου: 6 g/L	Εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα, χλωροφόρμιο/ισοπροπανόλη και διαιθυλαιθέρα για παραλαβή φαινολικών.	Απόδοση παραλαβής φαινολικών: Οξικός αιθυλεστέρας 57% Χλωροφόρμιο/ισοπροπανόλη 56%, Διαιθυλαιθέρας 47%	(Kalogerakis, 2013)
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου από ελαιοτριβείο στην Κροατία.	Αρχικό ποσοστό υγρασίας: 85%. Ακολουθεί ξήρανση στους 60 °C για 36 ώρες και η υγρασία ελαττώνεται στο 20%. Εκχύλιση με αιθανόλη σε υπερήχους, για κάθε 2g αποβλήτου απαιτούνται 100 ml διαλύτη 60% w/w αιθανόλης και αναδεύονται στους 70 °C για		Ολικό φαινολικό περιεχόμενο: 16.92 gGAE/kg αποβλήτου Ελευρωπαΐνη: 225 mg/kg αποβλήτου Υδροξυτυροσόλη: 187 mg/kg αποβλήτου Τυροσόλη: 165 mg/kg αποβλήτου	(Albahari, 2018)

	120 λεπτά.		
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου από την Γαλλία (1999-2000)	Με την προσθήκη HCl ρυθμίζεται το pH στο 3 και ακολουθεί εκχύλιση με αιθανικό αιθυλεστέρα (1:1 v/v). Στη συνέχεια αφήνεται να εξατμιστεί ο αιθανικός αιθυλεστέρας και διαλύεται σε μεθανόλη για περαιτέρω μετρήσεις.	Εξαγωγή 60,7% των φαινολικών ενώσεων.	(Lesage-Meessen, 2001)
Απόβλητό 3-φασικού ελαιοτριβείου από το Μαρόκο την περίοδο Ιανουάριος-Μάρτιος 2010,περίοδος συγκομιδής της ελιάς.	Έκπλυση σε αναλογία 1:1, (v/v) με εξάνιο για απομάκρυνση του υπολειπόμενου ελαιόλαδου. Ακολουθεί προσθήκη αιθανικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:1, (v/v), φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 4000rpm και διαχωρισμός της οργανικής φάσης. Στη συνέχεια αφήνεται	Παραλαμβάνεται διάλυμα με φαινολικό περιεχόμενο 10.1 gGAE/L υγρού αποβλήτου	(Leouifoudi, 2014)

		να εξατμιστεί ο αιθανικός αιθυλεστέρας και το δείγμα οδηγείται προς περαιτέρω αναλύσεις.		
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου στην Σεβίλλη, Ισπανία	Προεπεξεργασία στους 170°C και σε πίεση 0.85 MPa και εισαγωγή ατμού με αναλογία 1,1 L ανά κιλό αποβλήτου, για 60 λεπτά. Ακολουθεί φυγοκέντρηση (υδατική και στερεή με αναλογία 23:77)	Ποσοστό εξαγωγής από την υγρή φάση: 71,2 % απομάκρυνση του ολικού φαινολικού περιεχομένου, 77,8% απομάκρυνση της ΥΔΡ, 93% απομάκρυνση της ΤΥΡ, 100% απομάκρυνση του ρ-Κουμαρικού οξέος	(Serrano, 2017)	
Απόβλητο 2-φασικού ελαιοτριβείου από ελαιοτριβείο στην νοτιοδυτική Ισπανία (2011)	Απομάκρυνση υπολειμματικού ελαιολάδου με εξάνιο. Ένα πείραμα με προσθήκη αιθανικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 500 ml για κάθε 200 ml αποβλήτου χωρίς να γίνει αλλαγή στην τιμή του pH (4.5), και δεύτερο πείραμα με	Πείραμα πρώτο (pH 4.5) Εξαγωγή 15.67 g φαινολικών συστατικών/ kg αποβλήτου Πείραμα δεύτερο(pH 2.5) Εξαγωγή 30.92 g φαινολικών συστατικών/ kg αποβλήτου	(Rubio-Senent, 2017)	

	προσθήκη HCl (pH=2,5). Τέλος έγινε διαχωρισμός της οργανικής φάσης		
--	--	--	--

7 Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Το πρώτο στάδιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής εστιάζει στη δυνατότητα εξαγωγής υπολειμματικού ελαίου από το απόβλητο του διφασικού ελαιοτριβείου μέσω όξινης υδρόλυσης. Μελετήθηκαν τέσσερις παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία και την απόδοσή της, καθώς και το κινητικό μοντέλο που ακολουθείται στις βέλτιστες συνθήκες. Αναπτύχθηκε ένα στατιστικό μοντέλο για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας εξαγωγής, με το τετράγωνο της θερμοκρασίας, το τετράγωνο της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, την αναλογία στερεού/υγρού και το γραμμικό συνδυασμό του θειικού οξέος, του επταένυδρου θειικού σιδήρου και της θερμοκρασίας να είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την εκτέλεση του πειράματος και υπολογίστηκε η κινητική εξίσωση της εκχύλισης. Τα χαρακτηριστικά του υπολειμματικού ελαίου μελετήθηκαν ως προς τα λιπαρά οξέα και διαπιστώθηκε ότι είναι αντίστοιχα με αυτά του παρθένου ελαιόλαδου. Οι βέλτιστες συνθήκες για την εξαγωγή του ελαίου, με ταυτόχρονη παραλαβή φαινολικών ενώσεων, βρέθηκαν να είναι η προσθήκη 1000 mL νερού σε 250 g αποβλήτου και εν συνεχεία προσθήκη 3.5 mL πυκνού H_2SO_4 και 1.5g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ υπό συνεχή ανάδευση στους $70^\circ C$. Προκύπτει ότι από έναν τόνο (1tn) αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου με 78% υγρασία, είναι δυνατόν να εξαχθούν 14.5 kg υπολειμματικού ελαίου, το οποίο μπορεί να μεταπωληθεί και να ενισχύσει οικονομικά το ελαιοτριβείο.

Στη συνέχεια η έρευνα επικεντρώνεται στην εξαγωγή και παραλαβή των φαινολικών ενώσεων από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου. Έτσι, πραγματοποιείται εκ νέου παραγοντικός σχεδιασμός δύο σταδίων για την καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών της διεργασίας εξαγωγής με ταυτόχρονη παραλαβή του υπολειμματικού ελαιόλαδου. Με βάση τα αποτελέσματα και τη στατιστική ανάλυση του σχεδιασμού αυτού, αρχικά η ελαιώδης φάση παραλαμβάνεται και απομονώνεται, παράγοντας εμπορικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν και εν συνεχεία παραλαμβάνεται η υδατική φάση που προκύπτει από τη

διεργασία της όξινης υδρόλυσης, η οποία είναι πλούσια σε φαινολικά συστατικά και σάκχαρα. Η διαδικασία διαχωρισμού και η απομόνωση αυτών των συστατικών διευκολύνεται από τον σαφή διαχωρισμό των φάσεων που προκύπτουν, σε σύγκριση με άλλα ετερογενή μείγματα πολλών φάσεων.

Το υδατικό διάλυμα φαινολικών αραιώνεται και διέρχεται μέσα από φίλτρα διήθησης και μικροδιήθησης για την αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών υπολειμμάτων. Στη συνέχεια, περνάει μέσω μεμβρανών υπερδιήθησης με διαφορετικά MWCO για περαιτέρω επεξεργασία. Τα γενικά συμπεράσματα από τη μελέτη είναι τα εξής: η θερμοκρασία και ο χρόνος δεν επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της όξινης υδρόλυσης, και για τις επόμενες δοκιμές επιλέγονται οι βέλτιστες τιμές τους, δηλαδή 60 λεπτά και 70°C

Το πείραμα που επιδεικνύει τη μέγιστη απομάκρυνση φαινολικού περιεχομένου από το αποβλήτου, καταφέρνει να απομακρύνει το 90,92% του φαινολικού περιεχομένου. Επίσης, στο πείραμα αυτό παρουσιάζεται η μέγιστη παραλαβή των τριών φαινολικών ενώσεων που μελετήθηκαν, με το τελικό προϊόν να περιέχει Υδροξυτυροσόλη: 11,44 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου, Τυροσόλη: 8,61 mg/g ξηρής βάσης αποβλήτου και 2,86 mg Ελευρωπαΐνη ανά 1 g ξηρής βάσης αποβλήτου.

Το μοντέλο αποδεικνύει ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την μέγιστη παραλαβή φαινολικών ενώσεων είναι η προσθήκη 304 ml απιονισμένου νερού σε 50g αποβλήτου (αναλογία στερεού υγρού 0,164), προσθήκη 3,5 ml θειικού οξέος, και συνεχής ανάδευση στους 70°C για 60 λεπτά. Με βάση τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας εξαγωγής φαινολικών είναι η ποσότητα νερού και η ποσότητα θειικού οξέος που προστίθενται στο απόβλητο. Και οι δύο παράγοντες έχουν θετική επίδραση στην απόδοση. Αντίθετα, το τετράγωνο της ποσότητας νερού επηρεάζει αρνητικά την απόδοση. Οι παράγοντες το τετράγωνο της ποσότητας θειικού οξέος και ο γραμμικός συνδυασμός της ποσότητας νερού με το θειικό οξύ δεν έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στην απόδοση. Η συμφωνία των πειραμάτων επιβεβαιώνει την ικανότητα του μοντέλου να

περιγράψει το σύστημα και την ανοχή του σε θορύβους και μεταβολές στις παραμέτρους.

Το φαινόμενο έμφραξης των μεμβρανών κατά τις διεργασίες υπερδιήθησης είναι ασθενές, με τη μείωση της ροής να καταγράφεται σε διάφορα ποσοστά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Η οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου ενισχύεται από αυτό, καθώς το κόστος εξαρτάται κυρίως από τις μεμβράνες και τη συχνότητα αντικατάστασής τους. Η μεμβράνη με το μικρότερο μέγεθος πόρων παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό αντιστρεπτής μείωσης ροής, ενώ η μεμβράνη με τους μεγαλύτερους πόρους έχει μεγαλύτερη μείωση ροής λόγω των μεγάλων μορίων και συμπλόκων στο διάλυμα τροφοδοσίας. Κατά τον καθαρισμό των μεμβρανών με χρήση διαλύματος ΝΑΟΗ, η ανάκτηση ροής είναι πλήρης, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή τους πολλές φορές πριν απαιτηθεί η αντικατάστασή τους.

Κατά την υπερδιήθηση και απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων μέσω μεμβρανών διαφορετικού MWCO, παρατηρείται ότι όσο μικραίνει το μέγεθος των πόρων, αυξάνεται η απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων. Οι μεμβράνες 30 kDa, 10 kDa και 5 kDa επιτυγχάνουν αντίστοιχα απομάκρυνση ποσοστού 15,1%, 33,4% και 73,71% των φαινολικών ενώσεων. Παρατηρείται επίσης ότι η συγκέντρωση των φαινολικών στο συμπύκνωμα αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των πόρων, καθώς απορρίπτονται λόγω μεγέθους μορίου. Το μέγεθος του μορίου φαίνεται να επηρεάζει και το ποσοστό συγκράτησης των επιμέρους φαινολικών, με τις μεμβράνες 30kDa, 10kDa και 5kDa να συγκρατούν διαφορετικά ποσοστά για κάθε φαινολική ένωση. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων στην επιφάνεια και τους πόρους των μεμβρανών κυμαίνεται στο περίπου 5-6% και αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των πόρων.

Αναφορικά με τη μείωση του COD κατά τη διεργασία επεξεργασίας αποβλήτων, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι κατά την όξινη υδρόλυση, τη φυγοκέντρωση και τη μικροδιήθηση, το COD μειώνεται συνολικά κατά 59,6%. Συγκεκριμένα, μειώνεται από 89,2 g/L σε 36g/L πριν την είσοδο στις μεμβράνες. Η μείωση του COD στη μεμβράνη με MWCO 30kDa φτάνει το 35,6% σε σχέση με το διάλυμα

τροφοδοσίας και 60,1% σε σχέση με το απόβλητο. Στη μεμβράνη με MWCO 10kDa, το COD μειώνεται επιπλέον κατά 14,2% σε σχέση με το διάλυμα τροφοδοσίας, 60,1% σε σχέση με το αρχικό διάλυμα φαινολικών και 77,7% σε σχέση με το απόβλητο. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τη μεμβράνη με MWCO 5 kDa είναι 53,3%, 74,2% και 90,2%. Τα συμπυκνώματα των μεμβρανών 30kDa, 10kDa και 5kDa έχουν τιμές COD 78 g/L , 44g/L και 9,3g/L αντίστοιχα, επιτρέποντας την εφαρμογή αναερόβιας χώνευσης ως μέθοδο επεξεργασίας

Η μελέτη εξέτασε παράλληλα και τα σάκχαρα στο απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου και ανέδειξε ότι στο στάδιο της όξινης υδρόλυσης απομακρύνεται ένα μεγάλο ποσοστό σακχάρων, με μείωση της συγκέντρωσης κατά περίπου 85,4%. Κατά τη διαδικασία της υπερδιήθησης, διάφορα ποσοστά σακχάρων περνούν στο διήθημα ανάλογα με τη μεμβράνη που χρησιμοποιείται, με τη μείωση των σακχάρων να είναι 52,1% για τη μεμβράνη 30 kDa, 71,8% για τη μεμβράνη 10 kDa και 90,3% για τη μεμβράνη 5 kDa. Η υπερδιήθηση απομακρύνει τα σάκχαρα από το απόβλητο σε ικανοποιητικό βαθμό, επιτυγχάνοντας μείωση της συγκέντρωσής τους στο διήθημα της 5kDa μεμβράνης στα 0,08g/L. Ως αποτέλεσμα, η καθαρότητα του τελικού συμπυκνώματος φαινολικών αυξάνεται σημαντικά, με μείωση των σακχάρων κατά 99,1% σε σύγκριση με το αρχικό απόβλητο.

Η μείωση του ολικού άνθρακα παρατηρείται κατά τα πρώτα στάδια επεξεργασίας, κυρίως λόγω της απομάκρυνσης στερεών υπολειμμάτων και ορισμένων οργανικών ενώσεων. Η μείωση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών οδηγεί σε αυξημένη απομάκρυνση των οργανικών μορίων, ενώ παρατηρείται συγκράτηση φαινολικών ενώσεων στις μεμβράνες υπερδιήθησης. Η προσρόφηση αυτών των ενώσεων ακολουθεί κινητική ψεύδο-δεύτερης τάξης και υπάρχει η δυνατότητα προσρόφησης μεγαλύτερων μορίων σε μεμβράνες με μεγαλύτερους πόρους.

Τα πειράματα στατικής προσρόφησης δείχνουν ότι οι μεμβράνες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος αποκοπής (30 kDa) παρουσιάζουν υψηλότερη προσρόφηση φαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με τις μεμβράνες με χαμηλότερο μοριακό

βάρος αποκοπής (10 kDa και 5 kDa). Η κινητική προσρόφησης ακολουθεί ψευδο-δεύτερη τάξη, ενώ η ισόθερμη Langmuir προσαρμόζεται καλά στην προσρόφηση, υποδηλώνοντας ομοιόμορφη προσρόφηση στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τέλος, η μελέτη εστίασε στην προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων σε ρητίνη, με αποτέλεσμα την αποτοξικοποίηση του αποβλήτου και την παραλαβή τους ως προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ υπολογίστηκαν οι κινητικοί παράγοντες. Οι ισόθερμες προσρόφησης Langmuir προσαρμόστηκαν επιτυχώς στα αποτελέσματα. Η ρητίνη MN202 καταφέρνει να προσροφήσει πάνω από το 95% των φαινολικών ενώσεων, μειώνοντας κατά πολύ την τοξικότητα του υδατικού διαλύματος. Επιπλέον, μελετήθηκε η εκρόφηση των φαινολικών ενώσεων από τη ρητίνη με την βοήθεια μεθανόλης και αιθανόλης και έγινε προσπάθεια βελτίωσης της απόδοσης εκρόφησης μέσω της οξίνισης των οργανικών διαλυτών με θειικό οξύ. Τα φαινολικά συμπυκνώματα μπορούν να απομονωθούν μέχρι ξηρού με την εξάτμιση της μεθανόλης ή της αιθανόλης σε περιστροφικό εξατμιστήρα.

Η εκρόφηση από το απόβλητο των ελαιοτριβείων επέτρεψε την απομόνωση 24-30 g φαινολικών ενώσεων ανά kg ξηρού αποβλήτου. Αυτό είναι σημαντικό διότι το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου, ως τοξικό απόβλητο χαμηλού κόστους, απαιτεί μέτρα διαχείρισης, ενώ οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν προϊόντα προστιθέμενης αξίας στην αγορά. Η ρητίνη προσρόφησης και η μεθανόλη, που χρησιμοποιούνται για την εκρόφηση, μπορούν να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Το περιθώριο κέρδους από τη διαχείριση του αποβλήτου των ελαιοτριβείων είναι σημαντικό και μπορεί να αυξηθεί με τη βελτιστοποίηση της διεργασίας εκρόφησης. Επιπλέον, οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να πωληθούν σε διάφορες βιομηχανίες, όπως η φαρμακοβιομηχανία και οι βιομηχανίες τροφίμων.

Γενικώς, η προσρόφηση είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την επιλεκτική ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από τα απόβλητα του ελαιοτριβείου λόγω της ευελιξίας, του χαμηλού κόστους, της υψηλής απόδοσης και της ευκολίας αναβάθμισης. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα για νέα, χαμηλού κόστους

προσροφητικά υλικά με υψηλή ικανότητα προσρόφησης, όπως ίνες ενεργού άνθρακα, καθώς και χρησιμοποιώντας φυσικά υλικά από υποπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων ως βιοπροσροφητικά.

Απαιτούνται μελέτες μεγαλύτερης κλίμακας για να προσδιοριστεί η βιομηχανική εφαρμογή της διαδικασίας προσρόφησης, καθώς και μελέτες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητικών και μεμονωμένων φαινολικών ουσιών καθώς και μελέτες σχετικά με την αναγέννηση και ανακύκλωση των προσροφητικών ουσιών. Η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί στη βελτιστοποίηση των υπαρχουσών τεχνολογιών, στον καθορισμό των κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας και στην υπέρβαση του χάσματος μεταξύ του ερευνητικού επιπέδου και των εφαρμογών μεγάλης κλίμακας. Επιπλέον, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διαδικασίας προσρόφησης και να αναπτυχθούν βιώσιμες μέθοδοι. Τέλος παράλληλα με την παρούσα μελέτη πραγματοποιείται τεχνοοικονομική ανάλυση για την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε ημι-βιομηχανική κλίμακα και στα ελαιοτριβεία.

Τα προβλήματα που δημιουργούνται στη διαχείριση των ΥΑΕ του ελαιοτριβείου έχουν διερευνηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια χωρίς να έχει βρεθεί κάποια αποδεκτή λύση, η οποία να είναι τεχνικά εφικτή, οικονομικά βιώσιμη και κοινωνικά αποδεκτή. Η μέχρι σήμερα διαδεδομένη στρατηγική διαχείρισης αποβλήτων ήταν οι παραδοσιακές διαδικασίες επεξεργασίας αποβλήτων με στόχο τη μείωση των φορτίων ρύπανσης σε αποδεκτά επίπεδα διάθεσης. Έχουν διερευνηθεί διαφορετικές προσεγγίσεις σχετικά με την ανάκτηση πολυφαινολών από το απόβλητο ελαιοτριβείων και αρκετές μέθοδοι έχουν μελετηθεί μεμονωμένα ή σε συνδυασμό. Ωστόσο, οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί ιδιαίτερα στη διαδικασία της προσρόφησης, η οποία θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδος για την ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από τα λύματα.

Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στο να προτείνει μία ορθή διαχείριση του συγκεκριμένου αποβλήτου, να συμβάλλει στην κυκλική οικονομία και να

προσφέρει μια λύση οικονομικά αποδεκτή και αποδοτική στα ελαιοτριβεία μικρής και μεγάλης κλίμακας.

8 Βιβλιογραφία

(n.d.). Ανάκτηση από www.theoliveoilsource.com

Al-Bachir, M. S. (2016). Fatty acid profile of olive oil extracted from irradiated and non-irradiated olive fruits. *International Journal of Food Properties* 2012 , 1-9.

Albahari, P. J. (2018). Characterization of olive pomace extract obtained by cyclodextrin-enhanced pulsed ultrasound assisted extraction. *Lwt* , σσ. 92, 22-31.

Albuquerque, J. A. (2004). Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology* , 91 (2), 195-200.

Albuquerque, J., González, J., García, D., & Cegarr, J. (2006). Measuring detoxification and maturity in compost made from "alperujo", the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system. *Chemosphere* , 64 (3), 470-477.

Al-Malah, K. A.-L. (2000). Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-treatment Using Activated Clay. *Separation and Purification Technology* , 20 (3), 225-234.

Alves, E. M. (2016). Polar lipid profiling of olive oils as a useful tool in helping to decipher their unique fingerprint . *LWT – Food Sci. Technol.* 74 , 371-377.

Ambra, R. N. (2016). α -Tocopherol, β -carotene, lutein, squalene and secoiridoids in seven monocultivar Italian extra-virgin olive oils. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* , 1-8.

Anirudhan, T. S. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics* , σσ. 40(4), 702-709.

Aprile, A. N. (2019). Antioxidant activity and anthocyanin contents in olives (cv cellina di nardò) during ripening and after fermentation. *Antioxidants*, 8(5) , σ. 138.

Aragon, J.-M. (2000). *Improvement of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phases olive oil extraction, Project IMPROLIVE (FAIR. CT96-1420)*. Madrid.

Arhin, S. G. (2016). Membrane fouling control in low pressure membranes: A review on pretreatment techniques for fouling abatement. *UNCST* .

Arnon Dag, G. H. (2014). Optimizing olive harvest time under hot climatic conditions of Jordan Valley, Israel. *European Journal of Lipid Science and Technology* 116 , 358-366.

Asma Yangui, J. R. (2017). Competitive adsorption, selectivity and separation of valuable hydroxytyrosol and toxic phenol from olive mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* , σσ. 3581-3589.

- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., & Ozer, A. (2004). A review of waste management options in olive oil production. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* , 34 (3), 209-247.
- Banias, G. A. (2017). Environmental impacts in the life cycle of olive oil: A literature review. . *Journal of the Science of Food and Agriculture* , σσ. 97(6), 1686-1697.
- Barbera, A. M. (2013). Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agricultural Water Management* , 119, 43-53.
- Beltrán, G. U. (2017). Maduración. Στο D. F.-E. Barranco, *El Cultivo del Olivo* (σσ. 187-212). Madrid: Mundi-Prensa.
- Ben Mohamed, S. B. (2018). 1D and 2D parameter estimation of a rotary drum filter based on RLS and IV methods. . *Automatika: časopis za automatiku, mjerenje, elektroniku, računarstvo i komunikacije* , σσ. 59(1), 104-119.
- Bisignano, G. T. (1999). On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 51(8) , σσ. 971-974.
- Boskou, D. (1996). *History and characteristics of the olive tree. Olive oil: chemistry and technology*. Champaign, Illinois: AOCS Press.
- Boskou, D. (2006). *Olive Oil: Chemistry and Technology*. Champaign, Illinois: AOCS Press.
- Camargo, A. R.-G.-J. (2010). Gene expression changes in mononuclear cells in patients with metabolic syndrome after acute intake of phenol-rich virgin olive oil. *BMC genomics*, 11(1) , σσ. 1-11.
- Caporaso Nicola, D. F. (2018). Use of phenolic compounds from olive mill wastewater as valuable ingredients for functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* , σσ. 58:16, 2829-2841.
- Caputo, A., Scacchia, F., & Pelagagge, P. (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Appl. Therm. Eng.* , 2 (23), 197–214.
- Carrera-González, M. P.-E.-M. (2013). Protective role of oleuropein and its metabolite hydroxytyrosol on cancer. *Trends in food science & technology* , σσ. 31(2), 92-99.
- Charrouf, Z. H. (2007). Separation and characterization of phenolic compounds in argan fruit pulp using liquid chromatography–negative electrospray ionization tandem mass spectroscopy. *Food Chemistry* 100(4) , σσ. 1398-1401.
- Chaudhry, J. G. (2007). Antihyperglycemic effect of a new thiazolidinedione analogue and its role in ameliorating oxidative stress in alloxan-induced diabetic rats. . *Life Sciences*, 80(12) , σσ. 1135-1142.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. CRC press.
- Claudio Di Vaio, S. N. (2012). Influence of some environmental factors on drupe maturation and olive oil composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93 , 1134-1139.

- Clemente, A. S.-V. (2009). Chemical composition of extracted dried olive pomaces containing two and three phases. *Food Biotechnology* , 11 (3), 273-291.
- Clescerl, L., Greenberg, A., & Eaton, A. (1999). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Amer Public Health Assn.
- Conidi, C. C.-M. (2020). Membrane-based operations in the fruit juice processing industry: A review. *Beverages* , σσ. 6(1), 18.
- Cooke, K. G. (2001). Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential. *Plant Growth Regulation* 34 , 57-69.
- Costa, A. R. (2006). Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. . *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), , σσ. 716-725.
- Crittenden, J. C. (2012). *MWH's water treatment: principles and design*. . John Wiley & Sons.
- Crozes, G. F. (1997). Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. *Journal of Membrane Science*, 124(1) , σσ. 63-76.
- Cupta, V. A. (2001). A novel ph- and time- based multi-unit potential colonic drug delivery system. II. Optimization of multiple response variables. *Int. J. Pharm* , 213, 93-102.
- D'Annibale, A. G. (2006). Olive-mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production. *Bioresource Technology* , 97 (15), 1828-1833.
- Dabbou, S. I. (2009). Characterisation of virgin olive oils from European olive cultivars introduced. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 , 392-401.
- David M. Pereira, P. V. (2014). Marine natural pigments: Chemistry, distribution and analysis. *Dyes and Pigments* 111 , 124-134.
- DeLonge, M. S. (2016). Investing in the transition to sustainable agriculture. . *Environmental Science & Policy* , σσ. 55, 266-273.
- Doula, M., Moreno-Ortego, J., Tinivella, F., Inglezakis, V., Sarris, A., & Komnitsas, K. (2017). Olive mill waste: Recent advances for the sustainable development of olive oil industry. Στο *Olive mill waste: Recent advances for sustainable management* (σσ. 32-47). Chania: Academic Press.
- ec.europa.eu. (n.d.). Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/plants-and-plant-products/plant-products/olive-oil_el#documents
- Eykamp, W. P. (1999). Section 22, Alternative separation processes. Στο *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (σσ. 22-42.).
- FAO/UN. (2022). <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Fátima Rubio-Senent, G. R.-G.-M.-B. (2013). Phenolic extract obtained from steam-treated olive oil waste: Characterization and antioxidant activity. *Food Science and Technology, Volume 54, Issue 1* , σσ. 114-124.

Fedeli, E. (1977). Lipids of olives. *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids* , 15 (1), 57-74.

Fernández Bolaño, J. H. (2003). Method for obtaining purified hydroxytyrosol from products and by-products derived from the olive tree. *EU Patent N° 1 369 407 A1* .

Fernández-Escobar, R. B.-Z.-N. (2006). Olive Oil Quality Decreases with Nitrogen Over-fertilization. *HortScience* 41 , 215-219.

Fernández-Escobar, R. (2017). Fertilización. Στο D. F.-E. Barranco, *El Cultivo del Olivo* (σσ. 420-460). Madrid: Mundi-Prensa.

Fiestas Ros de Ursinos, J. B. (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites* , 43 (2), 101–106.

Fortes, C. G.-V. (2012). Evaluation of the anti-angiogenic potential of hydroxytyrosol and tyrosol, two bio-active phenolic compounds of extra virgin olive oil, in endothelial cell cultures. *Food chemistry*, 134(1) , σσ. 134-140.

Frankel, E., Bakhouch, A., Lozano- Sánchez, J., Segura-Carretero, A., & Fernandez-Gutierrez, A. (2013). Literature Review on Production Process To Obtain Extra Virgin Olive Oil Enriched in Bioactive Compounds. Potential Use of Byproducts as Alternative Sources of Polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 61 (22), 5179-5188.

Fuentes, E. &. (2014). Antiplatelet effects of natural bioactive compounds by multiple targets. Food and drug interactions. *Journal of Functional Foods* , σσ. 6, 73-81.

Galanakis, C. M. (2012). . Effect of pressure and temperature on alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on γ -alumina pellets. *Bioresource Technology* , σσ. 114, 492-498.

Gallardo-Fernández, M. G.-R.-P. (2022). Hydroxytyrosol in foods: Analysis, food sources, eu dietary intake, and potential uses. *Foods* , σσ. 11(15), 2355.

Garrido Fernandez, A. F. (1997). *Table Olives: Production and Processing*. London: Chapman & Hall.

Garriga, M. A. (2017). Actas de Ingeniería. *Actas de ingenieria* , σσ. 3, 173-179.

Gekas, V. &. (1988). Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow: II. Application to the characterization of ultrafiltration membranes. *Journal of membrane science*, 37(2) , σσ. 145-163.

Ghanbari R, A. F.-H. (2012). Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.)—A Review. . . *International Journal of Molecular Sciences* , 13(3):3291-3340.

Giannoutsou, E. M. (2004). Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation. *Bioresource Technology* , 93 (3), 301-306.

Giles, C. H. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science* , , σσ. 47(3), 755-765.

Giovannini, C. S. (1999). Tyrosol, the major olive oil biophenol, protects against oxidized-LDL-induced injury in Caco-2 cells. *The Journal of nutrition*, 129(7), σσ. 1269-127.

Glòria Lozano-Mena, M. S.-G. (2014). Maslinic Acid, a Natural Phytoalexin-Type Triterpene from Olives — A Promising Nutraceutical? *Molecules* 19(8), 11538-11559.

Gokalp, F. (2018). An investigation of the olive phenols activity. *Journal of food and drug analysis*(26), 657-661.

Goldberg, S. &. (1984). A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4), , σσ. 772-778.

González-Santiago, M. M.-B.-H. (2006). One-month administration of hydroxytyrosol, a phenolic antioxidant present in olive oil, to hyperlipemic rabbits improves blood lipid profile, antioxidant status and reduces atherosclerosis development. *Atherosclerosis*, 188(1), σσ. 35-42.

Goosen, M. &.-M. (2009). Membrane Fouling: Recent Strategies and Methodologies for its Minimization. Στο *Handbook of Membrane Separations* (σσ. 325-344). CRC Press, Boca Raton, FL.

Goya, L. M. (2007). Effect of the olive oil phenol hydroxytyrosol on human hepatoma HepG2 cells. *European Journal of Nutrition*, 46(2), σσ. 70-78.

Granados-Principal, S. Q.-T.-R.-T. (2010). Hydroxytyrosol: from laboratory investigations to future clinical trials. *Nutrition reviews*, 68(4), σσ. 191-206.

Grattan, S. B. (2006). Olive oil production as influenced by different quantities of applied water. *Agricultural Water Management* 85, 133-140.

Gucci, R. L. (2007). Productivity of olive trees with different. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 82, 648-656.

Guclu, G. S. (2016). Determination of volatiles by odor activity value and phenolics of cv. ayvalik early-harvest olive oil. *Foods* 5, 46.

Harwood, J. A.-R. (2000). *Handbook of olive oil: Analysis and properties*. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc.

Hileman, G., Upadrasha, M., & Neau, S. (1997). Drug solubility effects on predicting optimum conditions for extrusion and spheronization of pellets. *Pharm. Dev. Technol*, 2 (1), 43-52.

Hillerzentri. (2022). *hillerzentri.de*. Avάκτηση από <https://www.hillerzentri.de/en/>

Ho, Y. S. (2004). orption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution*, σσ. 158, 77-97.

Hock Eng Khoo, A. A. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *FOOD & NUTRITION RESEARCH* 61, <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.

Imen Fendri, M. C. (2013). Olive fermentation brine: biotechnological potentialities and valorization. *Environmental Technology* 34, 181-193.

J. Moral, C. X. (2014). La Antracnosis del olivo y su efecto en la calidad del aceite. *Grasas Aceites* .

Jing, Y., Gao, Y., Wang, W., Cheng, Y., Ping, L., Ma, C., και συν. (2016). Optimization of the extraction of polysaccharides from tobacco waste and their biological activities. *International Journal of Biological Macromolecules* , 91, 188-197.

José-Ramón Morelló, M.-J. M.-P. (2003). Effect of freeze injuries in olive fruit on virgin olive oil composition. *Food Chemistry* 81 , 547-553.

Kalogerakis, N. P. (2013). Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: a viable solution that promotes their overall sustainable management. *Journal of Environmental Management* , σσ. 128, 74.

Kapellakis, I. E. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* , 7 (1), 1-26.

Kapoor, R. M. (2007). Effect of natural cheese characteristics on process cheese properties. . *Journal of dairy science*, 90(4) , σσ. 1625-1634.

Kavvadias, V. D. (2010). Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: effects on soil properties. *Journal of hazardous materials* , 182 (1), 144-155.

Khenifi, A. D. (2009). Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films. . *Analytica Chimica Acta* , σσ. 654(2), 97-102.

Kiritsakis, A. L. (1998). *Olive Oil, From the Tree to the Table*. Wiley-Blackwell.

Kiritsakis, F. P.-M. (2017). Olive fruit and olive oil composition and their functional compounds. Στο F. S. Apostolos Kiritsakis, *Olives and Olive Oil as Functional Foods: Bioactivity, Chemistry and Processing* (σσ. 81-115). John Wiley & Sons Ltd.

Koros, W. J. (1996). Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(7) , σσ. 1479-1489.

Laîné, J. M. (1990). Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux. . *Journal-American Water Works Association*, 82(12) , σσ. 82-87.

Lamprou, G. K. (2020). Statistical optimization and kinetic analysis of the extraction of phenolic compounds from olive leaves. . *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* , σσ. 95(2), 457-465.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* , σσ. 40(9), 1361-1403.

Leouifoudi, I. Z. (2014). Identification and characterisation of phenolic compounds extracted from Moroccan olive mill wastewater. *Food Science and Technology* , σσ. 34, 249-257.

Lesage-Meessen, L. N. (2001). Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry* , σσ. 75(4), 501-507.

- Li, P. C. (2016). Regulation of anthocyanin and proanthocyanidin biosynthesis by M edicago truncatula b HLH transcription factor M t TT 8. *New Phytologist*, 210(3), , σσ. 905-921.
- Lichtfouse, E. N. (2009). Agronomy for sustainable agriculture: a review. *Sustainable agriculture* , σσ. 1-7.
- Limousin, G. G. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry* , σσ. 22(2), 249-275.
- Lipshitz, N., Gophna, R., Hartman, M., & Biger, G. (1991). The beginning of olive (olea europaea) cultivation in the old world: A reassessment. *Journal of Archaeological Science* , 18 (4), 441-453.
- Liu, B. L. (2019). Temperature-induced adsorption and desorption of phosphate on poly (acrylic acid-co-N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide) hydrogels in aqueous solutions. *Desalin. Water Treat*, , σσ. 160, 260-267.
- Lo, Y. M.-S. (2005). Recovery of protein from poultry processing wastewater using membrane ultrafiltration. *Bioresource Technology*, 96(6), , σσ. 687-698.
- López, M. M.-C. (2001). The effect of olive mill wastewaters variability on xanthan production. *Applied Microbiology* , 90 (5), 829-835.
- Loukas, M. K. (1983). History of olive cultivars based on their genetic distances. *Journal of Horticultural Science* , 58 (1), 121-127.
- M. Emilia Juan, J. M.-G. (2008). Antiproliferative and apoptosis-inducing effects of maslinic and oleanolic acids, two pentacyclic triterpenes from olives, on HT-29 colon cancer cells. *British Journal of Nutrition* 100 , 36-43.
- Maartens, A. S. (1999). Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. . *Journal of Membrane Science* , σσ. 163(1), 51-62.
- Malamis, S. &. (2009). Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system. . *Bioresource technology*, 100(13) , σσ. 3350-3357.
- Malapert, A. R. (2018). Direct and rapid profiling of biophenols in olive pomace by UHPLC-DAD-MS. *Food analytical methods*, , σσ. 11, 1001-1010.
- Manfred Eggersdorfer, A. W. (2018). Carotenoids in human nutrition and health. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 652 , 18-26.
- Mantzaras, G. V. (2017). An optimization model for collection, haul, transfer, treatment and disposal of infectious medical waste: Application to a Greek region. *Waste Management* , 69, 518-534.
- Massart, D. V.-V. (1998). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Elsevier.
- Mazewski, C. L. (2017). Inhibitory potential of anthocyanin-rich purple and red corn extracts on human colorectal cancer cell proliferation in vitro. *Journal of functional foods*, 34, , σσ. 254-265.

- McGurk, J. L. (1999). Use of statistical experimental design in laboratory scale formulation optimization and progression to plant scale. *Drug Dev. Ind. Pharm* , 17(17), 2341-2358.
- Medina, E. D. (2006). Comparison of the concentrations of phenolic compounds in olive oils and other plant oils: correlation with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , σσ. 4954-4961.
- Meroufel, B. B. (2013). Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. . *J. Mater. Environ. Sci* , , σσ. 4(3), 482-49.
- Metcalf, E. E. (2003). *Wastewater engineer treatment disposal, reuse*. New York: McGraw, 191.
- Metzger, T. &. (2005). Influence of pore size distribution on drying kinetics: A simple capillary model. . *Drying Technology*, 23(9-11), , σσ. 1797-1809.
- Miller, G. L. (1959). Modified DNS method for reducing sugars. *Anal Chem* , σσ. 31(3), 426-428.
- Miró-Casas, E. C.-A. (2003). Tyrosol and hydroxytyrosol are absorbed from moderate and sustained doses of virgin olive oil in humans. . *European journal of clinical nutrition*, 57(1) , σσ. 186-190.
- Mohammadi, T. M. (2003). Investigation of membrane fouling. *Desalination* , , σσ. 153(1-3), 155-160.
- Morales-Sillero, A. F. (2008). Effect of Fertigation on the 'Manzanilla de Sevilla' Table Olive Quality Before and After "Spanish-style" Green Processing. *HortScience* , 153-158.
- Morillo, J. A.-L.-S.-C. (2009). Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 82, 25-39.
- Mulder, M. &. (1996). *Basic principles of membrane technology*. . Springer science & business media.
- Niaounakis, M. H. (2006). *Olive processing waste management: Literature Review and Patent Survey*. Elsevier.
- Nunes, J. C.-B. (2016). Effect of drying method on volatile compounds, phenolic profile and antioxidant capacity of guava powders. . *Food Chemistry* , σσ. 197, 881-890.
- O.Folin, V. (1927). *Journal of Biology and Chemistry* , σσ. 73, 627.
- Ollero, P. S. (2003). The CO₂ gasification kinetics of olive residue. *Biomass and Bioenergy* , 24 (2), 151-161.
- Omar, S. H. (2010). Oleuropein in olive and its pharmacological effects. *Scientia pharmaceutica* , σσ. 78(2), 133-154.
- Orlandi, F. B. (2012). Qualitative and quantitative. *Scientia Horticulturae* 138 , 151-158.
- Ouzounidou, G. Z. (2010). Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology* , 4 (1), 21-38.

- Owen, R. W. (2000). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food and Chemical Toxicology* , σσ. 38(8), 647-659.
- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G., & McHugh, T. (2012). Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry* (19), 365-372.
- Patel, B. (2011). Natural dyes. Στο M. Clark, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (σσ. 395-424). Woodhead Publishing.
- Pierluigi Bucelli, E. A. (2011). Soil Water Availability in Rainfed Cultivation Affects More than Cultivar Some Nutraceutical Components and the Sensory Profile of Virgin Olive Oil. *Journal of agricultural and food chemistry* , 8304-8313.
- Piga, A. D. (2005). Anthocyanin and colour evolution in naturally black table olives during anaerobic processing. *LWT. Food Science and Technology*, 38(4), , σσ. 425-429.
- PN-EN ISO 659:1999. (n.d.). Oilseeds – Determination of oil content, (Reference method).
- Qu, F. &. (2014). Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity. *Journal of Membrane Science* 449 , σσ. 58-66.
- Rallo, L. (2018). Quality of olives: A focus on agricultural preharvest factors. *Scientia Horticulturae* 233 , 491-509.
- Ricardo Malheiro, S. C. (2015). A review of *Bactrocera oleae* (Rossi) impact in olive products: From the tree to the table. *Trends in Food Science & Technology* 44 , 226-242.
- Robles-Almazan, M. P.-M.-F.-T.-G.-T. (2018). Hydroxytyrosol: Bioavailability, toxicity, and clinical applications. *Food Research International*, 105, 654. *Food Research International*, 105 , σσ. 654-667.
- Roig, A. C.-M. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manage* , 26 (9), 960-969.
- Ruano, J. L.-M.-M. (2005). Phenolic content of virgin olive oil improves ischemic reactive hyperemia in hypercholesterolemic patients. *Journal of the American College of Cardiology* , σσ. 46(10), 1864-1868.
- Rubio-Senent, F. F.-B.-B.-M.-G. (2017). Influence of pH on the antioxidant phenols solubilised from hydrothermally treated olive oil by-product (alperujo). . *Food chemistry* , σσ. 219, 339-345.
- Sakkas, V., Islam, M., Stalikas, C., & Albanis, T. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials* , 175 (1-3), 33-44.
- Samuel, S. M. (2008). Akt/FOXO3a/SIRT1-mediated cardioprotection by n-tyrosol against ischemic stress in rat in vivo model of myocardial infarction: switching gears toward survival and longevity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(20) , σσ. 9692-9698.

- Sanzani, S. M. (2012). Abiotic diseases of olive. *Journal of Plant Pathology* , 469-491.
- Schoefs, B. (2004). Determination of pigments in vegetables. *Journal of chromatography A*, 1054(1-2), , σσ. 217-226.
- SCHOEFS, B. (2005). PLANT PIGMENTS: PROPERTIES, ANALYSIS, DEGRADATION. *Advances in Food and Nutrition Research* 49 , 41-91.
- Scott, K. H. (1996). *Industrial membrane separation technology*. Springer Science & Business Media.
- Sepporta, M. V. (2014). Oleuropein inhibits tumour growth and metastases dissemination in ovariectomised nude mice with MCF-7 human breast tumour xenografts. *Journal of functional foods* , σσ. 8, 269-273.
- Serrano, A. F.-F.-G.-B. (2017). Olive mill solid waste biorefinery: High-temperature thermal pre-treatment for phenol recovery and biomethanization. *Journal of Cleaner Production* , σσ. 148, 314-323.
- Servili, M. E. (2007). Irrigation effects on quality, phenolic composition,. *Agric. Food Chem.* 55 , 6609-6618.
- Sharma, D. Y. (2018). Biotransformation of flower waste composting: Optimization of waste combinations using response surface methodology. *Bioresource Technology* , 270, 198-207.
- Singleton, V., & Rossi, J. (1985). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Viticult.* , 16, 144-158.
- Spinelli, R. P. (2010). Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. *Biosource Technology* , 101 (2), 730-735.
- Sumner, J. B. (1925). A more specific reagent for the determination of sugar in urine. . *Journal of biological chemistry* , σσ. 65(2), 393-395.
- Tan, Y. Z. (2019). Enhancing fouling mitigation of submerged flat-sheet membranes by vibrating 3D-spacers. . *Separation and Purification Technology* , σσ. 215, 70-80.
- Tekaya, M. M. (2014). Changes in the profiles of mineral elements, phenols, tocopherols and soluble carbohydrates of olive fruit following foliar nutrient fertilization. *LWT- Food Science and Technology* 59 , 1047-1053.
- Tombesi, A. (2003). *Biologia Fiorale E Di Fruttificazione*. Στο P. Fiorino, *Olea Trattato di olivicoltura* (σσ. 35-55). Bologna: Edagricole.
- Tsagaraki, E. ,. (2006). Olive Mill Wastewater Treatment. Στο *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry* (σσ. 133-157). Springer.
- Tsouko, E., Kachrimanidou, V., Gragoso dos Santos, A., Vitorino Lima, M., Papanikolaou, S., Machado de Castro , A., και συν. (2016). Valorization of By-Products from Palm Oil Mills for the Production of Generic Fermentation Media for Microbial Oil Synthesis. *Appl Biochem Biotechnol* , Media for Microbial Oil Synthesis.

Turkoglu, M. (1992). Mathematical modeling and optimization of rotary fluidized-bed coating process. *Int.J. Pharm* (88), 75-78.

Venkatakrishnan, B. S. (2019). Fixation of carbon dioxide and optimization of liming process waste produced in tanneries using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production* , 209, 855-861.

Vierhuis, E. S. (2001). Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , σσ. 49(3), 1218-1223.

Visvanathan, C. A. (2000). Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(1), , σσ. 1-48.

Vlyssides, A. G. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production* , 603-611.

Vlyssides, A. G. (1998). Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresenius Environmental Bulletin* , 7 (5), 308-313.

Vlyssides, A. G., Loizides, M., & Karlis, K. P. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production* , 12 (6), 603-611.

Vlyssides, A., Bouranis, D., Loizidou, M., & Karvouni, G. (1996). Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology* , 56 (2), 187-193.

Weber, T. W. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* , σσ. 20(2), 228-238.

Wezel, A. C. (2014). Agroecological practices for sustainable agriculture. A review. *Agronomy for sustainable development* , σσ. 34(1), 1-20.

www.prosodol.gr. (n.d.). Ανάκτηση από www.prosodol.gr : Τίτλος έργου "Στρατηγικές για τη βελτίωση και προστασία της ποιότητας των εδαφών από τη διάθεση αποβλήτων ελαιοτριβείων στην περιοχή της Μεσογείου" (LIFE07 ENV/GR/000280).

Xu Fangxue, L. Y. (2018). Structure Properties, Acquisition Protocols, and Biological Activities of Oleuropein Aglycone. *Frontiers in Chemistry* , σσ. 2296-2646.

Yoshikazu Tanaka, N. S. (2008). Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. *The Plant Journal* 54 , 733-749.

Zhang, J. &. (2006). Investigation of high-throughput ultrafiltration for the determination of an unbound compound in human plasma using liquid chromatography and tandem mass spectrometry with electrospray ionization. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* 843 , σσ. 47-56.

Zoric, N. H. (2013). Hydroxytyrosol expresses antifungal activity in vitro. *Current drug targets* , σσ. 14(9), 992-998.

Αγγελή, Ε. (2014). Αποτύπωση της υφιστάμενης διαχείρισης αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ελαιολάδου και επεξεργασίας γάλακτος – Δυνατότητες αξιοποίησης. *Διπλωματική εργασία, ΔΠΜΣ Περιβάλλον και Ανάπτυξη* .

Αλυγιζάκης, Μ. (1982). *Επεξεργασία και Κονσερβοποίηση της Επιτραπέζιας Ελιάς*. Αθήνα.

2007 *Αποτελεσματικότητα ορισμένων εντομοκτόνων για την καταπολέμηση του δάκου της ελιάς Bactrocera oleae (Diptera: Tephritidae) και επίδρασή τους στην ωφέλιμη πανίδα των ελαιοδένδρων (No. GRI-2007-719)*Thessaloniki Aristotle University of Thessaloniki

Βαγή, Μ. (2007). Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλασσίους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς. ΔΔ . Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Σχολή Περιβάλλοντος. Τμήμα Περιβάλλοντος. Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης.

Βαλαβανιώτη, Ε. (2008). Ανάλυση & Εφαρμογές παραγοντικών σχεδιασμών. *Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Στατιστικής και Αναλογιστικής Επιστήμης* .

Γεωργαντάς, Δ. (2006). Ανάπτυξη φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση φωσφόρου από αστικά λύματα. ΔΔ . Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων. Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών.

Γκότση, Μ. (2004). *Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξειδωση*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Δρίλλια, Π. (2005). Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος. ΔΔ . Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Κάτσου, Ε. (2011). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση μεμβρανών. ΔΔ . Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Κομίλης, Δ. Π. (2006). Πειραματικός Σχεδιασμός και Στατιστική Ανάλυση. *Διπλωματική εργασία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος* .

Κοψαχείλης, Α. (2009). *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκρών*. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κυριτσάκης, Α. Κ. (2007). *Ελαιόλαδο: Συμβατικό & Βιολογικό, Βρώσιμη ελιά - Πάστα ελιάς*. Θεσσαλονίκη: Ιδιωτική έκδοση.

Λουκάκης, Χ. (2010). Αποτοξικοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton. *Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ* .

Λυμπεράτος, Γ. (2013). *Διαχείριση στερών αποβλήτων*. ΕΜΠ.

Μαλαμής, Σ.-Α. (2009). Βιολογική επεξεργασία λυμάτων με χρήση μεμβρανών. ΔΔ . Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Πολιτικών Μηχανικών. Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος. Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας.

Μπαλατσούρας, Γ. (1997). *Σύγχρονη ελαιοκομία: Ελαιόλαδο*. Αθήνα: Ιδιωτική έκδοση.

Μπλίκια, Π. (2009). Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. *Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών* .

Μπλίκια, Π. Σ. (2009). Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. *Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών* .

Ντόλια, Σ. (2006). Διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων: ανασκόπηση ερευνών και προβλήματα. *Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος, Συνεργασία Τμήματος Οργάνωσης και Διοίκησης Βιομηχανικών Διεργασιών, Πανεπιστήμιο Πειραιά και Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο* .

Ποντίκης, Κ. (2000). *Ειδική Δενδροκομία: Ελαιοκομία*. Εκδόσεις Σταμούλη.

Σαμαράς, Π. (2005). ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΛΙΓΝΙΤΗ. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Σιουτόπουλος, Δ. (2010). Συγκριτική μελέτη της ρύπανσης μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης και υπερδιήθησης από οργανικές ενώσεις. ΔΔ . Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ).

Συγγελάκης, Χ. (1986). *Εφαρμογή νέων μεθόδων ελαιοσυλλογής. Ενημερωτικό εγχειρίδιο*. Αθήνα: Ελαιουργική.

Τσίμας, Ε. (2012). Παραγωγή ενέργειας από υγρά απόβλητα τυροκομείων. *Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών* .

Τσιμπονάκη, Α. (2013). Ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδου υδροχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών (LC/MS/MS) για τον προσδιορισμό αλογονοοξικών οξέων σε ύδατα. *Διπλωματική εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας* .

Υψηλάντης, Π.-Π. Δ. (2012). Μεθοδολογία Αποκριτικών Επιφανειών-Σχεδιασμοί Υποσυνόλου. *Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΣΕΜΦΕ* .

Φάκλαρης, Π. Σ. (1999). Η ελιά και το λάδι στην αρχαία Ελλάδα. *Πρακτικά διεθνούς συνεδρίου* .

Χρυσάγη, Ε. (2019). Παραγοντικός σχεδιασμός και βελτιστοποίηση εξαγωγής υπολειμματικού ελαίου από διφασικά απόβλητα ελαιοτριβείου. *Διπλωματική Εργασία* . Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Χρυσοβαλάντου, Ν. (2010). Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιοκαρπού . *Διεπιστημονικό - Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο* .