



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βασιλική Χ. Ζαζάνη

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Νοέμβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βασιλική Ζαζάνη

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 3^η Νοεμβρίου 2023.

Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γεώργιος Ματσόπουλος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ιωάννης Γκόνος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Βασιλική Χ. Ζαζάνη

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Βασιλική Ζαζάνη, 2023.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ελλάδα βασίζει την αγροτοβιομηχανική της δραστηριότητα στην ελαιουργία, κατέχοντας την τρίτη θέση στην παγκόσμια κατάταξη παραγωγής ελαιολάδου. Η επεξεργασία του ελαιοκαρπού αποτελεί μία πολυσταδιακή διαδικασία, απαραίτητη μεν για την εξαγωγή του ελαιολάδου, καταλυτική δε για την διατάραξη του επί μέρους οικοσυστήματος. Κατά την επεξεργασία του ελαιοκαρπού, τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα μόλυνσης. Πιο συγκεκριμένα, οι φαινολικές ενώσεις που περιέχουν τα κατατάσσουν στην κατηγορία των ιδιαίτερα τοξικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Με γνώμονα τα παραπάνω λοιπόν, η ανάπτυξη ενός αισθητήρα ο οποίος μπορεί να ανιχνεύσει τέτοιες ενώσεις αποτελεί το πρώτο βήμα στην αντιμετώπιση ενός σύγχρονου περιβαλλοντικού προβλήματος. Η προσπάθεια για την δημιουργία της διάταξης βασίστηκε σε δύο γεγονότα. Πρώτον στη διαδικασία της προσρόφησης και δεύτερον στην ιδιότητα των πυκνωτών να αλλάζουν την χωρητικότητά τους ανάλογα με την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς τους. Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε απέδωσε πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα έδειξε πως η εν λόγω διάταξη όντως λειτουργεί ως αισθητήρας ανίχνευσης φαινολικών ενώσεων, ο οποίος μάλιστα δίνει μια πολύ καλή ποσοτική προσέγγιση όσον αφορά την περιεκτικότητα ενός διαλύματος σε φαινόλες.

Λέξεις κλειδιά: ηλεκτροχημικός αισθητήρας, αισθητήρας ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων, χωρητικός αισθητήρας, φαινολικές ενώσεις, πολυφαινόλες, απόβλητα ελαιοτριβείου

ABSTRACT

Greece bases its agro-industrial activity on olive cultivation, holding the third position in the global production of olive oil. The processing of olive fruit is a multi-stage process, necessary for the extraction of olive oil and crucial for the disruption of the local ecosystem. During the processing of olive fruit, the liquid waste from olive mills constitutes the main pollution factor. More specifically, the phenolic compounds they contain classify them as particularly toxic agro-industrial waste. Keeping the above in mind, the development of a sensor capable of detecting such compounds is the first step in addressing a modern environmental problem. The effort to create the device was based on two facts. Firstly, on the process of absorption, and secondly, on the property of capacitors to change their capacitance according to their dielectric constant. The experiment conducted yielded very interesting results. Specifically, it showed that this device indeed functions as a sensor for detecting phenolic compounds, providing a very good quantitative approximation regarding the content of phenols in a solution.

Keywords: electrochemical sensor, interdigitated electrode sensor, capacitive sensor, phenolic compounds, polyphenols, olive mill wastewater

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Αντώνη Γεωργά και Εμμανουέλα Μαγγιώρου για την επίβλεψη, την καθοδήγηση και την βοήθεια τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, για τη στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	vi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	viii
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	x
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
1.1 Σκοπός της εργασίας.....	1
1.2 Δομή της εργασίας.....	2
1.3 Το ελαιόδεντρο.....	3
1.4 Ο ελαιοκαρπός.....	5
1.5 Παραγωγή ελαιόλαδου.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	11
2.1 Επεξεργασία του ελαιοκαρπού.....	11
2.2 Σύγκριση των μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου.....	16
2.3 Απόβλητα ελαιουργείων.....	17
2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	25
3.1 Φαινολικές ενώσεις.....	25
3.2 Η επίδραση των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία.....	28
3.3 Φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο και στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	35
4.1 Προσρόφηση (adsorption).....	35
4.2 Είδη Προσρόφησης.....	35
4.3 Ρητίνες Προσροφήσεως.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	43
5.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες.....	43
5.2 Ταξινόμηση αισθητήρων.....	44
5.3 Χημικοί αισθητήρες.....	45
5.4 Ο πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.....	46
5.5 Υπολογισμός της χωρητικότητας.....	47
5.6 Ο πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων ως αισθητήρας.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	54
6.1 Διεξαγωγή του πειράματος.....	54
6.2 Απόκριση διάταξης στο χρόνο.....	56

6.3 Βαθμονόμηση αισθητήρα	60
6.4 Σχόλια και παρατηρήσεις	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	67
7.1 Σύνοψη και συμπεράσματα	67
7.2 Μελλοντική εργασία	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	69

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Απεικόνιση ελαιόδεντρου	3
Σχήμα 1.2: Μορφολογία ελαιοκαρπού	5
Σχήμα 1.3: Παραγωγή ελαιόλαδου στην ΕΕ και παγκοσμίως από το 2016 έως το 2022	8
Σχήμα 1.4: Κατανάλωση ελαιόλαδου στην ΕΕ και παγκοσμίως από το 2016 έως το 2022	9
Σχήμα 1.5: Όγκος παγκόσμιων εξαγωγών ελαιόλαδου από το 2015 έως το 2022	9
Σχήμα 1.6: Παραγωγή ελαιόλαδου σε χώρες της ΕΕ από το 2016 έως το 2022	10
Σχήμα 2.1: Μηχάνημα αποφύλλωσης	11
Σχήμα 2.2: Πλύσιμο του καρπού	11
Σχήμα 2.3: Σύγχρονος ελαιόμυλος	12
Σχήμα 2.4: Μάλαξη ελαιοζύμης	12
Σχήμα 2.5: Χειροκίνητο πιεστήριο	13
Σχήμα 2.6: Υδραυλικό πιεστήριο	13
Σχήμα 2.7: Εσωτερικό τριφασικού φυγοκεντρητή	14
Σχήμα 2.8: Διφασικός φυγοκεντρητής	14
Σχήμα 2.9: Μηχανή Σινολέα	15
Σχήμα 2.10: Φυγοκεντρητής διαχωρισμού	15
Σχήμα 2.11: Τελική μορφή ελαιολάδου	15
Σχήμα 2.12: Επικρατούσες μέθοδοι παραγωγής ελαιολάδου	16
Σχήμα 2.13: Διάθεση ανεπεξέργαστων ΥΑΕ στην κοίτη του ποταμού Σέλα	24
Σχήμα 3.1: Υδροξυβενζένιο. Η απλούστερη φαινόλη	25
Σχήμα 3.2: Απεικόνιση του βενζολίου	25
Σχήμα 3.3: Μετακίνηση μη κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων πάνω από τον δακτύλιο	26
Σχήμα 3.4: Φαινολικά οξέα	27
Σχήμα 3.5: Φλαβονοειδή	27
Σχήμα 3.6: Λιγνίνες	27
Σχήμα 3.7: Στιλβένια	27
Σχήμα 3.8: Τυροσόλη	32

Σχήμα 3.9: Υδροξυτυροσόλη	32
Σχήμα 3.10: Ελευρωπαΐνη	32
Σχήμα 3.11: Σημαντικές φαινολικές ενώσεις σε απόβλητα ελαιοτριβείων	34
Σχήμα 4.1: Φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης	42
Σχήμα 4.2: Ο «σκελετός» της χημικής ένωσης της ρητίνης XAD-7HP	42
Σχήμα 5.1(α),(β): Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων	46
Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή παράλληλων πλακών	47
Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων	48
Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρικό πεδίο απεικονίζεται από τις γραμμές. Η χωρητικότητα C δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια, ενώ η C_f είναι η σχετική χωρητικότητα που δημιουργείται μεταξύ ηλεκτροδίων και τοιχωμάτων	49
Σχήμα 5.5: Μετάβαση από τον πυκνωτή παράλληλων πλακών σε πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Και στις τρεις περιπτώσεις οι γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου διέρχονται από το υπό εξέταση υλικό.	50
Σχήμα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμησης της ουσίας-στόχου από τον υποδοχέα πάνω στην επιφάνεια του πυκνωτή	52
Σχήμα 6.1: Κόκοι ρητίνης XAD-7HP	54
Σχήμα 6.2: Διήθηση ρητίνης μετά την ανάδευση της σε απιονισμένο νερό	54
Σχήμα 6.3: Ανάδευση ρητίνης με μεθανόλη με σκοπό την ενεργοποίηση της	55
Σχήμα 6.4: ΥΑΕ πριν την διήθηση	55
Σχήμα 6.5: Διήθηση ΥΑΕ.....	55
Σχήμα 6.6: Πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων από χρυσό	56
Σχήμα 6.7: Εναπόθεση διαλύματος ΥΑΕ και καταγραφή των αποτελεσμάτων από το όργανο μέτρησης	56
Σχήμα 6.8: Διάγραμμα μεταβολής της χωρητικότητας στο χρόνο	58
Σχήμα 6.9: Ποσοστιαία μεταβολή χωρητικότητας για τις διάφορες περιεκτικότητες διαλύματος ΥΑΕ. Είναι φανερό πως αύξηση στην περιεκτικότητα συνεπάγεται ποσοστιαία αύξηση στην χωρητικότητα....	64
Σχήμα 6.10: Μπλε γραμμή: μέση τιμή ποσοστιαίας μεταβολής χωρητικότητας για τις διαφορετικές περιεκτικότητες διαλύματος ΥΑΕ. Πορτοκαλί γραμμή: γραμμικό trendline. Το R^2 καθορίζει τη συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών.	64

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Μέση σύνθεση ελαιοζύμης, ώριμης ελαιοποιήσιμης ελιάς [11].	6
Πίνακας 1.2: Μέση σύνθεση πυρήνα και αμυγδάλου [11].	7
Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων [27].	18
Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων [26].	19
Πίνακας 2.3: Σύγκριση των αποβλήτων των διαδεδομένων συστημάτων ελαιοτριβείων [25].	20
Πίνακας 3.1: Αντιοξειδωτικές ιδιότητες ορισμένων εκχυλισμάτων και ενώσεων [38].	29
Πίνακας 3.2: Αντικαρκινικές ιδιότητες ορισμένων πολυφαινόλων [38].	30
Πίνακας 3.3: Βιολογικές ιδιότητες των φαινόλων του ελαιολάδου [42].	32
Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ρητινών XAD-4, XAD-16 και XAD-7HP [52].	42
Πίνακας 6.1: Μετρήσεις χωρητικότητας για τη μελέτη της απόκρισης του αισθητήρα στο χρόνο.	57
Πίνακας 6.2: Ενδιάμεσοι υπολογισμοί ποσοτήτων.	59
Πίνακας 6.3: Τελικοί υπολογισμοί ποσοτήτων.	60
Πίνακας 6.4: Πρώτη σειρά μετρήσεων.	61
Πίνακας 6.5: Δεύτερη σειρά μετρήσεων.	62
Πίνακας 6.6: Τρίτη σειρά μετρήσεων.	62
Πίνακας 6.7: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση απιονισμένου νερού.	62
Πίνακας 6.8: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 20% σε ΥΑΕ.	62
Πίνακας 6.9: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 40% σε ΥΑΕ.	63
Πίνακας 6.10: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 60% σε ΥΑΕ.	63
Πίνακας 6.11: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 100% σε ΥΑΕ.	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Σκοπός της εργασίας

Το δέντρο της ελιάς στην αρχαία Ελλάδα υπήρξε σύμβολο ειρήνης, εξαγνισμού, νίκης και μετάνοιας, παίζοντας ένα σημαντικό ρόλο στην ιστορία και των πολιτισμό των αρχαίων. Το ελαιόλαδο κατείχε επίσης εξέχουσα σημασία, μιας και το λάδι πέρα από την καθημερινή χρήση του στο φαγητό χρησιμοποιούταν και σε διάφορες άλλες εφαρμογές, όπως παραδείγματος χάρη στην υφαντική, στη βυρσοδεψία, στην αρωματοποίηση, στην φαρμακευτική, στην ιατρική και φυσικά σε αρκετές λατρευτικές τελετές.

Σήμερα το δέντρο της ελιάς συνεχίζει να πρωταγωνιστεί μιας και η ελαιουργία αποτελεί την βασικότερη αγροτοβιομηχανική δραστηριότητα στη χώρα μας. Η επεξεργασία του ελαιοκαρπού αποτελεί μία διαδικασία διάφορων σταδίων και μεθόδων, η οποία δυστυχώς παράγει αρκετά μεγάλες ποσότητες στερεών, υγρών και αέριων αποβλήτων. Η παρούσα εργασία εστιάζει στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου και συγκεκριμένα στις φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν μέσα σε αυτά, μιας και αυτές είναι ουσίες που καθιστούν τα απόβλητα φυτοτοξικά και βιοτοξικά.

Με αφορμή τα παραπάνω, σκοπός της εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη ενός αισθητήρα ανίχνευσης και μέτρησης φαινολικών ενώσεων. Η δημιουργία του αισθητήρα βασίστηκε στο γεγονός ότι χωρητικότητα ενός πυκνωτή μεταβάλλεται όταν αλλάζει η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση ενός πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων, πάνω στον οποίο εναποτέθηκε διάλυμα υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πλούσιο σε φαινόλες. Η προσκόλληση των φαινολικών ενώσεων πάνω στον πυκνωτή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα ρητίνης η οποία «συγκρατεί» τις φαινόλες μέσω μίας διαδικασίας που ονομάζεται προσρόφηση. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι αυτή που οδήγησε στις αλλαγές της διηλεκτρικής σταθεράς του πυκνωτή και κατά συνέπεια στις μεταβολές της χωρητικότητας του. Ως αποτέλεσμα έχουμε την ανάπτυξη ενός ηλεκτροχημικού, χωρητικού αισθητήρα ο οποίος αποσκοπεί στον εντοπισμό φαινολών και άρα τοξικών ενώσεων σε απόβλητα ελαιοτριβείου. Με άλλα λόγια

έχουμε την ανάπτυξη μιας συσκευής που αποσκοπεί στη μελέτη και στην ανάλυση ενός σύγχρονου περιβαλλοντικού προβλήματος.

1.2 Δομή της εργασίας

Η εργασία χωρίζεται σε επτά κεφάλαια. Παρακάτω γίνεται μία περιγραφή των περιεχομένων κάθε κεφαλαίου.

Κεφάλαιο 1: Το πρώτο κεφάλαιο αρχικά αναφέρεται στο σκοπό της εργασίας και αναλύει τη δομή της. Έπειτα εστιάζει στην ιστορία του ελαιόδεντρου και στη σύσταση του ελαιοκαρπού. Παράλληλα αναλύει την παραγωγή, εξαγωγή και κατανάλωση του ελαιόλαδου στην Ελλάδα αλλά και στο εξωτερικό.

Κεφάλαιο 2: Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στην επεξεργασία του ελαιοκαρπού. Συγκρίνει τις μεθόδους εξαγωγής ελαιόλαδου και μελετά τα απόβλητα των ελαιοτριβείων, υπογραμμίζοντας τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον.

Κεφάλαιο 3: Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στις φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στο ελαιόλαδο και στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, μελετώντας την επίδραση τους στην ανθρώπινη υγεία.

Κεφάλαιο 4: Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στη διαδικασία της προσρόφησης εστιάζοντας στις ρητίνες προσροφήσεως, μιας και η χρήση της ρητίνης XAD-7HP βοήθησε σημαντικά στην ανάπτυξη του αισθητήρα.

Κεφάλαιο 5: Το πέμπτο κεφάλαιο μας εισάγει στη θεωρία των αισθητήρων. Αναφέρεται στην ταξινόμηση τους, ενώ παράλληλα αναλύει τη λειτουργία του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.

Κεφάλαιο 6: Το έκτο κεφάλαιο περιγράφει τη διάταξη του πειράματος, ενώ ταυτόχρονα συγκεντρώνει τις μετρήσεις και τα αποτελέσματα μετά τη διεξαγωγή του.

Κεφάλαιο 7: Το έβδομο κεφάλαιο περιέχει συμπεράσματα και σχόλια που αφορούν το πείραμα. Την ίδια στιγμή παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της διάταξης, ενώ τέλος αναφέρεται σε περαιτέρω μελέτες που μπορούν να πραγματοποιηθούν με βάση την παρούσα διπλωματική εργασία.

1.3 Το ελαιόδεντρο

Η προέλευση του ελαιόδεντρου (Σχήμα 1.1) χάνεται στο χρόνο. Η ανακάλυψη και η καλλιέργεια του παρόλα αυτά κατέχουν εξέχουσα σημασία, αφού συμπίπτουν με την επέκταση των μεσογειακών πολιτισμών που για αιώνες καθόρισαν το πεπρωμένο της ανθρωπότητας και άφησαν τη σφραγίδα τους στο δυτικό πολιτισμό.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση ελαιόδεντρου [1].

Απολιθώματα φύλλων ελιάς έχουν βρεθεί στην Ιταλία και τοποθετούνται στην Πλειόκαινο Εποχή. Απολιθωμένα υπολείμματα έχουν ανακαλυφθεί επίσης στη Βόρεια Αφρική σε στρώματα από την Ανώτερη Παλαιολιθική Εποχή, ενώ κομμάτια από αγριελιές έχουν εμφανιστεί στην Ισπανία σε ανασκαφές που τοποθετούνται στην Εποχή του Χαλκού [2]. Ανακαλύψεις που έγιναν αργότερα, όπως αυτή του Camps το 1974, έδειξαν πως ελιές υπήρχαν σε μαυριτανικά μέρη κοντά στις ακτές της ερήμου Σαχάρα και χρονολογήθηκαν στα τέλη της Εποχής του Λίθου [3]. Η ύπαρξη λοιπόν της ελιάς χρονολογείται από τη 12^η χιλιετία π.Χ.

Όσον αφορά την καλλιέργεια της ελιάς και την διακίνηση της, οι απαρχές τους τοποθετούνται στην Πρώιμη Χαλκοκρατία, στην 3^η δηλαδή χιλιετία π.Χ. Αναφορές στην εκμετάλλευση του ελαιόδεντρου, καθώς επίσης στην εμπορία του λαδιού στο προϊστορικό Αιγαίο εντοπίζονται στα ανακτορικά αρχεία της Κνωσού και των Μυκηνών [4],[5]. Το προβάδισμα όσον αφορά την καλλιέργεια της ελιάς πληρούσε η Μινωική Κρήτη λόγω του

εύκρατου κλίματος της, της γεωμορφολογίας της, αλλά και της εντατικοποίησης της πρωτογενούς γεωργικής παραγωγής της. Η Κρήτη είχε ένα δίκτυο εμπορικών συναλλαγών με πολιτισμούς της Ανατολικής Μεσογείου, όπου υλοποιούνταν συστηματική εκμετάλλευση της ελιάς, ενώ παράλληλα ανασκαφές στην περιοχή έφεραν στην επιφάνεια μεγάλα πιθάρια για την αποθήκευση λαδιού [4].

Τα παραπάνω πιστοποιούν πως η δύναμη των Μινωικών βασιλιάδων προερχόταν σε μεγάλο βαθμό από την εξαγωγή ελαιολάδου. Οι αρχαίοι Έλληνες μετέφεραν την καλλιέργεια του ελαιόδεντρου στις αποικίες τους, ενώ έπειτα οι Ρωμαίοι συνέβαλλαν στην εξάπλωση του δέντρου σε όλη την αυτοκρατορία τους. Η Βυζαντινή Αυτοκρατορία με τη σειρά της έκανε τη μεγαλύτερη εξαγωγή ελαιολάδου στον κόσμο, ενώ μετέπειτα στα χρόνια της Οθωμανικής Αυτοκρατορίας οι εμπορικές συναλλαγές αυξήθηκαν μέσω των θαλάσσιων μεταφορών. Η ανακάλυψη της Αμερικής (1492 μ.Χ.) διέδωσε την καλλιέργεια της ελιάς πέρα από τη Μεσόγειο, ενώ σήμερα καλλιεργείται σε μέρη πολύ απομακρυσμένα από την προέλευση της όπως η Νότια Αφρική, η Αυστραλία, η Ιαπωνία και η Κίνα [6].

Επισημώς, η ονομασία της ελιάς είναι η *Olea europaea sativa*. Η ελιά είναι αιθαλές αιωνόβιο, καρποφόρο δένδρο και ανήκει στην οικογένεια *Oleaceae*, η οποία αποτελείται από 24 γένη και περίπου 600 είδη. Τα σπουδαιότερα από αυτά είναι τα ακόλουθα: *Olea*, *Syringa*, *Forsythia*, *Ligustrum*, *Fraxinus* και *Phillyrea*. Το γένος *Olea* περιλαμβάνει 30 είδη τα οποία βρίσκονται κυρίως σε εύκρατες αλλά και τροπικές περιοχές. Η *Olea europaea* αποτελεί το πιο κοινό είδος στην Ευρώπη και εμφανίζει μεγάλο πλήθος ποικιλιών με βάση την ελαιοπεριεκτικότητα, την αντοχή στο ψύχος, το μέγεθος του καρπού, τη συγκέντρωση σε ελαιόλαδο και την διαδικασία επικοινωνίας [7].

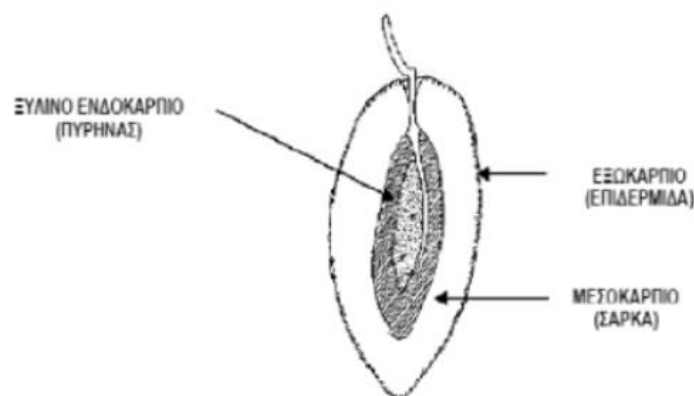
Πιο συγκεκριμένα, οι περισσότερες καλλιέργειες ελιάς στην Ευρώπη ανήκουν στο είδος *Olea europaea* L με 2χ=46 χρωμοσώματα. Το είδος *Olea europaea* L αποτελείται από πολλές ομάδες και από 2600 ποικιλίες, πολλές από τις οποίες μπορεί να είναι μόνο οικότυποι. Η *Olea europaea* L δεν φαίνεται να είναι ένα είδος, αλλά μια ομάδα από μορφές, που κατέληξαν σε αυτή τη μορφή από μετάλλαξη και υβριδισμό. Τα τροπικά και υποτροπικά Αφροασιατικά είδη, όπως *O. chrysophilla* και *O. excelsa* πιθανώς να έχουν λάβει μέρος στην εξέλιξη του συγκεκριμένου είδους. Επομένως, τα είδη αυτά μπορεί να θεωρηθούν ως μέρος της *O. europaea*. Υποείδη ελιάς κατανέμονται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες, καθώς και στην Δυτική Αφρική, την Τανζανία, τα Κανάρια νησιά, τις Αζόρες, την Νότια Αφρική και τον

Άγιο Μαυρίκιο, ενώ παράλληλα τα ελαιόδεντρα έχουν εισαχθεί στις Η.Π.Α., Αυστραλία, Νότια Αφρική και τα τελευταία 30 χρόνια στην Κίνα [8].

Το ελαιόδεντρο είναι φυτό υποτροπικό, αειθαλές, ανεμόφιλο, το ύψος του μπορεί να φθάσει στα 15 έως 20 μέτρα και ο χρόνος ζωής του κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες έτη. Η ελιά είναι δένδρο που η ανάπτυξή του ευνοείται σε περιοχές με συνθήκες ξηροθερμικές. Δεν έχει μεγάλες απαιτήσεις όσον αφορά το έδαφος γι αυτό και αναπτύσσεται και σε μη γόνιμα εδάφη έως πετρώδη. Όσον αφορά την Ελλάδα, ιδανικές είναι οι περιοχές εκείνες που παρουσιάζουν μέση ετήσια θερμοκρασία μεταξύ 15-20 °C. Το δέντρο της ελιάς ευδοκίμει σε υψόμετρα μέχρι 800 – 1000 μέτρα, ενώ τα καταλληλότερα εδάφη η για κανονική καρποφορία είναι τα βαθιά αμμοπηλώδη, που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με N, K, P και νερό [9],[10].

1.4 Ο ελαιοκαρπός

Όσον αφορά την σύνθεση του, ο ελαιοκαρπός είναι δρύπη, σφαιρικού ή ελλειψοειδούς σχήματος, και χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται η μορφολογία του ελαιοκαρπού.



Σχήμα 1.2: Μορφολογία ελαιοκαρπού [11].

Το μέρος του πρώτο είναι το ενδοκάρπιο, το οποίο αποτελείται από ένα σκληρό ξυλώδες περίβλημα και το ενδοσπέρμιο ή αμύγδαλο. Το περίβλημα φέρει επιπόλαιες ή βαθιές γλυφές, οι οποίες αποτελούν το κριτήριο για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων

ποικιλιών. Το αμύγδαλο από την άλλη περιβάλλεται από λεπτή και ελαστική μεμβράνη και είναι πλούσιο σε πρωτεΐνη και λάδι. Το δεύτερο μέρος ονομάζεται περικάρπιο και αποτελείται από το εξωκάρπιο ή αλλιώς μεμβράνη και το μεσοκάρπιο ή αλλιώς σάρκα. Το εξωκάρπιο καλύπτει το 1,5 με 3,5% του βάρους του ελαιοκαρπού, ενώ το μεσοκάρπιο καλύπτει το 70 με 90% του βάρους, μιας και περιέχει ιστούς γεμάτους με λάδι και νερό [11].

Η μέση σύνθεση του ελαιοκαρπού ποικίλει, γεγονός που οφείλεται σε περιβαλλοντικούς, καλλιεργητικούς και φυσικά γενετικούς παράγοντες. Αποτελείται 50% από νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες και 1.6% πρωτεΐνες [12]. Επίσης, περιέχονται και άλλα σημαντικά συστατικά με τα κυριότερα από αυτά να είναι : νερό, πρωτεΐνες, λιπαρές ουσίες, πηκτίνες, ταννίνες, χρωστικές ουσίες, απλά σάκχαρα και πολυσακχαρίτες, φλαβονοειδή, οργανικά οξέα, ανόργανα συστατικά, ελευρωπαΐνη, βιταμίνες, φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτικά [11],[13]. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι πως κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιολάδου, πολλά από τα παραπάνω συστατικά συναντώνται στα απόβλητα. Η μέση σύνθεση για έναν νωπό, ώριμο ελαιοκαρπό που μόλις έχει αποκοπεί από το ελαιόδεντρο φαίνεται στον Πίνακα 1.1 και Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.1: Μέση σύνθεση ελαιοζύμης, ώριμης ελαιοποιήσιμης ελιάς [11].

Συστατικά	% επί νωπής βάσεως	% επί ξηρής βάσεως
Υγρασία	50-60	-
Λιπαρές ουσίες	15-30	40-70
Πρωτεΐνες	2-5	5-12
Ολικά σάκχαρα	2-4	5-10
Αναγωγικά σάκχαρα	1-3,5	2,5-9
Κυταρρίνη	3-6	5-10
Τέφρα	1-2	2,5-5

Πίνακας 1.2: Μέση σύνθεση πυρήνα και αμυγδάλου [11].

Συστατικά	% του βάρους του πυρήνα	% του βάρους του αμυγδάλου
Υγρασία	9,3	30
Λιπαρές ουσίες	0,73	27,4
Πρωτεΐνες	3,42	10,2
Ολικά σάκχαρα	41	26,6
Κυταρρίνη	38	1,9
Τέφρα	4,16	1,5
Άλλα συστατικά	3,39	2,4

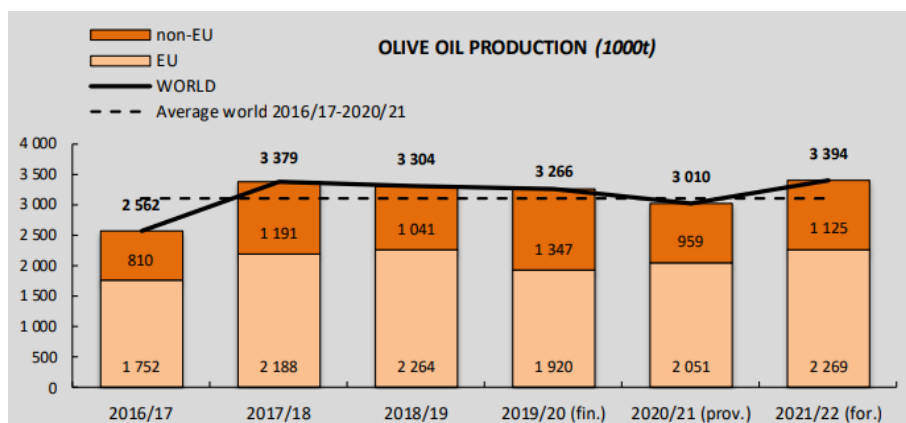
Στην Ελλάδα, η ωρίμανση και η συλλογή του ελαιοκάρπου αρχίζει στα τέλη Οκτωβρίου. Φυσικά στα νοτιότερα και χαμηλότερου υψομέτρου μέρη, η ωρίμανση αρχίζει νωρίτερα από ότι στα ψηλότερα και ψυχρότερα. Στην ελληνική γη η ωρίμανση συνεχίζεται μέχρι και τα τέλη Ιανουαρίου και η συλλογή σε πολλά μέρη παρατείνεται μέχρι και το Μάιο. Αν και παλαιότερα πολλοί καλλιεργητές πίστευαν ότι όσο περισσότερο μένει η ελιά πάνω στο δέντρο τόσο αυξάνει η απόδοσή της σε λάδι, αυτή η άποψη είναι λανθασμένη. Μπορεί το ποσοστό της απόδοσης σε λάδι των υπερώριμων ελιών να είναι μεγαλύτερο, αυτό όμως δεν οφείλεται σε αύξηση της ποσότητας του λαδιού, αλλά στην απώλεια των φυτικών υγρών (νερού) του καρπού [10]. Μετά την ωρίμανση και τη συγκομιδή οι ελιές μεταφέρονται στα ελαιουργεία όπου και παράγεται το λάδι με ψυχρή ή θερμή συμπίεση του καρπού της ελιάς.

1.5 Παραγωγή ελαιόλαδου

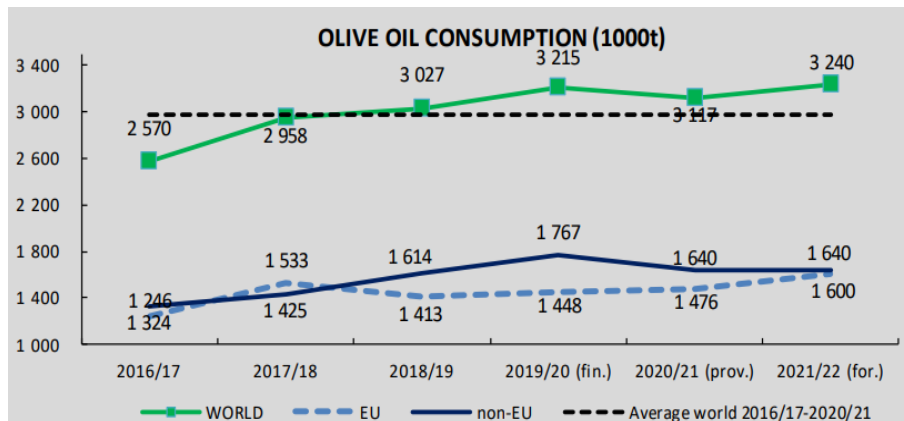
Το ελαιόλαδο είναι βασικό στοιχείο της μεσογειακής διατροφής και έχει αναγνωριστεί από επιστημονικές μελέτες διεθνούς κύρους, ως προϊόν υγιεινής διατροφής με πολλαπλή ωφελιμότητα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε παγκόσμια κλίμακα, η παραγωγή ελαιόλαδου χαρακτηρίζεται από διαχρονική ανοδική τάση, μιας και τριπλασιάστηκε τα τελευταία 60 χρόνια. Μέχρι το ξεκίνημα της δεκαετίας του '90 η

ελαιοκαλλιέργεια αποτελούσε κατά κύριο λόγο δραστηριότητα του αγροτικού κόσμου των χωρών της Μεσογείου. Κατά την περίοδο αυτή, η θέση της ιατρικής επιστήμης σε συνδυασμό με τις προωθητικές καμπάνιες που ξεκίνησε το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου βοήθησαν ώστε να αυξηθεί η κατανάλωση του ελαιόλαδου. Αυτή η αύξηση υπήρξε αναμφίβολα η αιτία για να αποκτήσει η ελαιοκαλλιέργεια ενδιαφέρον σε παγκόσμιο επίπεδο. Χώρες όπως, η Αυστραλία, οι ΗΠΑ, το Μεξικό, η Χιλή, η Αργεντινή, η Νότιος Αφρική, το Ιράν, ακόμη και η Κίνα, άρχισαν να δείχνουν έντονο ενδιαφέρον για την επέκταση και εντατικοποίηση της ελαιοκαλλιέργειας, η οποία μέχρι εκείνη τη στιγμή βρισκόταν σε νηπιακή κατάσταση. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί πως οι μεγάλοι πρωταγωνιστές στην παραγωγή ελαιολάδου παραμένουν οι χώρες της Μεσογείου.

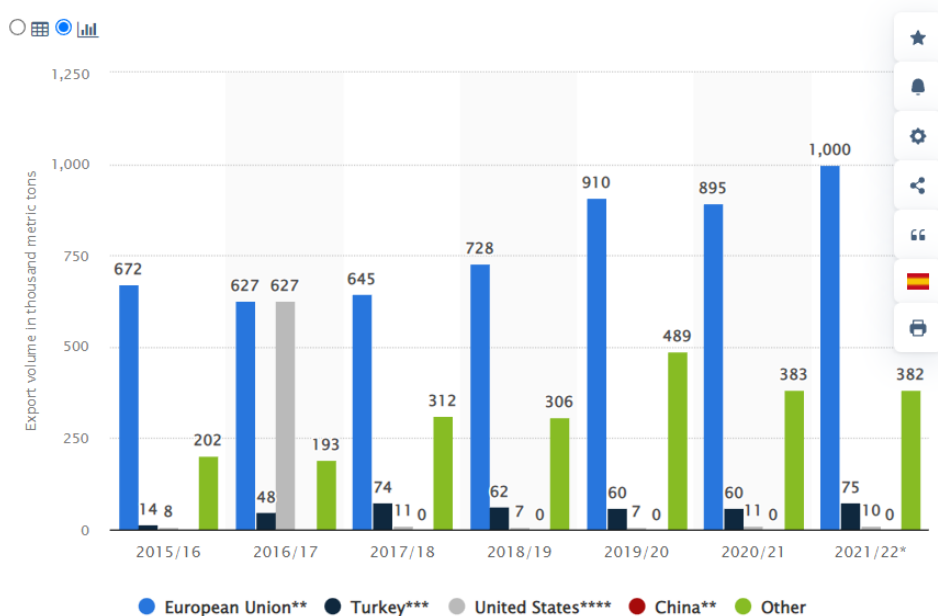
Όσον αφορά την Ευρωπαϊκή Ένωση, αυτή διαθέτει περίπου 4 εκατομμύρια εκτάρια τα οποία προορίζονται για την καλλιέργεια ελαιόδεντρων, συνδυάζοντας ελαιώνες που καλλιεργούνται παραδοσιακά, εντατικά και υπερ-εντατικά. Πιο συγκεκριμένα, η ΕΕ παράγει περίπου το 67 % του ελαιόλαδου παγκοσμίως και αντιπροσωπεύει περίπου το 53% της παγκόσμιας κατανάλωσης. Στις δύο πρώτες θέσεις βρίσκονται η Ιταλία και η Ισπανία με κατανάλωση περίπου 500.000 τόνων η κάθε μία ετησίως. Όσον αφορά τις εξαγωγές ελαιόλαδου, κατέχει την πρώτη θέση, αφού αντιπροσωπεύει περίπου το 65% των παγκόσμιων εξαγωγών. Με άλλα λόγια, η ΕΕ είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, εξαγωγέας και καταναλωτής ελαιόλαδου [14]. Στα Σχήματα 1.3, 1.4 και 1.5 που ακολουθούν απεικονίζεται η παραγωγή, η κατανάλωση και η εξαγωγή του ελαιόλαδου τόσο εντός όσο και εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης για περίπου μία εξαετία.



Σχήμα 1.3: Παραγωγή ελαιόλαδου στην ΕΕ και παγκοσμίως από το 2016 έως το 2022 [15].



Σχήμα 1.4: Κατανάλωση ελαιόλαδου στην ΕΕ και παγκοσμίως από το 2016 έως το 2022 [15].

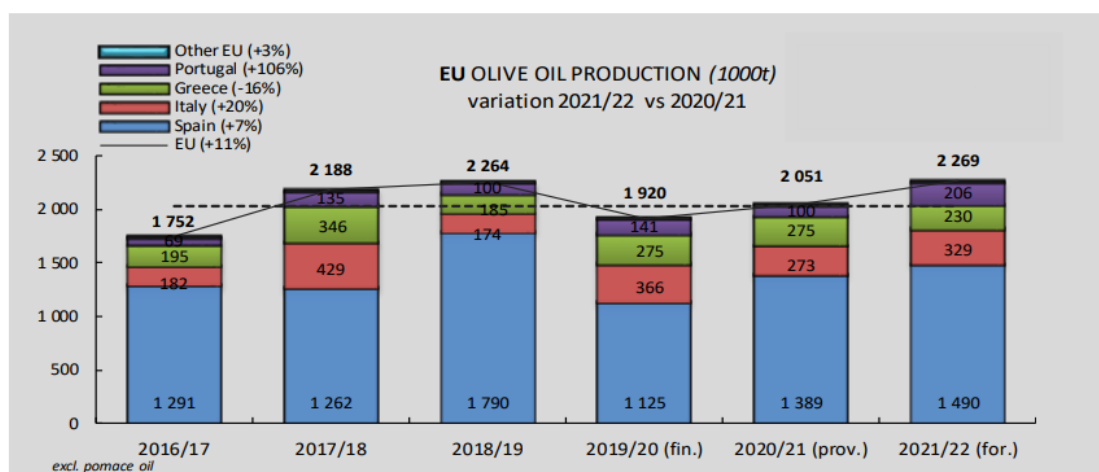


Σχήμα 1.5: Όγκος παγκόσμιων εξαγωγών ελαιόλαδου από το 2015 έως το 2022 [16].

Στην Ελλάδα, η ελαιουργία αποτελεί την κυριότερη αγροτοβιομηχανική δραστηριότητα. Βασικό χαρακτηριστικό και παράλληλα μεγάλο πλεονέκτημα του ελληνικού ελαιόλαδου σε σχέση με τα ελαιόλαδα των άλλων χωρών είναι η εξαιρετική του ποιότητα. Πάνω από το 75% της παραγωγής του προϊόντος αποτελεί εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι η εξαιρετική ποιότητα του ελληνικού παρθένου ελαιόλαδου δεν έχει να κάνει μόνο με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αλλά κυρίως με τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, όπως είναι το άρωμα και η γεύση. Το παραπάνω

γεγονός έρχεται δυστυχώς σε αντίθεση με την επιχειρηματική εκμετάλλευση του προϊόντος. Οι επώνυμες εξαγωγές ελληνικού ελαιολάδου συνεχίζουν να παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, τόσο σε σχέση με το σύνολο των εξαγωγών του προϊόντος, όσο και σε σχέση με τη ζήτηση επώνυμου ελαιολάδου από τις μη ελαιοπαραγωγικές χώρες του πλανήτη.

Αν και το ποσοστό του ελαιόλαδου που καταλήγει στην τυποποίηση είναι μικρο σε σύγκριση με άλλες χώρες (γύρω στο ένα τρίτο της συνολικής ποσότητας), τα ποσοστά της παραγωγής και της κατανάλωσης είναι πολύ μεγάλα. Πιο αναλυτικά, παράγονται περίπου 300.000 τόνοι ελαιόλαδου ετησίως και έτσι η χώρα μας είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός μετά την Ισπανία και την Ιταλία [15],[17]. Την ίδια στιγμή, η Ελλάδα έχει τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση στην ΕΕ, με περίπου 12 κιλά ανά άτομο ετησίως [14]. Στο Σχήμα 1.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται η παραγωγή ελαιολάδου σε χώρες της ΕΕ από το 2016 έως το 2022.



Σχήμα 1.6: Παραγωγή ελαιόλαδου σε χώρες της ΕΕ από το 2016 έως το 2022 [15].

Τέλος, το ελαιόλαδο αντιστοιχεί στο 6% της αξίας της αγροτικής παραγωγής στην Ελλάδα [18]. Εκτιμάται επίσης, ότι από την ελαιοκομία και την ελαιοπαραγωγή έχουν εισόδημα περίπου 600.000 οικογένειες, ενώ καλλιεργούνται στην Ελλάδα σχεδόν 8 εκατομμύρια στρέμματα [17]. Οι πιο σημαντικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές είναι η Πελοπόννησος, η Κρήτη και τα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου, με τη Μεσσηνία να αποτελεί το μεγαλύτερο ελαιοπαραγωγικό νομό [19].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Επεξεργασία του ελαιοκαρπού

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, μετά την ωρίμανση και τη συγκομιδή οι ελιές μεταφέρονται στα ελαιουργεία όπου και παράγεται το λάδι. Η μεταφορά τους πραγματοποιείται σε πλαστικά τελάρα με οπές αερισμού ή σε σάκους φτιαγμένους είτε από πλαστικό είτε από λινό ύφασμα. Μετά την παραλαβή του καρπού αυτός θα πρέπει να επεξεργάζεται αμέσως. Στην περίπτωση που αυτό δεν είναι εφικτό ο καρπός θα πρέπει να αποθηκευτεί για μικρό χρονικό διάστημα σε ξηρό μέρος με καλό αερισμό. Συνεχίζοντας, οι ελιές ζυγίζονται και τοποθετούνται αρχικά σε μια χοανοειδή υποδοχή από όπου με μια ταινία μεταφοράς μεταφέρονται στον αποφυλλωτήρα όπου με την διοχέτευση αέρα ξεχωρίζουν τα φύλλα και άλλα ξένα υλικά. Έπειτα, αυτό που ακολουθεί είναι το πλύσιμο του καρπού με νερό, το οποίο καθαρώνει τις ελιές από υπολείμματα σκόνης και χώματος [10]. Η διαδικασία της αποφύλλωσης και του πλυσίματος απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1 και στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.1: Μηχάνημα αποφύλλωσης [10].



Σχήμα 2.2: Πλύσιμο του καρπού [10].

Η διαδικασία συνεχίζεται με την σύνθλιψη του ελαιοκαρπού και την παραγωγή του ελαιοπολτού, ενώ παράλληλα διαχωρίζονται οι ελαιοπυρήνες (κουκούτσια) από τη σάρκα. Στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση του καρπού πραγματοποιούνταν με κυλινδρικές μύλοπετρες. Στις σύγχρονες μονάδες χρησιμοποιούνται μεταλλικοί μύλοι (Σχήμα 2.3), σφυρόμυλοι και σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους. Εάν οι ελιές που υποβάλλονται σε επεξεργασία είναι παγωμένες ή πολύ ξηρές, προστίθεται μια μικρή ποσότητα νερού.

Έπειτα από την έκθλιψη του ελαιοκαρπού σειρά έχει η μάλαξη της ελαιοζύμης. Η μάλαξη (Σχήμα 2.4) πραγματοποιείται στον θερμομαλακτήρα, δηλαδή σε μια μεγάλη δεξαμενή ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το σημείο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό μιας και το μείγμα θα απελευθερώσει τους «χυμούς» του, και θα πάρει το άρωμά του μέσω της δράσης ενζύμων. Η τιμή της θερμοκρασίας δεν θα πρέπει να ξεπεράσει τους 30°C, αφού σε αυτή την περίπτωση το λάδι θα υπερθερμανθεί και θα χαθούν τα πολύτιμα συστατικά του [10].



Σχήμα 2.3: Σύγχρονος ελαιόμυλος [10].



Σχήμα 2.4: Μάλαξη ελαιοζύμης [10].

Τη μάλαξη ακολουθεί η διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου από την ελαιοζύμη, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους: με πίεση, με φυγοκέντρηση, με τη μέθοδο Σινολέα (φυσική απόσταξη «σταγόνα – σταγόνα»). Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι είναι αυτές της φυγοκέντρησης και η μέθοδος της πίεσης.

Η μέθοδος της πίεσης χωρίζεται σε δύο κατηγορίες. Πρώτη είναι η παραδοσιακή μέθοδος, η οποία αποτελεί μια ασυνεχή διαδικασία (batch type process) που εκτός από το ελαιολάδο παράγει ελαιοπυρήνα (στερεά απόβλητα) και υγρά απόβλητα. Με την πίεση που ασκείται διαχωρίζεται το μείγμα νερού-λαδιού από την ελαιοπυρήνα. Το μείγμα αυτό επεξεργάζεται περαιτέρω με την μέθοδο την καθίζησης και αργότερα με φυγοκέντρηση. Υπολογίζεται ότι από 1.000 κιλά ελαιοκαρπού παράγονται περίπου 350 κιλά ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 25 %) και περίπου 450 κιλά υγρά απόβλητα (απόνερα). Η τεχνική που περιγράφηκε είναι ασυνεχής, αποτελεί μειονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία και γι' αυτό συναντάται σε μικρό ποσοστό. Μια πιο σύγχρονη παραλλαγή της μεθόδου υδραυλικής πίεσης, επιτυγχάνεται με την χρήση διαδοχικών πιεστηρίων με διαφορετική πίεση. Σημαντικό πλεονέκτημα της αποτελεί πως οι απαιτήσεις της σε προσθήκη νερού δεν είναι μεγάλες. Όπως και να έχει, αξίζει να σημειωθεί πως η διαδικασία της πίεσης για την εξαγωγή

του ελαιόλαδου, παράγει τα ισχυρότερα υγρά απόβλητα [10],[20]. Στα Σχήματα 2.5 και 2.6 που ακολουθούν απεικονίζεται ένα χειροκίνητο και ένα υδραυλικό πιεστήριο.



Σχήμα 2.5: Χειροκίνητο πιεστήριο [10].



Σχήμα 2.6: Υδραυλικό πιεστήριο [10].

Εκτός της μεθόδου που χρησιμοποιεί πίεση, η διαδικασία εξαγωγής ελαιόλαδου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση φυγοκεντρικών μηχανημάτων. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους που έχουν τα συστατικά της ελαιοζύμης. Η ελαιοζύμη μετά τη μάλαξη αραιώνεται με νερό και φυγοκεντρείται δια μέσου φυγοκεντρική, όπου γίνεται ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα υπόλοιπα συστατικά. Τα φυγοκεντρικά συστήματα είναι είτε τριφασικά είτε διφασικά [20].

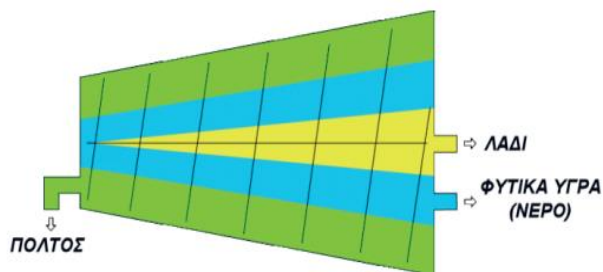
Η τριφασική διαδικασία χρονολογείται από τη δεκαετία του 1960-1970 και αντικατέστησε την παραδοσιακή μέθοδο. Οι ελιές που έχουν αλεστεί τοποθετούνται σε ένα τριφασικό ελαιουργικό συγκρότημα που αποτελείται από μια σειρά φυγοκεντρικών διαχωριστών οριζώντιου άξονα (decanter), όπου και διαχωρίζονται τα διάφορα κλάσματα. Οι διαχωριστές αυτοί χωρίζουν την ελαιοζύμη σε τρεις ξεχωριστές φάσεις οι οποίες είναι:

- ο ελαιοπυρήνας,
- το ελαιόλαδο ,
- φυτικά υγρά με το νερό.

Η μέθοδος της φυγοκέντρωσης είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τον ελαιοπυρήνα να οδηγείται συνέχεια έξω από τον ελαιοδιαχωριστή μέσω ενός κοχλία μεταφοράς. Τέλος, κύριο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας αποτελεί η αρκετά μεγάλη

ποσότητα ζεστού νερού που χρειάζεται, γεγονός που οδηγεί στη μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων [21].

Στα διφασικά συστήματα τώρα, ο φυγοκεντριτής (Σχήμα 2.7, Σχήμα 2.8) διαχωρίζει την ελαιοζύμη σε δύο μέρη χωρίς να χρειαστεί να αραιωθεί με νερό. Σε αυτή τη μέθοδο τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόνερα. Ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου μιας και η αυξημένη υγρασία του καθιστά δύσκολη τη μεταφορά και την επεξεργασία του. Από την άλλη, το σύστημα δύο φάσεων παρουσιάζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Αυτό είναι η μειωμένη κατανάλωση νερού καθώς επίσης η έλλειψη υγρών αποβλήτων [22].



Σχήμα 2.7: Εσωτερικό τριφασικού φυγοκεντριτή [10].



Σχήμα 2.8: Διφασικός φυγοκεντριτής [10].

Η τρίτη μέθοδος εξαγωγής ελαιολάδου, δηλαδή η μέθοδος Σινολέα είναι επίσης μια συνεχής διαδικασία. Η ζύμη της ελιάς τοποθετείται σε ένα δοχείο. Μέσα σε αυτό περιέχεται η συσκευή εκχύλισης, η οποία αποτελείται από μια σειρά από λεπίδες ή δίσκους χάλυβα που βυθίζονται στην πούλπα με παλινδρομική συνεχή κίνηση. Σε αυτή την περίπτωση, δεν ασκείται καμία μηχανική πίεση στη ζύμη της ελιάς. Το ελαιόλαδο συλλέγεται από τις λεπίδες και στην συνέχεια παραλαμβάνεται με αποστράγγιση. Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορεί να εξαχθεί περίπου το 50% του ελαίου, το οποίο ονομάζεται «άνθος του ελαιολάδου». Η ζύμη της ελιάς που απομένει μπορεί να υποβληθεί αργότερα σε μια δεύτερη διαδικασία εκχύλισης, αλλά το λάδι που εξάγεται θεωρείται κατώτερης ποιότητας σε σχέση με την πρώτη παραλαβή από την αποστράγγιση. Το ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται με την μέθοδο της Σινολέα δεν απαιτεί άλλο στάδιο επεξεργασίας [23]. Η μηχανή Σινολέα απεικονίζεται στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Μηχανή Σινολέα [10].

Μετά την εξαγωγή του λαδιού ακολουθεί το τελευταίο βήμα της επεξεργασίας το οποίο είναι ο διαχωρισμός του από το νερό. Το λάδι μαζί με τα φυτικά υγρά θα τοποθετηθεί στους διαχωριστήρες (Σχήμα 2.10) οι οποίοι με περίπου 7000 στροφές το λεπτό θα διαχωρίσουν εντελώς λάδι και νερό [10].



Σχήμα 2.10: Φυγοκεντρητής διαχωρισμού [10].

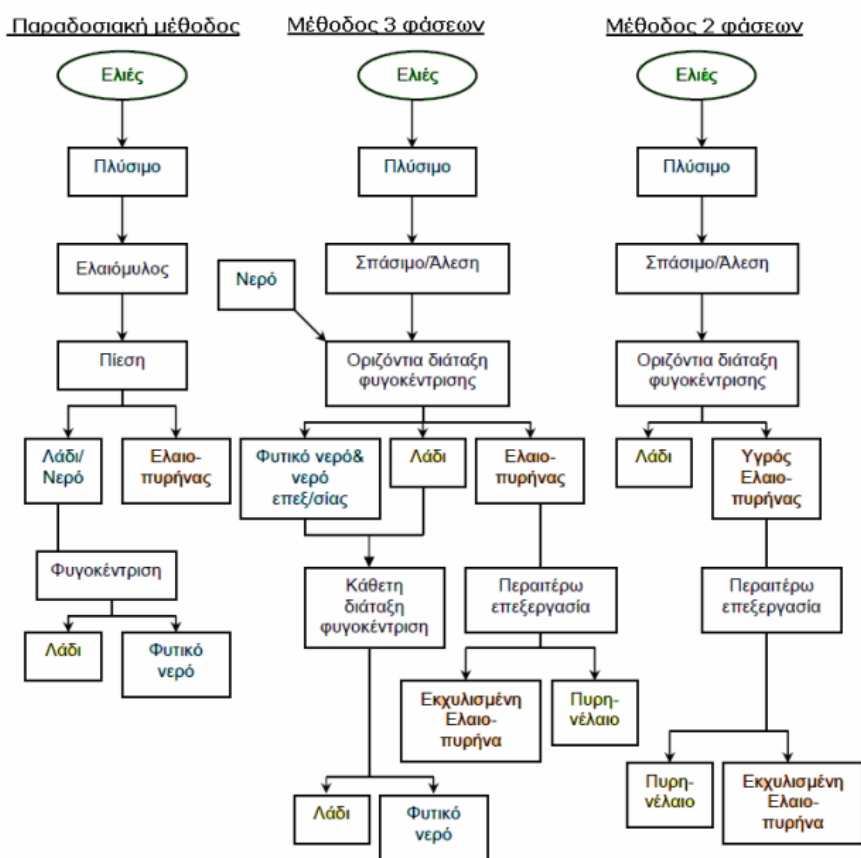


Σχήμα 2.11: Τελική μορφή ελαιολάδου [10].

Μόλις το ελαιόλαδο (Σχήμα 2.11) εξέλθει από τα μηχανήματα πρέπει να μετρηθεί η οξύτητα του. Ο τρόπος συγκομιδής, αποθήκευσης και έκθλιψης μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό αυτό το μέγεθος. Ο βαθμός οξύτητάς του υποδηλώνει την περιεκτικότητα του προϊόντος σε ελαϊκό οξύ γι' αυτό και αποτελεί το βασικότερο κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησης του ελαιολάδου, επηρεάζοντας έτσι και την εμπορική του αξία.

2.2 Σύγκριση των μεθόδων εξαγωγής ελαιόλαδου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφηκαν τρεις μέθοδοι εξαγωγής ελαιόλαδου, με τις πιο διαδεδομένες να είναι αυτή της πίεσης και της φυγοκέντρησης. Η διαδικασία που ακολουθείται σε αυτές παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 2.12 που παρατίθεται παρακάτω.



Σχήμα 2.12: Επικρατούσες μέθοδοι παραγωγής ελαιόλαδου [24].

Το καθένα από αυτά τα τρία αυτά συστήματα εξαγωγής ελαιόλαδου έχει τα δικά του μειονεκτήματα, καθώς επίσης και τα δικά του πλεονεκτήματα. Μάλιστα, κανένα από αυτά δεν παρέχει συγχρόνως εξαιρετικό ελαιόλαδο, με οικονομικό τρόπο, με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και νερού, και με ελάχιστη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Ξεκινώντας από το παραδοσιακό σύστημα, παίρνουμε τα εξής πλεονεκτήματα: αρκετά μικρό κόστος αγοράς, μικρότερο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα, ελαιοσφουρίδες κατασκευασμένες από σίδηρο, μικρό κόστος αντικατάστασης

ελαιοσφυρίδων, καθώς επίσης εξαγωγή ποιοτικού ελαιολάδου. Συνεχίζοντας με τα μειονεκτήματα παίρνουμε: μικρή απόδοση σε ελαιολάδο, μεγάλα εργατικά έξοδα, ασυνεχής τεχνική και ισχυρά υγρά απόβλητα [20],[25].

Όσον αφορά το φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων παρουσιάζονται τα εξής πλεονεκτήματα: μικρότερη απαίτηση σε εργατικά χέρια, αυτοματοποιημένη λειτουργία, μεγαλύτερη απόδοση σε ελαιολάδο, συνεχής ροή του υλικού από το στάδιο του καρπού έως το τελικό προϊόν, καθαριότητα σε όλη την παραγωγική γραμμή, αξιοποιήσιμος ελαιοπυρήνας και παραγωγή πυρηνόξυλου ως κατάλοιπο αυτής της διαδικασίας (υλικό με εμπορική αξία). Σειρά έχουν τα μειονεκτήματα τα οποία είναι: απαίτηση εξειδικευμένου προσωπικού, παραγωγή υγρών αποβλήτων, μεγάλες ανάγκες σε ηλεκτρική ενέργεια και νερό, εξάλειψη αρκετών πολύτιμων συστατικών του ελαιοκαρπού, μεγαλύτερο κόστος αγοράς, εγκατάστασης και συντήρησης του εξοπλισμού, ύπαρξη πτητικών συστατικών από τα φυτικά υγρά που δύναται να δημιουργήσουν ένα κολλώδες ίζημα πρίν τη δεύτερη φυγοκέντρηση [21],[25].

Συνεχίζοντας, το διφασικό σύστημα πλεονεκτεί γενικά στα εξής σημεία: στη μειωμένη κατανάλωση νερού και στην μικρή ποσότητα υγρών αποβλήτων. Υπάρχουν και συγκεκριμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το τριφασικό σύστημα τα οποία είναι: ανώτερη ποιότητα παρθένου ελαιολάδου (όσον αφορά τις πολυφαινόλες και τα αντιοξειδωτικά), μειωμένο λειτουργικό κόστος εγκατάστασης, μικρότερες ενεργειακές ανάγκες, καθώς επίσης απουσία επιπλέον φυγοκεντρητή για επεξεργασία φυτικών υγρών. Προχωρώντας στα γενικά μειονεκτήματα έχουμε: αυξημένη υγρασία ελαιοπυρήνα (δυσκολία στο χειρισμό, αργός ρυθμός ξήρανσης, υψηλό ρυπαντικό φορτίο) και παραγωγή στερεών απόβλητων. Τέλος, υπάρχουν και μειονεκτήματα συγκριτικά με το τριφασικό σύστημα, με τα κυριότερα από αυτά να είναι: νέας μορφής απόβλητα που δεν έχουν μελετηθεί, δαπανηρή σε ενέργεια και κόστος η επεξεργασία της παραγόμενης ελαιοπάστας, αστάθεια στον χειρισμό, στην μεταφορά και στην αποθήκευση των αποβλήτων [22],[25].

2.3 Απόβλητα ελαιουργείων

Οι διαφορετικοί τρόποι εξαγωγής ελαιολάδου οδηγούν σε διαφορετικά απόβλητα όσον αφορά το είδος, αλλά και την ποσότητα τους. Τα απόβλητα αυτά αποτελούν ένα πολύ

σημαντικό παράγοντα ρύπανσης, αφού ανήκουν στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων. Για αυτόν ακριβώς το λόγο η σωστή και αποτελεσματική διαχείριση τους έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας, των κρατικών αρχών, καθώς επίσης και των τοπικών κοινωνιών.

Όσον αφορά το είδος, στα ελαιουργία παράγονται στερεά και υγρά απόβλητα, με τα στερεά να χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αποτελείται από τα προϊόντα που συλλέγονται κατά τα πρώτα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και είναι όμοια, ανεξάρτητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου. Είναι φύλλα, πέτρες, ξύλα και άλλα ξένα υλικά τα οποία συγκεντρώνονται σε πολύ μικρές ποσότητες και μπορούν να επεξεργαστούν εύκολα. Συνήθως, χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη ή διατίθενται εκ νέου στο έδαφος, ενώ σπανιότερα αξιοποιούνται σε τεχνικές πυρόλυσης ή αεριοποίησης.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου και τα οποία αποτελούν το κυρίως στερεό υπόλειμμα της διεργασίας (ελαιοπυρήνα). Ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ειδικές εγκαταστάσεις (πυρηνελουργεία) και μετά από ξήρανση στους 60°C, εξάγεται με διάλυμα εξανίου για την παραγωγή του πυρηνέλαιου. Συνήθως η μεταφορά και η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα από τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία είναι ασύμφορη, λόγω μεγάλης απόστασης των ελαιουργείων από τα πυρηνελουργεία και λόγω υψηλής υγρασίας του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ελαιοπυρήνας να μένει ανεκμετάλλευτος και να δημιουργούνται εστίες ρύπανσης [25]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερεών απόβλητων.

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων [27].

Παράμετροι	Παραδοσιακό Σύστημα Πίεσης	Σύστημα Τριών Φάσεων	Σύστημα Δύο Φάσεων
Υγρασία (%)	27,21	50,23	79,8
Λίπη και Έλαια (%)	8,72	3,89	4,65
Πρωτεΐνες (%)	4,77	3,43	2,87
Ολικά Σάκχαρα (%)	1,38	0,99	0,83

Λιγνίτη (%)	14,18	10,21	8,54
Ολικό Άζωτο (%)	0,71	0,51	0,43
Φαινολικές Ενώσεις (%)	1,146	0,326	2,43
Φώσφορος (%)	0,07	0,05	0,04
Ολικός Άνθρακας (%)	42,90	29,03	25,37

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων είναι γνωστά στην Ελλάδα και σαν κασίγαροι, απόνερα ή λιόζουμα, ενώ διεθνώς ως olive mill waste water (OMWW). Η επεξεργασία τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της παρουσίας οργανικών συστατικών όπως οι φαινόλες, η χαμηλή συγκέντρωση αζώτου και οι υψηλές συγκεντρώσεις αργά βιοδιασπώμενων ενώσεων όπως οι τανίνες και τα λιπίδια. Τα υγρά απόβλητα αποτελούν σημαντικότερο πρόβλημα από τα στερεά. Είναι ένα προϊόν χωρίς εμπορική αξία με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη διάθεση του σε διάφορους αποδέκτες. Παράλληλα, η ραγδαία αύξηση της παραγωγής ελαιολάδου, η γενικευμένη χρήση φυγοκεντρικών συγκροτημάτων και η ανεπάρκεια εγκαταστάσεων διαχείρισης εντείνουν το πρόβλημα [26]. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων [26].

Παράμετροι	Παραδοσιακό Σύστημα Πίεσης	Σύστημα Τριών Φάσεων
pH	4,5	4,8
BOD5 (g/l)	68,71	45,5
COD (g/l)	158,18	92,5
Ολικά Σάκχαρα (%)	25,86	16,06
Λίπη και έλαια (g/l)	2,80	1,64

Πολυαλκοόλες (g/l)	4,75	3,19
Ολικές Πρωτεΐνες (g/l)	28,30	17,91
Οργανικά Οξέα (g/l)	4,88	3,21
Ολικές Φαινολικές Ενώσεις (g/l)	17,15	10,65
Ταννίνες (g/l)	6,74	4,01
Φαινολικά Οξέα (g/l)	0,48	0,28

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα τρία διαδεδομένα συστήματα είναι το παραδοσιακό, το τριφασικό και το διφασικό σύστημα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται και συγκρίνονται συνολικά τα απόβλητα που παράγουν.

Πίνακας 2.3: Σύγκριση των αποβλήτων των διαδεδομένων συστημάτων ελαιολιτριβείων [25].

Παράμετροι	Είσοδος	Ποσότητα Εισόδου	Έξοδος	Ποσότητα εξόδου
Παραδοσιακό Σύστημα	ελαιοκαρπός	1tn	ελαιόλαδο	200 kg
	νερό πλύσης	0,1-0,12 m ³	στερεά απόβλητα	400 kg
			υγρά απόβλητα	400-600 L
Τριφασικό Σύστημα	ελαιοκαρπός	1tn	ελαιόλαδο	200 kg
	νερό πλύσης	0,1-0,12 m ³	στερεά απόβλητα	500-600 kg
	νερό decanter	0,5-1 m ³	υγρά απόβλητα	1000-1200 L
Διφασικό Σύστημα	ελαιοκαρπός	1tn	ελαιόλαδο	200 kg
	νερό πλύσης	0,1-0,12 m ³	στερεά απόβλητα	400 kg
			υγρά απόβλητα	85-110 L

Είναι φανερό πως τα ελαιουργεία που χρησιμοποιούν διφασικά συστήματα είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον. Αυτό οφείλεται φυσικά στο ότι παράγουν σημαντικά μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων, ενώ το στερεό τους υπόλειμμα υφίσταται επεξεργασία στα πυρηνελαιουργεία. Θα μπορούσε λοιπόν κανείς να πει, πως η λειτουργία μόνο διφασικών ελαιοτριβείων θα έλυσε το πρόβλημα των υγρών αποβλήτων. Παρόλα αυτά, η προσαρμογή των ελαιοτριβείων στη διφασική λειτουργία έχει μεγάλο κόστος ενώ φαίνεται να είναι μη βιώσιμη οικονομικά για μικρά ελαιοτριβεία. Έτσι, το πρόβλημα της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων παραμένει [28].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχει και ένα τρίτο είδος αποβλήτων που προκύπτουν από τη λειτουργία των ελαιοτριβείων. Αυτά είναι τα αέρια απόβλητα, τα οποία παράγουν τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης και τα καυσαέρια που προκαλούνται από την καύση του ελαιοπυρήνα. Καθώς τα ελαιοτριβεία εγκαθίστανται εκτός αστικών περιοχών, οι κατοικημένες περιοχές δεν επιβαρύνονται από τους αέριους ρύπους, οι οποίοι άλλωστε θεωρούνται αμελητέοι, σε σχέση με τον όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη [29].

2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Τα απόβλητα των ελαιουργείων ανήκουν στην κατηγορία των ιδιαίτερα τοξικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, με τα μεγαλύτερα προβλήματα να δημιουργούνται από τα υγρά απόβλητα. Παρόλα αυτά και τα στερεά απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα όταν δεν υφίστανται την απαραίτητη επεξεργασία.

Πιο συγκεκριμένα, τα στερεά υπολείμματα που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία του ελαιοκαρπού χαρακτηρίζονται από το υψηλό οργανικό φορτίο και από τη μεγάλη περιεκτικότητα σε αδρανή στοιχεία. Τα στερεά απόβλητα έχουν υψηλή συγκέντρωση σε λιπαρά οξέα τα οποία αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ενώ παράλληλα η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε φαινόλες εμποδίζει τις μικροβιακές δραστηριότητες. Η κατάσταση γίνεται δυσμενέστερη όταν υπάρχουν υγρές διαρροές οι οποίες ρυπαίνουν τον υδροφόρο ορίζοντα ή όταν παρατηρούνται αλλαγές στη μορφολογία του εδάφους [30].

Σειρά έχουν τα υγρά απόβλητα, τα οποία όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα μόλυνσης κατά την επεξεργασία του ελαιοκαρπού. Τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό τοξικό οργανικό φορτίο,

χαμηλό pH, υψηλές τιμές οργανικού φορτίου (COD έως 110 g/L) και υψηλές τιμές βιολογικός απαιτούμενου οξυγόνου (BOD έως 170 g/L). Τα απόνερα αυτά χύνονται αρκετές φορές στο έδαφος ή σε κοντινούς υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, θάλασσες, ρεματιές, ποτάμια) δημιουργώντας μια υποβάθμιση του περιβάλλοντος γύρω από τα ελαιοτριβεία.

Η εναπόθεση μη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (ΥΑΕ) επηρεάζει τα βιολογικά, τα φυσικά καθώς επίσης και τα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους.

Ξεκινώντας από τα βιολογικά, οι κύριες επιπτώσεις συνοψίζονται σε δύο μέρη. Από τη μία προκαλείται πρόσκαιρος εμπλουτισμός του εδάφους με εύκολα αποικοδομήσιμο C, φαινόμενο που διεγείρει την ανάπτυξη της μικροχλωρίδας, ενώ από την άλλη παρατηρείται εμπλουτισμός του εδάφους με ουσίες των ΟΜWW που είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς. Τα υγρά απόβλητα προκαλούν γενική μείωση του πληθυσμού των βακτηρίων και αύξηση των οξεόφιλων μικροοργανισμών του εδάφους. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι τα ΥΑΕ δημιουργούν ένα πλούσιο και θρεπτικό υπόστρωμα, στο οποίο μπορούν να αναπτυχθούν συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι μπορούν να επωφεληθούν από τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων, ως πηγή ενέργειας και να τα αποδομήσουν. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα, οι μικροβιακοί πληθυσμοί που επικρατούν να ανταγωνίζονται με επιτυχία τα παθογόνα του ριζικού συστήματος που διαβιούν στο έδαφος επηρεάζοντας τη βιωσιμότητα των οργανισμών του οικοσυστήματος.

Όσον αφορά τα φυσικά χαρακτηριστικά, τα υγρά απόβλητα επηρεάζουν αρνητικά το πορώδες του εδάφους και μειώνουν τη σταθερότητα των συσσωμάτων. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους και αύξηση του κινδύνου διάβρωσης αντίστοιχα. Την ίδια στιγμή τα ΟΜWW μειώνουν την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί το νερό, αφού αυτό απομακρύνεται από την υδρόφοβη ομάδα των οργανικών μορίων που υπάρχουν ή σχηματίζονται στα λύματα.

Τα χημικά χαρακτηριστικά επηρεάζονται και αυτά με τη σειρά τους, αφού τα υγρά απόβλητα εμπλέκονται σε πολλούς φυσικοχημικούς και μικροβιολογικούς μετασχηματισμούς. Αρχικά, τα ΟΜWW επηρεάζουν με δύο τρόπους το pH του εδάφους. Από τη μία προκαλούν τη μείωση του σε εδάφη με κακή βάση κορεσμού λόγω των οξέων που προϋπήρχαν και είχαν παραχθεί με υδρόλυση λιπιδίων. Από την άλλη είναι δυνατό να αυξήσουν το pH, λόγω της πρόσληψης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από τη μικροβιακή αναπνοή των λιπιδίων. Η περιεκτικότητα των ΥΑΕ σε φαινολικές ενώσεις, τους

προσδίδει επίσης έντονη φυτοτοξική και αντιβακτηριακή δράση. Παρουσιάζονται ακόμη διακυμάνσεις που αφορούν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους, ενώ παράλληλα τα απόβλητα ευθύνονται για αύξηση χημικών στοιχείων όπως το κάλιο και ο φώσφορος.

Συνεχίζοντας, το μικρό ποσοστό οργανικού αζώτου των μη επεξεργασμένων ΟΜWW είναι ικανό να αυξήσει τον λόγο C / N του εδάφους έως και 50%, γεγονός που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη μεταλλοποίηση της οργανικής ουσίας. Τέλος, η ενζυματική δραστηριότητα του εδάφους επηρεάζεται και αυτή από την προσθήκη ΥΑΕ. Τα υγρά απόβλητα αυξάνουν την αφυδρογονωση, την υδρόλυση της ακέτυλοφλουορεσκίνης, τη μείωση του νιτρικού άλατος και την αναγωγή ενζύμων φωσφατάσης. Αντιθέτως τα ΟΜWW που περιέχουν περισσότερο Na μειώνουν τις δραστηριότητες ουρεάσης και οξειδωσης της αμμωνίας [31].

Τελειώνοντας με τις επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά του εδάφους, σειρά έχουν τα προβλήματα που δημιουργούνται στις υδάτινες περιοχές. Αρχικά, παρουσιάζεται δυσοσμία, δυσχρωματισμός των φυσικών υδάτων και περιορισμός της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας σε υδάτινους αποδέκτες. Παράλληλα παρατηρείται πρόκληση φυτοτοξικότητας και βιοτοξικότητας στην πανίδα και τη χλωρίδα, καθώς επίσης περιορισμός του φάσματος δράσης των βιοαποικοδομητών, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ΥΑΕ σε πολυφαινόλες. Όταν μολυσμένο με πολυφαινόλες νερό χρησιμοποιηθεί για άρδευση τότε μπορεί να μειωθεί η απόδοση της σοδειάς [32].

Συνεχίζοντας, ιδιαίτερα σημαντική και επικίνδυνη επίπτωση είναι η δημιουργία συνθηκών έλλειψης οξυγόνου. Αιτία αποτελεί το αυξημένο οργανικό φορτίο των ΥΑΕ, το οποίο απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου για να αποδομηθεί, ενώ επίσης το επιπλέον γαλάκτωμα στην επιφάνεια του νερού, παρεμποδίζει τη διάλυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο νερό. Την ίδια στιγμή, τα γαλακτώδη συσσωματώματα των υγρών αποβλήτων, τα οποία καθιζάνουν στο πυθμένα της κοίτης των υδάτινων αποδεκτών, δημιουργούν ασφυκτικές συνθήκες στα βαθύτερα στρώματα του νερού, αλλά και στα αναπνευστικά όργανα των υδρόβιων ζωικών οργανισμών [31]. Μία απεικόνιση εναπόθεσης ανεπεξέργαστων ΥΑΕ φαίνεται στο Σχήμα 2.13.



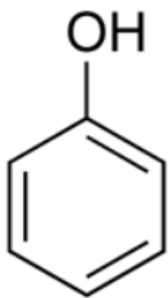
Σχήμα 2.13: Διάθεση ανεπεξέργαστων ΥΑΕ στην κοίτη του ποταμού Σέλα [11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

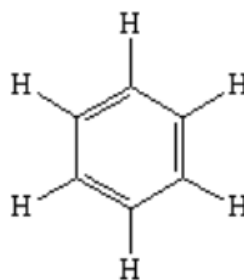
3.1 Φαινολικές ενώσεις

Φαινολικές ενώσεις συναντώνται στα στερεά αλλά και στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων και μάλιστα σε σημαντικό ποσοστό. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι οι ουσίες που καθιστούν τα απόβλητα φυτοτοξικά και βιοτοξικά προκαλώντας πληθώρα προβλημάτων στην πανίδα και τη χλωρίδα του εκάστοτε οικοσυστήματος.

Φαινόλες είναι μία οικογένεια οργανικών ενώσεων με χαρακτηριστικό τους την υδροξυλική ομάδα ενωμένη με ένα άτομο άνθρακα που είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου. Η απλούστερη φαινόλη (Σχήμα 3.1) είναι το υδροξυβενζένιο με μοριακό τύπο C_6H_6O . Οι φαινόλες ανήκουν στην κατηγορία των αρωματικών ενώσεων εξαιτίας του βενζολίου, δηλαδή της εξαιτίας της χημικής ένωσης με μοριακό τύπο C_6H_6 . Το βενζόλιο (Σχήμα 3.2) αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα που το καθένα συνδέεται με ακόμα δύο άτομα άνθρακα. Έτσι, σχηματίζεται ένας εξαγωνικός δακτύλιος, ενώ την ίδια στιγμή κάθε ένα από τα έξι αυτά άτομα άνθρακα συνδέεται και με ένα άτομο υδρογόνου.



Σχήμα 3.1: Υδροξυβενζένιο. Η απλούστερη φαινόλη [33].



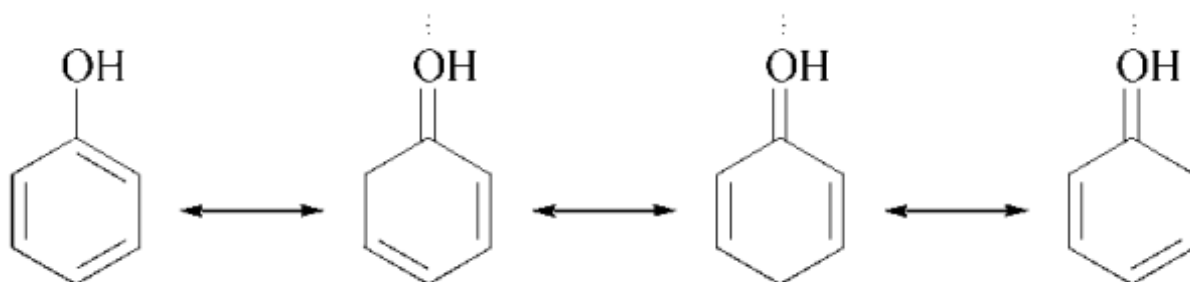
Σχήμα 3.2: Απεικόνιση του βενζολίου [34].

Οι φαινόλες είναι παρόμοιες με τις αλκοόλες αλλά σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου και έχουν υψηλότερα σημεία βρασμού. Είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό και χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή στον χειρισμό τους αφού είναι τοξικές και καυστικές. Είναι ενώσεις που συναντώνται συχνά στη φύση. Παραδείγματα αποτελούν η τυροσίνη

(τυπικό αμινοξύ), η επινεφρίνη (διαγερτική ορμόνη), η σεροτονίνη (νευροδιαβιβαστής στον εγκέφαλο), η βανιλίνη (κύριο άρωμα βανίλιας) και άλλες [35].

Όσον αφορά τις φυσικές τους ιδιότητες, οι φαινόλες έχουν σημείο τήξης τους 40,9 °C, σημείο βρασμού τους 181,75 °C και σχετική πυκνότητα 1,071 kg/m³ στους 20 °C. Συνεχίζοντας, σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνονται σε λευκή μάζα, ενώ στην υγρή τους κατάσταση είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό. Διαλύονται στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες όπως παραδείγματος χάρη στους αρωματικούς και αλογονομένους υδρογονάνθρακες, τις αλκοόλες, τις κετόνες, τους αιθέρες και τα οξέα, αλλά είναι λιγότερο διαλυτές στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Τέλος, με το νερό, αλλά και με άλλες ουσίες, σχηματίζουν αζεοτροπικά μείγματα, δηλαδή μείγματα με σταθερό σημείο βρασμού.

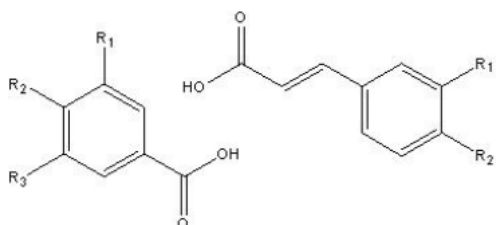
Με τη σειρά τους, οι χημικές ιδιότητες της φαινόλης χαρακτηρίζονται από την αμοιβαία επίδραση μεταξύ της υδροξυλικής ομάδας και του αρωματικού δακτυλίου. Σε αντίθεση με τις αλειφατικές αλκοόλες, οι φαινόλες είναι ασθενή οξέα (λογαριθμική σταθερά διάστασης οξέος pKa ίση με 10 στο νερό) και επομένως αντιδρούν με ισχυρές βάσεις σχηματίζοντας άλατα που είναι διαλυτά στο νερό. Αυτή το φαινόμενο χρησιμοποιείται για την ανάκτηση φαινολών από οργανικά υγρά. Η οξύτητα της φαινόλης οφείλεται στο γεγονός ότι το μη κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μετεγκαθίσταται πάνω από τον αρωματικό δακτύλιο και έτσι σταθεροποιείται (Σχήμα 3.3). Την ίδια στιγμή, η περίσσεια ηλεκτρονίων στον αρωματικό δακτύλιο καθιστά τις φαινόλες πολύ ευαίσθητες στις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης. Τέλος, η οξείδωση οργανικών ουσιών από μοριακό οξυγόνο οδηγεί σε μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων προϊόντων. Οι φαινόλες δρουν ως αναστολείς σε τέτοιες αντιδράσεις αντιδρώντας με ελεύθερες ρίζες σχηματίζοντας σταθερούς φenoxy ριζοσπάστες. Επομένως, οποιαδήποτε ανεπιθύμητη είσοδος φαινόλης σε τέτοιες διεργασίες θα πρέπει να αποφεύγεται [36].



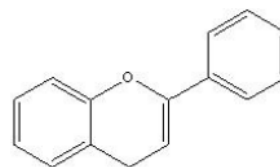
Σχήμα 3.3: Μετακίνηση μη κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων πάνω από τον δακτύλιο [36].

Αν οι φαινόλες εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς τις ιδιότητες τους, οι πολυφαινόλες έχουν ακόμα μεγαλύτερο. Όπως φανερώνει και το όνομα τους είναι μεγάλες αρωματικές ενώσεις που περιέχουν πάνω από μία φαινολική ομάδα. Πιο συγκεκριμένα με τον όρο πολυφαινόλες ορίζονται οι φυτικοί δευτερογενείς μεταβολίτες που προέρχονται αποκλειστικά από, τα προερχόμενα από το σικιμικό, φαινυλοπροπανοειδή ή/και από πολυκετίδια. Διαθέτουν παραπάνω από ένα φαινολικό δακτύλιο και στερούνται οποιαδήποτε λειτουργική ομάδα αζώτου στη βασική τους δομή [37].

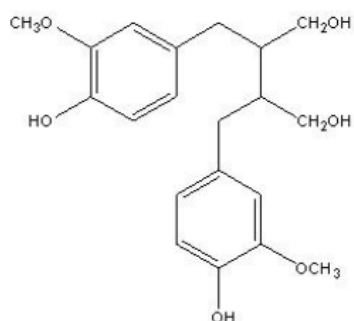
Περισσότερες από 10.000 ενώσεις πολυφαινόλης έχουν εντοπιστεί σε διάφορα φυτά. Μπορούν να χωριστούν σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών δακτυλίων που περιέχουν και ανάλογα με τα δομικά στοιχεία που δεσμεύουν αυτούς τους δακτύλιους. Η ταξινόμηση αποτελείται από τέσσερις κύριες ομάδες: τα флаβονοειδή, τα στυλβένια, τα φαινολικά οξέα και τις λιγνίνες [38]. Η χημική δομή αυτών των κατηγοριών φαίνεται στα Σχήματα 3.4, 3.5, 3.6, 3.7.



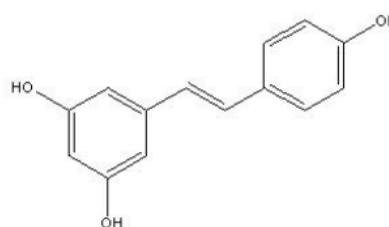
Σχήμα 3.4: Φαινολικά οξέα [38].



Σχήμα 3.5: Φλαβονοειδή [38].



Σχήμα 3.6: Λιγνίνες [38].



Σχήμα 3.7: Στυλβένια [38].

Υπάρχουν πολλοί λόγοι για να ερευνηθεί κάποιος τις πολυφαινόλες. Από τους βασικούς τύπους δομών τους μέχρι και τη συνεργασία τους για την περαιτέρω χημική τους μετατροπή και τη δημιουργία ολιγό-/πολυμερών συγκροτημάτων, οι φυτικές πολυφαινόλες παρουσιάζουν ένα εντυπωσιακό ευρύ φάσμα βιο-/φυσικό-χημικών ιδιοτήτων που τις καθιστά μάλλον μοναδικό και ενδιαφέρον φυσικό προϊόν. Το γιατί τα φυτά επιλέγουν να βασίζονται σε τόσο μεγάλο βαθμό στην παραγωγή μεταβολιτών με πολλαπλές φαινολικές ομάδες αποτελεί αντικείμενο συζήτησης.

Γενικότερα, οι πολυφαινόλες έχουν εμπλακεί σε διάφορους λειτουργικούς ρόλους. Παράδειγμα, αποτελεί η συμβολή τους στην αντίσταση των φυτών έναντι παθογόνων μικροβίων και φυτοφάγων ζώων, καθώς επίσης η προστασία που προσφέρουν έναντι της ηλιακής ακτινοβολίας (έναντι της UV ακτινοβολίας που καταστρέφει το DNA). Παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην αναπαραγωγή, τη διατροφή και την ανάπτυξη των φυτών, ιδίως μέσω αλληλεπιδράσεων με άλλων οργανισμών πάνω και κάτω από το έδαφος (έντομα, μύκητες και συμβιωτικά βακτήρια). Τέλος βοηθούν στην υποχρεωτική γρήγορη εποχική προσαρμογή. Έτσι, τα φυτά έχουν μπορούν να αντιμετωπίζουν τις μεταβαλλόμενες συνθήκες του περιβάλλοντος και τις πιέσεις βασιζόμενα στο μεγάλο χημικό «οπλοστάσιο» που διαθέτουν, μέσω του εξαιρετικά δυναμικού δευτερογενή μεταβολισμού τους [37].

3.2 Η επίδραση των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία

Οι φαινόλες που υπάρχουν στα ανεπεξέργαστα ΥΑΕ είναι ανεπιθύμητες μιας και προκαλούν πολλά και σοβαρά προβλήματα σε ζωντανούς οργανισμούς και κατά συνέπεια στον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, οι φαινολικές ενώσεις που καταναλώνονται καθημερινά μέσω μιας υγιούς και ισορροπημένης διατροφής (όπως και αυτές που καταναλώνονται μέσω του ελαιολάδου) ευεργετούν την ανθρώπινη υγεία, αφού αντιμετωπίζουν και προλαμβάνουν ένα μεγάλο φάσμα ασθενειών και κινδύνων.

Αναμφισβήτητα το πιο πολυσυζητημένο χαρακτηριστικό των φαινολικών ενώσεων είναι οι αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες με κυριότερη τη δέσμευση ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες αποτελούν ενώσεις με ελεύθερα ηλεκτρόνια και δημιουργούνται ως μέρος του φυσιολογικού μεταβολισμού. Είναι ιδιαίτερα αντιδραστικές και όταν δεν ελέγχονται μπορούν να προκαλέσουν οξειδωτική βλάβη στα μόρια ενός κυττάρου και ως εκ τούτου να

προκαλέσουν οξειδωτικό στρες [39]. Έτσι, οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φαινολικών ενώσεων βοηθούν στην πρόληψη και τη μείωση χρόνιων παθήσεων και διαταραχών που συνδέονται με το οξειδωτικό στρες όπως τα καρδιαγγειακά νοσήματα (αθηροσκλήρωση, έμφραγμα μυοκαρδίου, ισχαιμική καρδιοπάθεια), η καρκινογένεση, ο νευροεκφυλισμός (νόσος Alzheimer) και άλλα [37]. Το πιο γνωστό αντιοξειδωτικό είναι η βιταμίνη C. Η βιταμίνη C ή αλλιώς το L- ασκορβικό αποτελεί συμπράγοντα σε πολλές αντιδράσεις στον οργανισμό. Είναι απαραίτητη για τη μετατροπή της προλίνης σε υδροξυπρολίνη και της ντοπαμίνης σε νορ-αδρεναλίνη. Βοηθά στο σχηματισμό στεροϊδών ορμονών, στην αντιμετώπιση του στρες και στον μεταβολισμό του σιδήρου, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην καλή λειτουργία των T-λεμφοκυττάρων [40].

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται ενώσεις και εκχυλίσματα με αντιοξειδωτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες.

Πίνακας 3.1: Αντιοξειδωτικές ιδιότητες ορισμένων εκχυλισμάτων και ενώσεων [38].

Πολυφαινόλες	Αντιοξειδωτική δραστηριότητα
Εκχύλισμα σταφυλιού πλούσιο σε φαινόλες	μειωμένο οξειδωτικό στρες
Εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού	μειωμένη οξειδωμένη LDL στο πλάσμα
Υδροξυτυροσόλη και παράγωγα της	μειωμένη οξειδωμένη LDL στο πλάσμα και επιρροή σε αρκετούς βιοδείκτες οξειδωτικών βλαβών
Επικατεχίνη και γαλάτη	αντιοξειδωτική δράση στο πλάσμα
Ανθοκυανίνες	εξουδετέρωση ελεύθερων ριζών
Εκχύλισμα από καρύδια και αμύγδαλα	μειωμένη υπεροξείδωση λιπιδίων του πλάσματος
Ασκαρνοσικό οξύ,καμοζόλη, ροσμαδιάλη	προστασία των μεμβρανών από οξειδωτική βλάβη

Πίνακας 3.2: Αντικαρκινικές ιδιότητες ορισμένων πολυφαινολών [38].

Πολυφαινόλες	Αντικαρκινική δραστηριότητα
Προανθοκυανιδίνες	αναστολή μετάστασης καρκίνου του μαστού
Ανθοκυανίνη	προστασία γονιδιωματικού DNA και επιβράδυνση ανάπτυξης αιμοφόρων αγγείων σε όγκους
3-γαλλική επιγαλλοκατεχίνη	θανάτωση καρκινικών κυττάρων (πρόλαβε/απέτρεψε καρκίνο του προστάτη)
Γαλλικό οξύ	εμπόδισε καρκινογένεση του παχέος εντέρου αναστέλλοντας βλάβη στο DNA
Ρεσβερατρόλη	αναστολή κάθε σταδίου καρκινογένεσης πολλαπλών σταδίων
Ελλαγιταννίνες	απόπτωση κυτταρικών γραμμών στοματικού όγκου

Από τα προηγούμενα είναι προφανές ότι η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών προσφέρει πολλά οφέλη για την υγεία. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου η επίδραση των φαινολικών ενώσεων στη διατροφή μπορεί να μη σχετίζεται με την αντιοξειδωτική τους δράση. Για παράδειγμα, οι φαινόλες μπορούν να επιδράσουν εντός του γαστρεντερικού σωλήνα. Τέτοιες επιδράσεις περιλαμβάνουν τη δέσμευση σιδήρου και του ενεργού αζώτου, καθώς επίσης την αναστολή κυκλοοξυγενασών και λιποξυγενασών [39]. Οι φαινολικές ενώσεις παρουσιάζουν επίσης σημαντικές αντιφλεγμονώδεις δράσεις, αντιμετωπίζοντας έτσι ασθένειες που σχετίζονται με φλεγμονές όπως η παχυσαρκία, ο διαβήτης τύπου 2, καρδιαγγειακά νοσήματα και νευροεκφυλιστικές παθήσεις. Ταυτόχρονα έχουν οι

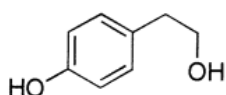
αντιβακτηριακές, αντιμυκητιακές και αντιακές δράσεις, καθώς επίσης τα οφέλη που αφορούν την νευρωνική γήρανση.

Συνεχίζοντας υπάρχουν στοιχεία που αποδεικνύουν την προστατευτική δράση των πολυφαινολών σε δερματικές βλάβες, ερυθήματα και υπεροξειδωση λιπιδίων από έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Επίσης έχουν γίνει αναφορές και για την δράση των φαινολικών ενώσεων στα νεφρά. Πιο συγκεκριμένα, οι πολυφαινόλες μπορούν να προστατεύσουν τα νεφρά από τη ραβδομύωση μετά από έγχυση γλυκερίνης. Ακόμη, αξίζει να σημειωθούν τα οφέλη που αφορούν τους πνεύμονες. Οι πολυφαινόλες έχουν την ικανότητα να προστατεύσουν από την αποφρακτική πνευμονοπάθεια, αφού η υψηλή πρόσληψη ισοφλαβόνης σόγιας και γενιστεΐνη συσχετίστηκε με καλύτερη πνευμονική λειτουργία σε ασθματικούς ασθενείς. Τέλος οι φαινόλες έχουν ευεργετική επίδραση στον ενεργειακό μεταβολισμό αντιμετωπίζοντας όχι μόνο την παχυσαρκία αλλά και την αντίσταση στην ινσουλίνη [38].

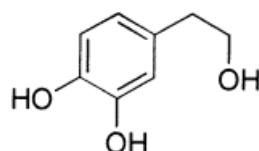
3.3 Φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο και στα υγρά απόβλητα ελαιολιβερίου

Το ελαιόλαδο είναι πηγή τουλάχιστον τριάντα φαινολικών ενώσεων. Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε φαινόλες έχει αναφερθεί πολλές φορές στη βιβλιογραφία, υπάρχουν ωστόσο ασυνέπειες σχετικά με τις συγκεντρώσεις που λαμβάνονται. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό πιθανόν να σχετίζεται με την ανακρίβεια των δύο μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινόλες. Αυτές οι μέθοδοι είναι το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ακολουθούμενο από ανάλυση με υπεριώδη ακτινοβολία και η ανάλυση του ελαιολάδου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.

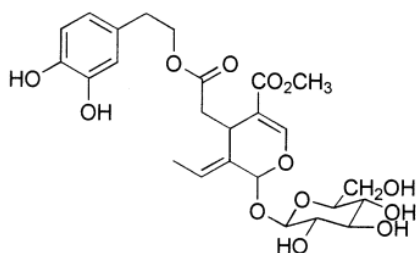
Η συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες στο ελαιόλαδο κυμαίνεται μεταξύ 800mg/kg και 1 g/kg, στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο κυμαίνεται σε ποσότητα 232 ± 15 mg/kg ενώ στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο σε 62 ± 12 mg/kg. Οι τρεις φαινολικές ενώσεις με την υψηλότερη συγκέντρωση στο ελαιόλαδο είναι η τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη και η ελευρωπαΐνη [41] και απεικονίζονται στα Σχήματα 3.8, 3.9, 3.10.



Σχήμα 3.8: Τυροσόλη [41.]



Σχήμα 3.9: Υδροxyτυροσόλη [41].



Σχήμα 3.10: Ελευρωπαΐνη [41].

Στον Πίνακα 3.3 που φαίνεται παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότερες βιολογικές ιδιότητες των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στο ελαιόλαδο.

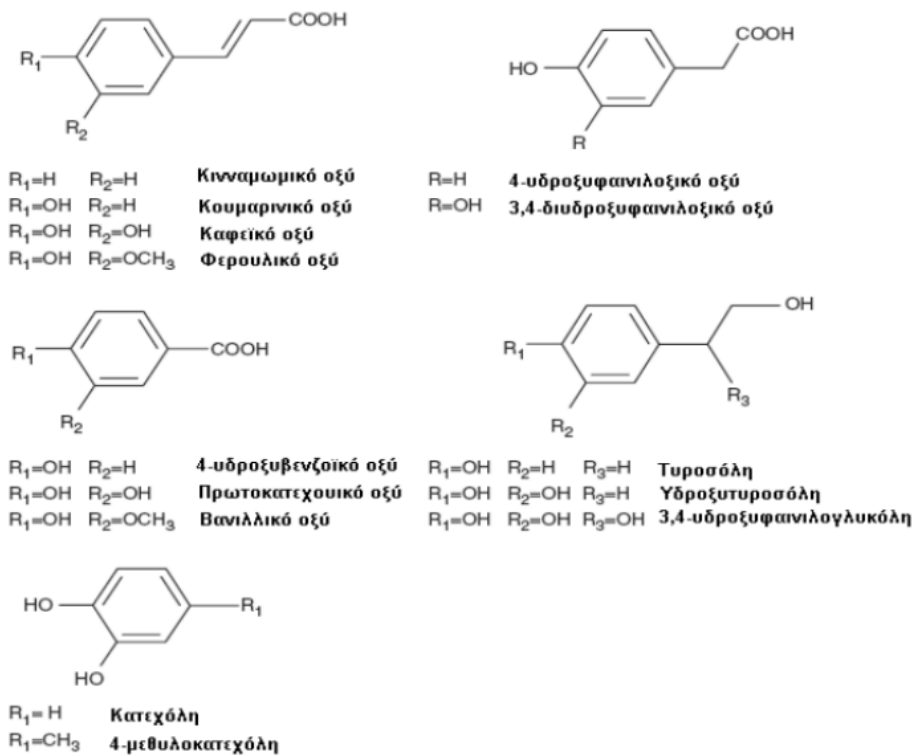
Πίνακας 3.3: Βιολογικές ιδιότητες των φαινολών του ελαιολάδου [42].

Πολυφαινολική Ένωση	Μηχανισμός δράσης	Ευεργετική επίδραση στην υγεία
Ελευρωπαΐνη, υδροxyτυροσόλη, καφεϊκό οξύ, πρωτοκατεχουϊκό οξύ και 3,4-διυδροxyφαινυλαιθανόλη-ελενολικό οξύ	Αναστολή οξειδωσης της LDL χοληστερόλης και ανασταλτική δράση της αναγωγάσης HMG-CoA: ανασταλτική δράση στην θρομβοξάνη B2 και στη συσσώρευση αιμοπεταλίων	Πρόληψη καρδιαγγειακών παθήσεων
Σεκοιριδοειδή (υδροxyτυροσόλη και τυροσόλη) και λιγνάνες	Ανασταλτική δράση στη δράση της οξειδάσης της ξανθίνης και μείωση του σχηματισμού υπεροξειδίου	Πρόληψη καρκινικών ασθενειών

Υδροξυτυροσώλη και άλλες πολυφαινόλες	Ανασταλτική δράση στην κυκλοοξυγενάση και τη λιποξυγενάση: μείωση του σχηματισμού προφλεγμονωδών μορίων όπως η θρομβοξάνη B2 και το λευκοτριένιο B4	Αντιφλεγμονώδης δράση
Ελευρωπαΐνη, βερμπασκοσίδη (υδροξυτυροσώλη και τυροσώλη)	Αναστολή ανάπτυξης ιών και βακτηρίων	Αντιμικροβιακή και αντική δράση

Μπορεί η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στον ελαιόκαρπο να εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία, το βαθμό ωρίμανσης, τις κλιματικές συνθήκες και τον τρόπο καλλιέργειας, το φαινολικό προφίλ του αντίστοιχου ελαιολάδου εξαρτάται κυρίως από τον τρόπο εξαγωγής του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο . Η συγκέντρωση των πολυφαινολών στο ελαιολάδο αλλάζει ανάλογα με τη θερμοκρασία έκθλιψης, το σύστημα εκχύλισης και άλλους παράγοντες, και αποτελεί μικρό ποσοστό της ποσότητας των συνολικών αντιοξειδωτικών στο λάδι [43]. Στην πραγματικότητα, κατά την παραγωγή ελαιολάδου, περίπου το 98% των φαινολικών ενώσεων δεν μεταφέρεται στο ελαιολάδο αλλά στα υποπροϊόντα του [44].

Όσον αφορά τα ΥΑΕ, οι σημαντικότερες φαινολικές τους ενώσεις φαίνονται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Σημαντικές φαινολικές ενώσεις σε απόβλητα ελαιοτριβείων [43].

Στα ΥΑΕ του ελαιοτριβείου, ως κύρια φαινολική ένωση αναφέρθηκε η υδροξυτυροσόλη, φτάνοντας περίπου το 70% της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινολικές ουσίες. Ορισμένοι ερευνητές βρήκαν επίσης την υδροξυτυροσόλη ως την κύρια φαινολική ένωση στον ελαιοπυρήνα, σημειώνοντας συγκεντρώσεις μεταξύ 1624-2872 mg/kg. Την ίδια στιγμή, η ελευρωπαΐνη, παράγωγα ελευρωπαΐνης και πρωτοκατεχουϊκό οξύ εντοπίστηκαν σε σημαντικές ποσότητες. Τέλος, υπάρχουν φαινολικές ενώσεις που εμφανίζονται σε μικρότερη συγκέντρωση. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.11 μερικές από αυτές είναι η τυροσόλη, η βερμπασκοσίδη, το καφεϊκό οξύ, η βανιλίνη, το βανιλικό οξύ, η απιγενίνη, η λουτεολίνη και η ρουτίνη [44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Προσρόφηση (adsorption)

Όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, τα απόβλητα των ελαιουργείων ανήκουν στην κατηγορία των ιδιαίτερα τοξικών αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, με τα κυριότερα προβλήματα να προκύπτουν από τα υγρά απόβλητα. Οι τεχνολογίες διαχείρισης τους χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Πρώτες είναι οι μηχανικές μέθοδοι όπως η διήθηση, η επίπλευση, η καθίζηση και η απολίπωση. Έπειτα έχουμε τις βιολογικές μεθόδους, οι οποίες είναι είτε αερόβιες είτε αναερόβιες και βασίζονται στη χρήση μικροοργανισμών που διασπούν τις χημικές ενώσεις των αποβλήτων. Τέλος, συναντάμε τις φυσικοχημικές μεθόδους οι οποίες αποτελούνται από την εξουδετέρωση-καθίζηση, την οξείδωση, τις θερμικές μεθόδους, τη χρήση μεμβρανών και την προσρόφηση.

Στην περίπτωση του κασιόγαρου, οι ουσίες που επιθυμείτε να αφαιρεθούν είναι συνήθως οι φαινολικές ενώσεις και η τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η προσρόφηση.

Η προσρόφηση (adsorption) αφορά στην προσθήκη, σε διαλυμένα μίγματα, στερεών ουσιών που ονομάζονται προσροφητικά μέσα. Τα μόρια του μίγματος αλληλοεπιδρούν με τους μικρο- ή μακροπόρους του προσροφητικού (διαμοριακή έλξη), εφόσον έχουν συγκρίσιμες διαστάσεις. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια (ή τα ιόντα) του μίγματος προσκολλώνται στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η διαφορά μεταξύ της προσρόφησης και της απορρόφησης είναι ότι η προσρόφηση αφορά την αλληλεπίδραση (έλξη) μεταξύ του ρύπου και του προσροφητικού μέσου και τελικά την προσκόλληση του ρύπου στο προσροφητικό, ενώ η απορρόφηση αφορά στην πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωσή του στη φυσική δομή του στερεού προσροφητικού [43].

4.2 Είδη Προσρόφησης

Η προσρόφηση διακρίνεται γενικά σε τρεις κατηγορίες, τη φυσική, τη χημική και την ιοντοανταλλακτική προσρόφηση [46]. Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις τύπου Van der Waals, ίδιες με εκείνες που είναι υπεύθυνες για την απόκλιση των πραγματικών αερίων από την ιδανική συμπεριφορά και τη συμπύκνωση των ατμών, και οι οποίες δεν

προϋποθέτουν κάποια σημαντική μεταβολή στην ηλεκτρονική δομή των προσροφούμενων ουσιών [45]. Οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals οφείλονται στις ασθενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ των μορίων. Εάν τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας χτυπήσουν την επιφάνεια με χαμηλή ενέργεια, αυτή μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα μέσω της δόνησης του πλέγματος του στερεού. Ως εκ τούτου, τα μόρια μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια. Εάν χτυπήσουν την επιφάνεια με υπερβολική ενέργεια, αυτή δεν μπορεί να αλλάξει μορφή από το προσροφητικό και έτσι τα μόρια αναπηδούν μακριά.

Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι τόσο χαμηλή, συνήθως μικρότερη από 20 kJ mol^{-1} , που τόσο η προσροφούμενη ουσία όσο και το προσροφητικό δεν υφίστανται καμία αλλαγή στη χημική τους κατάσταση: δεν σχηματίζονται νέα όρια και δεν παρατηρείται αλλαγή στην ενεργειακή κατάσταση, πέρα από μια χαμηλή θέρμανση του προσροφητικού. Το φυσικό όριο είναι εξαιρετικά ασταθές και η διαδικασία μπορεί εύκολα να επανέλθει ακόμη και απλώς ως συνέπεια της δόνησης των μορίων. Έχει υπολογιστεί ότι σε τυπική θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου $20 \text{ }^\circ\text{C}$), η διάρκεια ζωής για φυσιορόφηση είναι περίπου 10^{-8} s , και μόνο με πολύ χαμηλή θερμοκρασία (περίπου $-170 \text{ }^\circ\text{C}$) η διάρκεια ζωής είναι της τάξης των δευτερολέπτων. Για το λόγο αυτό, η φυσιορόφηση είναι μια σχετική διαδικασία μόνο σε χαμηλή θερμοκρασία, πάντα κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του προσροφημένου υλικού.

Δεδομένης της φύσης των δυνάμεων που προκαλούν τη φυσική προσρόφηση, αυτή είναι μια διαδικασία που μπορεί να συμβεί σε πολλαπλές στιβάδες. Εφόσον τα προσροφημένα μόρια δεν είναι σε θέση να επισκιάσουν πλήρως το ηλεκτροστατικό δυναμικό, νέο προσροφούμενο υλικό μπορεί να προσκολληθεί στην επιφάνεια του προσροφητή, ακόμη και αν καλύπτεται ήδη από άλλα μόρια. Φυσικά, η ενθαλπία που απαιτείται για την εκρόφηση αυτών των νέων μορίων είναι χαμηλότερη. Έτσι, η ισχύς της προσρόφησης (και η διάρκεια ζωής της) μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων προσροφημένης ουσίας που έχουν ήδη κολλήσει στην επιφάνεια [68].

Πιο συγκεκριμένα, τα σημαντικά χαρακτηριστικά της φυσικής προσρόφησης φαίνονται παρακάτω. Αρχικά, το φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε οποιοδήποτε σύστημα στερεού/ρευστού και η διαταραχή της ηλεκτρονικής κατάστασης της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου είναι μηδαμινή. Παράλληλα, τα προσροφούμενα είδη

είναι χημικώς ταυτόσημα με εκείνα των ρευστών, έτσι ώστε η χημική φύση του ρευστού να μη μεταβάλλεται κατά το στάδιο της προσρόφησης ή της εκρόφησης. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφουμένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου είναι της τάξης μεγέθους ή μεγαλύτερη της ενέργειας συμπύκνωσης της προσροφουμένης ουσίας, ενώ το πρωταρχικό στάδιο δεν προϋποθέτει ενέργεια ενεργοποίησης.

Συνεχίζοντας, στη φυσική προσρόφηση αποκαθίσταται μια ισορροπία μεταξύ της προσροφουμένης ουσίας και της φάσης του ρευστού, ενώ κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, μόρια της αερίου φάσης μπορούν να προσροφηθούν σε περίσσεια, από εκείνα που βρίσκονται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως η φυσική προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη διαμόρφωση και την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου [45].

Σε αντίθεση με τη φυσιορόφηση, η χημειορρόφηση περιλαμβάνει ισχυρότερες δυνάμεις. Σε αυτή την περίπτωση η προσροφούμενη ουσία σχηματίζει έναν πραγματικό χημικό δεσμό (συνήθως ομοιοπολικό) με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η αλλαγή στην ενθαλπία είναι επίσης μεγαλύτερη (από 40 σε 400 kJ mol⁻¹, πάντα αρνητική καθώς η προσρόφηση είναι μια αυθόρμητη διαδικασία) [68].

Βασικό χαρακτηριστικό της χημειορρόφησης είναι πως το πρωταρχικό της στάδιο προϋποθέτει μια ενεργοποίηση, η οποία εκφράζεται από την ενέργεια ενεργοποίησης. Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη, η πραγματική ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ αργά (στην πράξη πολλές φορές και καθόλου). Στην περίπτωση αυτή η παρατηρούμενη έκταση της προσρόφησης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της θερμοκρασίας [45]. Επίσης, λόγω της υψηλότερης ενθαλπίας, οι δονητικές κινήσεις δεν μπορούν να σπάσουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Ως εκ τούτου, η διάρκεια ζωής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C) είναι της τάξης των χιλιάδων δευτερολέπτων (δηλαδή, 1 ώρα), και μόνο σε υψηλή θερμοκρασία (100 °C) μειώνεται στο 1 s [68].

Συνεχίζοντας με τα κυριότερα χαρακτηριστικά της διαδικασίας έχουμε πως οι μεταβολές στην ηλεκτρονική δομή μπορούν να διαπιστωθούν με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους (UV, IR, φασματοσκοπία μικροκυμάτων, μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ή της μαγνητικής επιδεκτικότητας). Την ίδια στιγμή, η διαφοροποίηση της χημικής φύσης των προσροφουμένων μορίων μπορεί να είναι τέτοια,

ώστε κατά την εκρόφηση να μην ανακτώνται τα αρχικά είδη. Με άλλα λόγια η χημειορόφηση δεν είναι αντιστρεπτή. Τέλος, επειδή τα προσροφούμενα μόρια είναι συνδεδεμένα στην επιφάνεια με δεσμούς σθένους, καταλαμβάνουν συνήθως ορισμένα κέντρα προσρόφησης της επιφάνειας με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μόνον ένα στρώμα χημειοροφηθέντων μορίων (μονομοριακή προσρόφηση) [45].

Η διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι σχετικά δύσκολη μιας και συνήθως εμφανίζεται ενδιάμεση συμπεριφορά. Η φυσική προσρόφηση και η χημειορόφηση αποτελούν δύο διαδικασίες οι οποίες δεν είναι εντελώς ανεξάρτητες, καθώς τις περισσότερες φορές η φυσική προσρόφηση προηγείται της χημικής. Η ουσία δηλαδή αρχικά προσροφάται μέσω δυνάμεων Van der Waals και στη συνέχεια συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού με χημικές δυνάμεις σχηματίζοντας δεσμούς. Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των δύο ειδών ρόφησης οι φαίνονται παρακάτω:

- Τα μόρια της προσροφημένης ουσίας κατά τη φυσική ρόφηση δεν εντοπίζονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αλλά καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια του στερεού. Αντίθετα, κατά τη χημική ρόφηση σχηματίζονται χημικοί δεσμοί μεταξύ του υλικού και των προσροφούμενων μορίων σε ορισμένες μόνο θέσεις (ενεργές θέσεις) στην επιφάνεια και δεν υπάρχει δυνατότητα μετακίνησης αυτών.
- Κατά τη φυσική προσρόφηση τα αλληλεπιδρώντα στοιχεία διατηρούν τα ατομικά χαρακτηριστικά τους επειδή δε συμβαίνει μεταφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Αντίθετα, η χημική προσρόφηση περιλαμβάνει το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων. Έτσι, η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτή διαδικασία, ενώ η χημική όχι.
- Η φυσική προσρόφηση δεν απαιτεί ενέργεια ενεργοποίησης και γι' αυτό επιτυγχάνεται γρήγορη ισορροπία. Αυτό δεν ισχύει για την χημική προσρόφηση. Για την πραγματοποίηση του αρχικού σταδίου της χημειορόφησης απαιτείται ενεργοποίηση και στην περίπτωση που η ενέργεια αυτή είναι πολύ μεγάλη, η ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ αργά.
- Η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνει η κινητική ενέργεια των μορίων και οι ασθενείς σχετικά ελκτικές δυνάμεις δεν είναι ικανές να συγκρατήσουν τα προσροφημένα μόρια στην

επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Η χημική προσρόφηση από την άλλη έχει η διάρκεια ζωής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C).

- Στη φυσική προσρόφηση, σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το προσροφημένο υλικό μπορεί να σχηματίσει πολυστρωματική επικάλυψη στην επιφάνεια του προσροφητικού. Στον αντίποδα, ο σχηματισμός χημικών δεσμών κατά την χημειορρόφηση περιορίζει την έκταση της σε ένα μονομοριακό στρώμα [70].
- Κατά τη φυσική προσρόφηση η ενθαλπία είναι χαμηλή (20-40 kJ/mol), ενώ κατά τη χημική προσρόφηση η ενθαλπία είναι υψηλότερη (40-300 kJ/mol) [69].

Η τρίτη κατηγορία προσρόφησης, η ιοντοανταλλακτική προσρόφηση, είναι μία διαδικασία η οποία όπως φανερώνει και το όνομα της, βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων. Είναι μία διαδικασία που χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Πιο συγκεκριμένα, στερεά σωματίδια που περιέχουν ανταλλάξιμα προϊόντα κατιόντα ή ανιόντα έρχονται σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, αλλάζοντας έτσι την σύσταση του διαλύματος. Υπάρχουν κάποια φυσικά υλικά, όπως οι πηλοί και οι ζεόλιθοι, τα οποία έχουν την ικανότητα ιοντοανταλλαγής, όμως στις περισσότερες διεργασίες χρησιμοποιούνται ιοντοανταλλακτικές ρητίνες [46], [70].

Η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαλύματος και του προσροφητικού υλικού. Σημαντικό ρόλο παίζει η συγκέντρωση των ιόντων ανταλλαγής στο διάλυμα και στο στερεό, καθώς επίσης και η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην ιονανταλλαγή είναι το σχήμα, το μέγεθος, το φορτίο και η πολωσιμότητα των ιόντων, η ενδοκρυσταλλική χημεία των πόρων, εάν υπάρχουν, καθώς και οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος [70].

Επίσης, αξίζει να αναφερθούν οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης. Ξεκινώντας, σημαντικό ρόλο παίζει η φύση του προσροφητικού μέσου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσροφητικά μέσα που παρουσιάζουν πορώδη δομή, λόγω της μεγάλης εσωτερικής τους επιφάνειας, όπως ο ενεργός άνθρακας. Η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος, το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων είναι οι βασικές φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου που επηρεάζουν

άμεσα την προσροφητική ικανότητά του. Και αυτό, γιατί καθορίζουν τόσο τη διαθέσιμη για προσρόφηση επιφάνεια, όσο και το μέγεθος των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν [46]. Όσον αφορά τις ιδιότητες του διαλύματος η θερμοκρασία, η παρουσία άλλων ουσιών και το pH συμβάλλουν στο ρυθμό καθώς επίσης και στον μηχανισμό της προσρόφησης [47]. Τέλος, τόσο η συγκέντρωση των προς ρόφηση συστατικών, όσο και ο λόγος των συστατικών αυτών προς το προσροφητικό μέσο επηρεάζουν αρκετά τη προσρόφηση [48].

4.3 Ρητίνες Προσροφήσεως

Η επιστημονική έρευνα που αφορά την προσρόφηση εστιάζει ιδιαίτερα στα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται και στις συνθήκες στις οποίες τα υλικά αυτά μπορούν να αποδώσουν το βέλτιστο. Τα πιο πολλά από αυτά είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Εφόσον οι πόροι είναι αρκετά μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή στην πολικότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Δεν είναι λίγες οι φορές που η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται τόσο ισχυρά, που η πλήρης απομάκρυνση από το ρευστό δεν είναι δυνατή [46].

Αυτό που διαφοροποιεί τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως το βασικό συστατικό που περιέχουν. Τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα από αυτά είναι οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, το χλωριούχο ασβέστιο, η χιτοζάνη, ο περλίτης, τα ενεργά αργιλώδη εδάφη, ο ζωικός άνθρακας, η ενεργοποιημένη αλουμίνα, ο πηλός, τα silica gels, οι πολυμερείς ρητίνες [46],[49],[50].

Το προσροφητικό μέσο στο οποίο θα εστιάσουμε είναι οι πολυμερείς ρητίνες. Τα υλικά αυτά είναι ρητίνες ιοντοεναλλαγής καθώς και μακροπορώδη προσροφητικά μέσα (Αμπερλίτες) πολυστυρενικού ή ακρυλικού τύπου με αξιοποίηση σε τεχνολογικές εφαρμογές. Οι ρητίνες ιοντοεναλλαγής παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά: όγκος πόρων 0,5 – 4,5 mL/g, ειδική επιφάνεια 200 – 1300 m²/g, διάμετρος πόρων 40 – 1300 Å και

προτείνονται για την προσρόφηση υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων με υδρόφοβες και υδρόφιλες μοριακές ιδιότητες [51].

Όσον αφορά τους Αμπερλίτες, οι σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι οι εξής: απομάκρυνση υδατοδιαλυτών οργανικών ουσιών από υδατικά συστήματα, διαχωρισμός ιοντικών και μη υδατοδιαλυτών μιγμάτων καθώς και οργανικών προϊόντων από τα συστατικά τους και τέλος καθαρισμός υδατοδιαλυτών οργανικών υλικών μέσω της προσροφήσεώς τους, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους από ανόργανα άλατα. Η αναγέννηση των ρητινών επιτυγχάνεται με χρήση διαλυτών όπως ισοπροπανόλης, μεθανόλης και ακετόνης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των Αμπερλιτών και συναφών συμπολυμερών είναι η φυσική και χημική σταθερότητα σε όλη την κλίμακα του pH, το χαμηλό κόστος κτήσης και οι σχετικά ισχυρές προσροφητικές ιδιότητές τους. Στα κυριότερα μειονεκτήματά τους σε σχέση με τη silica, συγκαταλέγεται το γεγονός της μη εμπορικής τους διάθεσης με τη μορφή ομοιόμορφων, σφαιρικών μικροσωματιδίων, ούτε η διάθεσή τους σε έτοιμες στήλες [51].

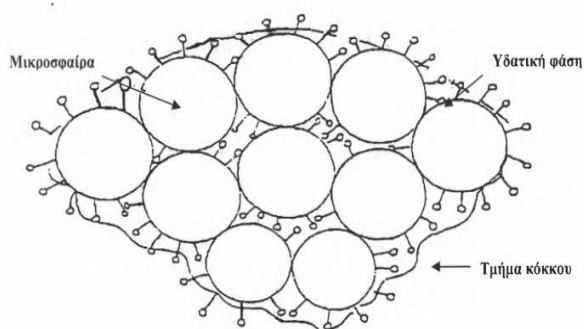
Ένας κόκκος ρητίνης Amberlite XAD, αποτελείται από συσσωματώματα πολύ μικρών σφαιρών. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.1, η δομή του πόρου μπορεί να παρομοιαστεί με ανοικτό κύτταρο και αυτός είναι ο λόγος που το νερό μπορεί να διεισδύει με σχετική ευκολία σε αυτόν. Η ρητίνη XAD έχει μια συνεχή gel φάση και μια συνεχή πορώδη φάση. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης το υδρόφοβο τμήμα του μορίου προσροφάται στην υδρόφοβη επιφάνεια της ρητίνης ενώ το υδρόφιλο προσανατολίζεται προς την υδατική φάση. Τις περισσότερες φορές τα προσροφημένα μόρια δεν εισχωρούν σημαντικά στη φάση των μικροσφαιρών αλλά συγκρατούνται στην επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα διευκολύνεται η εκρόφηση και οι τεχνικές αναγέννησης [52].

Οι προσροφητές Amberlite XAD χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την απομάκρυνση και επανάκτηση φαινολών, αντιβιοτικών, φυτοφαρμάκων που περιέχουν χλώριο και διάφορων άλλων αρωματικών και αζωτούχων ενώσεων από υδατικά διαλύματα. Κάθε τύπος ρητίνης έχει διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μία διαφορετική συμπεριφορά όσον αφορά την προσρόφηση. Για παράδειγμα, στην επιφάνεια των ρητινών XAD-4 και XAD-16 προσροφούνται τα φαινολικά συστατικά σχετικά μικρού μοριακού βάρους. Τέλος, η ρητίνη XAD-7HP, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διένεξη του πειράματος που περιγράφεται σε επόμενα κεφάλαια, έχει την ικανότητα

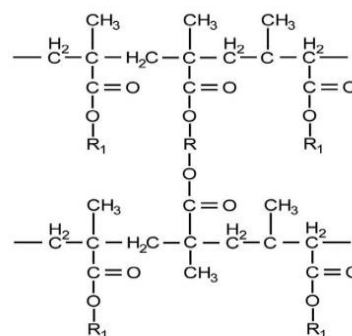
δέσμευσης συστατικών μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Στον Πίνακα 4.1 που φαίνεται παρακάτω παρατίθενται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ρητινών XAD-4, XAD-16 και XAD-7HP, στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης, ενώ στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται ο «σκελετός» της ρητίνης XAD-7HP [52].

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ρητινών XAD-4, XAD-16 και XAD-7HP [52].

Ρητίνη	XAD-4	XAD-16	XAD-7HP
Συμπολιμερισμός	Στυρολίου-διβινυλβενζολίου	Στυρολίου-διβινυλβενζολίου	Ακρυλαμιδίου-διβινυλβενζολίου
Ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹)	750	450	750
Πορώδες (cm cm ⁻³)	0,65-0,70	0,55	0,58-0,63
Ολική πυκνότητα (g cm ⁻³)	0,62-0,63	0,62	0,61
Μέγεθος κόκκων (mm)	0,3-1,2	0,3-1,2	0,3-1,2



Σχήμα 4.1: Φυσική δομή ενός κόκκου ρητίνης [52].



Σχήμα 4.2: Ο «σκελετός» της χημικής ένωσης της ρητίνης XAD-7HP [56].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες

Ο αισθητήρας ορίζεται ως μια διάταξη η οποία λαμβάνει και αποκρίνεται σε ένα σήμα ή ερέθισμα. Ο σκοπός ενός αισθητήρα δηλαδή είναι να ανταποκρίνεται σε κάποιο είδος εισόδου με φυσικές ιδιότητες και να το μετατρέπει σε ένα ηλεκτρικό σήμα που είναι συμβατό με ηλεκτρονικά κυκλώματα. Με άλλα λόγια, μπορούμε να πούμε ότι ένας αισθητήρας μεταφράζει μια γενικά μη ηλεκτρική τιμή σε ηλεκτρική. Όταν λέμε «ηλεκτρικό», εννοούμε ένα σήμα, το οποίο μπορεί να διοχετευτεί, να ενισχυθεί και να τροποποιηθεί από ηλεκτρονικές συσκευές. Το σήμα εξόδου του αισθητήρα μπορεί να έχει τη μορφή τάσης, ρεύματος ή φόρτισης. Αυτά μπορούν να περιγραφούν περαιτέρω ως προς το πλάτος, την πολικότητα, τη συχνότητα, τη φάση ή τον ψηφιακό κώδικα. Επομένως, ένας αισθητήρας έχει ιδιότητες εισόδου οποιουδήποτε είδους και ιδιότητες ηλεκτρικής εξόδου .

Θα μπορούσε κανείς να πει πως οι αισθητήρες είναι μετατροπείς ενέργειας. Όποια και να είναι η μέτρηση, υπάρχει πάντα η μεταφορά ενέργειας από το αντικείμενο μέτρησης στον αισθητήρα. Η διαδικασία της ανίχνευσης είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση μεταφοράς πληροφοριών και οποιαδήποτε μετάδοση πληροφοριών απαιτεί μετάδοση ενέργειας. Φυσικά, δεν πρέπει να συγχέεται κανείς με το προφανές γεγονός ότι η μετάδοση της ενέργειας μπορεί να ρέει αμφίδρομα (μπορεί να είναι με θετικό αλλά και με αρνητικό πρόσημο). Η ενέργεια δηλαδή μπορεί να ρέει είτε από ένα αντικείμενο στον αισθητήρα είτε από τον αισθητήρα στο αντικείμενο.

Μια ειδική περίπτωση είναι όταν η καθαρή ροή ενέργειας είναι μηδενική, γεγονός το οποίο από μόνο του σηματοδοτεί την ύπαρξη μίας συγκεκριμένης περίπτωσης. Για παράδειγμα, ένας θερμοσυλλεκτικός αισθητήρας υπέρυθρης ακτινοβολίας παράγει μια θετική τάση όταν το αντικείμενο είναι θερμότερο από τον αισθητήρα ή αντίστοιχα μια αρνητική τάση όταν το αντικείμενο είναι ψυχρότερο από τον αισθητήρα. Όταν όμως ο αισθητήρας και το αντικείμενο βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, η ροή είναι μηδενική όπως και η τάση εξόδου. Το γεγονός αυτό μεταφέρει την πληροφορία μιας ειδικής περίπτωσης, αυτής που οι θερμοκρασίες είναι ίδιες.

Ο όρος αισθητήρας πρέπει να διακρίνεται από τον μορφοτροπέα (transducer). Ο μορφοτροπέας είναι μετατροπέας οποιουδήποτε τύπου ενέργειας σε άλλο, ενώ ο αισθητήρας μετατρέπει οποιοδήποτε τύπο ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι transducers μπορεί να αποτελούν μέρος πολύπλοκων αισθητήρων. Για παράδειγμα, ένας αισθητήρας μπορεί να έχει ένα μορφοτροπέα ο οποίος μετατρέπει την ενέργεια μιας χημικής αντίδρασης σε θερμότητα, και ένα άλλο μέρος, ένα θερμοπολικό, το οποίο μετατρέπει τη θερμότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Ο συνδυασμός των δύο δημιουργεί έναν χημικό αισθητήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο παραπάνω παράδειγμα ένας χημικός αισθητήρας είναι ένας πολύπλοκος αισθητήρας. Αποτελείται από έναν μη ηλεκτρικό μετατροπέα και έναν απλό, άμεσο αισθητήρα που μετατρέπει τη θερμότητα σε ηλεκτρική ενέργεια. Συνεπώς, υπάρχουν δύο τύποι αισθητήρων, άμεσοι και σύνθετοι. Ένας άμεσος αισθητήρας μετατρέπει ένα ερέθισμα σε ηλεκτρικό σήμα, ενώ ένας πολύπλοκος αισθητήρας χρειάζεται επιπλέον έναν ή περισσότερους μετατροπείς ενέργειας προτού δημιουργήσει μια ηλεκτρική έξοδο [53].

5.2 Ταξινόμηση αισθητήρων

Οι αισθητήρες μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες με βάση διάφορα κριτήρια. Η πρώτη κατηγορία ταξινόμησης βασίζεται στην ύπαρξη ή μη εξωτερικής πηγής. Όλοι οι αισθητήρες είναι είτε παθητικοί είτε ενεργητικοί. Ένας παθητικός αισθητήρας δεν χρειάζεται καμία πρόσθετη πηγή ενέργειας και παράγει άμεσα ένα ηλεκτρικό σήμα ως απόκριση σε ένα εξωτερικό ερέθισμα. Δηλαδή, η ενέργεια του ερεθίσματος εισόδου μετατρέπεται από τον αισθητήρα στο σήμα εξόδου. Οι περισσότεροι από τους παθητικούς αισθητήρες είναι άμεσοι όπως τους ορίσαμε νωρίτερα. Οι ενεργοί από την άλλη απαιτούν εξωτερική πηγή για τη λειτουργία τους, η οποία στην αγγλική ορολογία ονομάζεται excitation signal. Αυτό το σήμα τροποποιείται από τον αισθητήρα και να παράγει το σήμα εξόδου.

Ο δεύτερος τρόπος ταξινόμησης βασίζεται στην κλίμακα μέτρησης. Σε αυτή την περίπτωση οι αισθητήρες διακρίνονται σε σχετικούς και απόλυτους. Ένας απόλυτος αισθητήρας ανιχνεύει ένα ερέθισμα σε σχέση με μια απόλυτη φυσική κλίμακα που είναι ανεξάρτητη από τις συνθήκες μέτρησης, ενώ ένας σχετικός αισθητήρας παράγει ένα σήμα που σχετίζεται με κάποια ειδική περίπτωση. Ένα παράδειγμα απόλυτου αισθητήρα αποτελεί το θερμίστορ, αφού η ηλεκτρική του αντίσταση εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία σε

βαθμούς Kelvin. Αντίθετα, το θερμοστοιχείο αποτελεί έναν σχετικό αισθητήρα, αφού δεν μετράει απόλυτη θερμοκρασία αλλά διαφορά θερμοκρασίας.

Τέλος ανάλογα με τη μορφή ενέργειας του διεγείροντος σήματος, ένας αισθητήρας μπορεί να είναι μηχανικός, οπτικός, ηλεκτρικός, θερμικός, ακτινοβολίας, μαγνητικός χημικός κ.α. Ο αισθητήρας ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί για τη διεξαγωγή του πειράματος αποτελεί χημικό αισθητήρα [53].

5.3 Χημικοί αισθητήρες

Ένας χημικός αισθητήρας είναι μια συσκευή που μετατρέπει μια ιδιότητα (φυσική ή χημική) μιας συγκεκριμένης αναλυόμενης ουσίας σε ένα μετρήσιμο σήμα. Το σήμα αυτό είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας. Επειδή οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται τόσο για ταυτοποίηση όσο και για ποσοτικοποίηση, πρέπει να είναι επιλεκτικοί και ευαίσθητοι σε μία επιθυμητή ουσία-στόχο. Η επιλεκτικότητα περιγράφει τον βαθμό στον οποίο ένας αισθητήρας ανταποκρίνεται μόνο στο επιθυμητό είδος-στόχο. Η ευαισθησία από την άλλη, περιγράφει τις ελάχιστες συγκεντρώσεις και αλλαγές συγκέντρωσης που μπορούν να ανιχνευθούν επιτυχώς και επανειλημμένα από μια συσκευή [53].

Οι χημικοί αισθητήρες χωρίζονται και αυτοί με τη σειρά τους σε κάποιες κατηγορίες. Η κατηγορία χημικών αισθητήρων η οποία θα μας απασχολήσει στην παρούσα εργασία είναι οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι συσκευές που παρέχουν πληροφορίες σε πραγματικό χρόνο σχετικά με τη σύνθεση ενός συστήματος, συνδέοντας μία χημική στρώση (στοιχείο αναγνώρισης) με έναν ηλεκτροχημικό μετατροπέα [54]. Έτσι, η χημική ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ της χημικής ουσίας και του αισθητήρα μετατρέπεται σε ένα σήμα. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορεί να είναι αμπερομετρικοί, ποτενσιομετρικοί ή αισθητήρες αντίστασης. Ο αισθητήρας ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος ανήκει στην τελευταία κατηγορία.

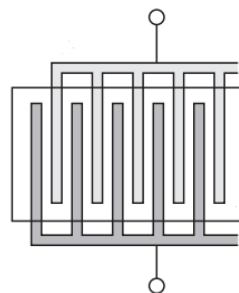
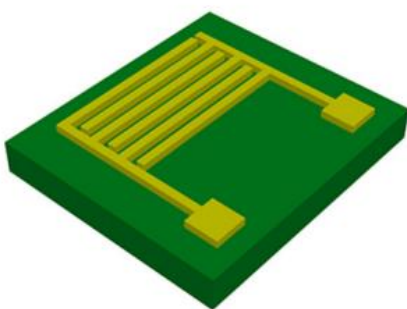
Οι αισθητήρες αντίστασης αποτελούνται από δύο βασικά στοιχεία: τα ηλεκτρόδια και μία στρώση υλικού που έχει ευαισθησία στην χημική ουσία που προσπαθούμε να καταγράψουμε. Αυτό που συμβαίνει είναι πως η αντίσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων

ανίχνευσης αλλάζει όταν η στρώση έρθει σε επαφή με μια συγκεκριμένη ουσία-στόχο. Αυτή η αλλαγή στην αντίσταση μπορεί να μετρηθεί και να βαθμονομηθεί για πραγματικές μετρήσεις. Μία υποκατηγορία των αισθητήρων αντίστασης μπορούν να θεωρηθούν οι χωρητικοί αισθητήρες. Αυτή η κατηγορία βασίζεται στο γεγονός ότι η χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από το πάχος και τη διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού στρώματος που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται είναι συνήθως από χρυσό ή πλατίνα. Οι αλλαγές της χωρητικότητας βρίσκονται συνήθως στην περιοχή των pF και επηρεάζονται από τη συχνότητα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες [55].

5.4 Ο πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

Πυκνωτής ονομάζεται ένα σύστημα δύο γειτονικών αγωγών ανάμεσα στους οποίους παρεμβάλλεται μονωτικό υλικό. Οι δύο αγωγοί ονομάζονται οπλισμοί του πυκνωτή, ενώ το παρεμβαλλόμενο υλικό ονομάζεται διηλεκτρικό του πυκνωτή. Βασικό χαρακτηριστικό κάθε πυκνωτή είναι η ιδιότητά του να αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο, επομένως και ηλεκτρική ενέργεια. Όταν ένας πυκνωτής είναι φορτισμένος, οι οπλισμοί του έχουν ηλεκτρικά φορτία κατά μέτρο ίσα και αντίθετα. Ονομάζουμε φορτίο του πυκνωτή το φορτίο του θετικά φορτισμένου οπλισμού του [58].

Ο πυκνωτής που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη μας είναι πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (InterDigitated Electrodes, IDEs) (Σχήμα 5.1). Βασικό χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου αποτελούν τα δύο ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια του τα οποία τοποθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν μορφή χτένας.

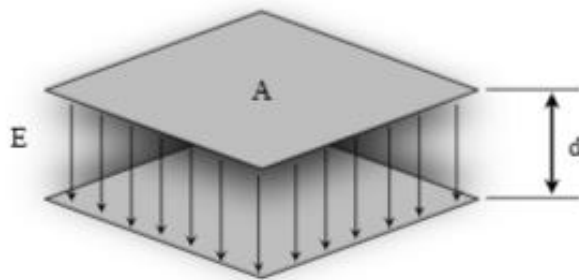


Σχήμα 5.1(α),(β): Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων [57] ,[55].

Οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων του πυκνωτή είναι σε μικρο ή σε νάνο κλίμακα και ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια εναποτίθεται ένα διηλεκτρικό υλικό. Συνήθως, το ένα ηλεκτρόδιο βρίσκεται ακινητοποιημένο πάνω στο ολοκληρωμένο κύκλωμα, ενώ το δεύτερο είναι ελεύθερο να κινηθεί σε έναν ή περισσότερους άξονες. Το ακινητοποιημένο ηλεκτρόδιο είναι αυτό που τις περισσότερες φορές γειώνεται, ενώ στο κινούμενο εφαρμόζεται τάση. Λόγω της διαφοράς δυναμικού που υπάρχει ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, δημιουργείται ένας σχεδόν επίπεδος πυκνωτής.

5.5 Υπολογισμός της χωρητικότητας

Μία τυπική διάταξη πυκνωτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Μία τέτοια διάταξη αποτελείται από δύο παράλληλες αγώγιμες πλάκες εμβαδού A που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d .



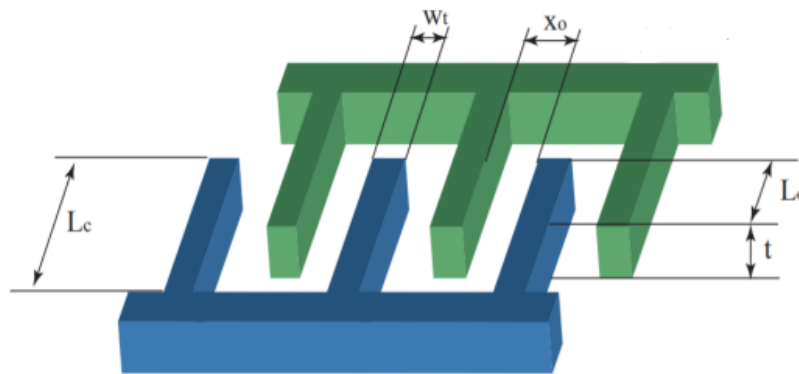
Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή παράλληλων πλακών [59].

Η χωρητικότητα C μετριέται σε Farad και δίνεται από τον τύπο (1).

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = \epsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (1)$$

- A : Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (m^2)
- d : Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (m)
- ϵ_r : Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού
- ϵ_0 : Η διηλεκτρική σταθερά στο κενό [$8,855 \times 10^{-12} (A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3})$]
- ϵ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού ($A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$)

Στην περίπτωση όπου τα ηλεκτρόδια ενδοδιαπλέκονται (Σχήμα 5.3) τα πράγματα περιπλέκονται. Αυτό συμβαίνει, γιατί όταν εφαρμόζεται τάση μεταξύ των ακινητοποιημένων και των κινούμενων κτενιών, αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους. Η δύναμη που αναπτύσσεται είναι ανάλογη με τη μεταβολή της χωρητικότητας μεταξύ των δύο κτενιών. Φυσικά, η διάταξη τα αποτρέπει να αγγίξουν το ένα το άλλο, γιατί αλλιώς δεν θα αναπτυσσόταν διαφορά δυναμικού.



Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων [59].

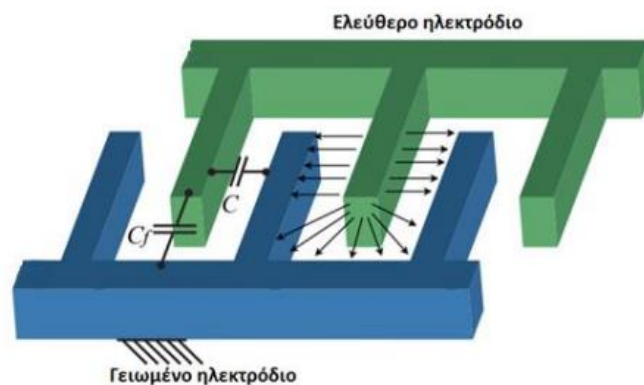
Στην απλοποιημένη περίπτωση που το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι αμελητέο σε σύγκριση με τις πλευρικές διαστάσεις του πυκνωτή, η χωρητικότητα C δίνεται από την εξίσωση (2) [57],[60].

$$C = n \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{d} = n \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{l_0 \cdot t}{x_0} \quad (2)$$

- A : Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (m^2)
- d : Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (m)
- ϵ_r : Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού
- ϵ_0 : Η διηλεκτρική σταθερά στο κενό [$8,855 \times 10^{-12} (A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3})$]
- ϵ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού ($A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$)
- l_0 : Το βάθος των επικαλυπτόμενων δοντιών
- t : Το πάχος των ηλεκτροδίων

- x_0 : Η απόσταση μεταξύ των δοντιών
- n : αριθμός ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων

Αντίθετα, στην περίπτωση όπου το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων δεν θεωρείται αμελητέο σε σύγκριση με τις πλευρικές διαστάσεις του πυκνωτή τα πράγματα αλλάζουν. Τα περιθωριακά ηλεκτρικά πεδία (fringing fields) και άρα οι περιθωριακές χωρητικότητες C_f πρέπει να συμπεριληφθούν στον υπολογισμό και έτσι η χωρητικότητα είναι το άθροισμα δύο υποχωρητικοτήτων. Πρώτη είναι η χωρητικότητα που δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια: C (Normal Capacitance Between Beams) και δεύτερη η χωρητικότητα που δημιουργείται από το τέλος του κάθε ηλεκτροδίου με το τοίχωμα: C_f (Fringe Capacitance) Η συνεισφορά της χωρητικότητας C_f φαίνεται στο Σχήμα 5.4 [59],[60].



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρικό πεδίο απεικονίζεται από τις γραμμές. Η χωρητικότητα C δημιουργείται ενδιάμεσα από τα ηλεκτρόδια, ενώ η C_f είναι η σχετική χωρητικότητα που δημιουργείται μεταξύ ηλεκτροδίων και τοιχωμάτων [59].

Ο αναλυτικός υπολογισμός των περιθωριακών συχνοτήτων C_f υπολογίζεται με αρκετούς τρόπους. Ένας εξ αυτών είναι η εξίσωση Palmer, δηλαδή η εξίσωση (3).

$$C_f = \varepsilon \cdot \frac{W \cdot L}{G} \cdot \left(1 + \frac{G}{\pi \cdot W} \left(1 + \ln \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot W}{G} \right) \right) \right) \cdot \left(1 + \frac{G}{\pi \cdot L} \left(1 + \ln \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot L}{W} \right) \right) \right) \quad (3)$$

- W : Το πλάτος των ηλεκτροδίων
- L : Το μήκος των ηλεκτροδίων

- g : Η επιτάχυνση της βαρύτητας (m/s^2)
- G : Το διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων (m)
- ϵ : Η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού υλικού ($A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$)
- π : Η σταθερά του Αρχιμήδη

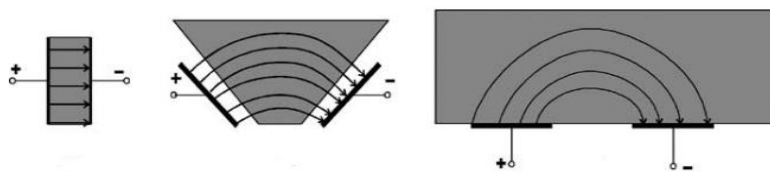
Συνεπώς η συνολική χωρητικότητα C_{total} ενός πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων υπολογίζεται από το άθροισμα της εξίσωσης (2) και (3) [60].

$$C_{total} = n \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{l_0 \cdot t}{x_0} + C_f \quad (4)$$

Τόσο τα αποτελέσματα της εξίσωσης (3) όσο και αυτά της εξίσωσης (4) απέχουν ελάχιστα από τον υπολογισμό των χωρητικότητων με τη βοήθεια προσομοιωτών. Αντίθετα, όταν το διάκενο ηλεκτροδίων δεν θεωρείται αμελητέο η απλοποιημένη εξίσωση (2) αποκλίνει από την τιμή της χωρητικότητας σε σημαντικό ποσοστό, περίπου 35% [60],[61].

5.6 Ο πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων ως αισθητήρας

Η αρχή λειτουργίας του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων ακολουθεί αυτήν του κοινού πυκνωτή των δύο παράλληλων πλακών μόνο που στην περίπτωση του interdigitated οι πλάκες ανοίγουν όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5.



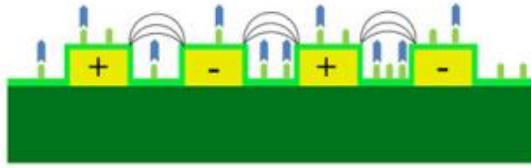
Σχήμα 5.5: Μετάβαση από τον πυκνωτή παράλληλων πλακών σε πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Και στις τρεις περιπτώσεις οι γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου διέρχονται από το υπό εξέταση υλικό [62].

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων και υλικών εξαρτώνται από την κίνηση των δίπολων μέσα στο υλικό. Αυτή η συμπεριφορά των δίπολων εκφράζεται από μια παράμετρο γνωστή ως διηλεκτρική διαπερατότητα, η οποία εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του οργανικού μας υλικού.

Αναλυτικότερα, αν και οι περισσότερες ουσίες περιέχουν φορτισμένα σωματίδια, είναι γενικά ηλεκτρικά ουδέτερες. Τα φορτισμένα σωματίδια τους είναι τοποθετημένα χαοτικά σε μια μάζα ύλης και τα ηλεκτρικά τους πεδία κατά μέσο όρο εξουδετερώνουν το ένα το άλλο. Τα διηλεκτρικά από την άλλη περιέχουν κυρίως δεσμευμένα φορτία (που ονομάζονται δίπολα). Αυτά τα δίπολα είναι συμβατικά δέσμες δύο ανόμοιων σωματιδίων που προσανατολίζονται αυθόρμητα κατά μήκος του πάχους του διηλεκτρικού και δημιουργούν κατά μέσο όρο μηδενική ένταση ηλεκτρικού πεδίου. Όταν υπάρχει επίδραση εξωτερικού πεδίου, τα δίπολα τείνουν να προσανατολίζονται σύμφωνα με την εφαρμοζόμενη δύναμη. Το γεγονός αυτό δημιουργεί ένα πρόσθετο ηλεκτρικό πεδίο.

Η μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού περιλαμβάνει μετρήσεις της μιγαδικής σχετικής διαπερατότητας (ϵ), η οποία αποτελείται από ένα πραγματικό μέρος και ένα φανταστικό μέρος. Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής διαπερατότητας, γνωστό και ως διηλεκτρική σταθερά, είναι ένα μέτρο της ποσότητας ενέργειας από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που αποθηκεύεται στο υλικό. Το φανταστικό μέρος είναι μηδέν για υλικά χωρίς απώλειες και είναι επίσης γνωστό ως παράγοντας απώλειας. Είναι ένα μέτρο της ποσότητας της απώλειας ενέργειας από το υλικό λόγω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου [66].

Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή είναι συνάρτηση της διηλεκτρικής σταθερας, με το γεγονός αυτό να σημαίνει πως η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του πυκνωτή με διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά επιφέρει αλλαγές στη χωρητικότητα. Αυτό ακριβώς συμβαίνει και στη δική μας περίπτωση καθώς η ανιχνευτική ουσία τοποθετείται στην επιφάνεια του αισθητήρα και συνδέεται με τα μόρια-στόχους (Σχήμα 5.6). Έτσι, η διάταξη συμπεριφέρεται σαν πυκνωτής του οποίου η χωρητική αντίδραση είναι συνάρτηση των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό εξέταση δειγμάτων [63].



Σχήμα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης της ουσίας-στόχου από τον υποδοχέα πάνω στην επιφάνεια του πυκνωτή [57].

Η χρήση ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων για την ανάπτυξη αισθητήρων έχει λάβει αυξανόμενο ενδιαφέρον τις δύο τελευταίες δεκαετίες. Η κατασκευή τους μέσω λιθογραφίας σε υποστρώματα πυριτίου και γυαλιού επιτρέπει την ανάπτυξη ευαίσθητων, χαμηλού κόστους και μικροσκοπικών χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων. Ο χρυσός, το τιτάνιο, ο μόλυβδος και το αλουμίνιο είναι μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα για την κατασκευή των ηλεκτροδίων. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως όταν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων είναι συγκρίσιμα σε μέγεθος με τις ουσίες στόχους, η απόκριση του αισθητήρα βελτιστοποιείται [57].

Τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω βασίζονται κυρίως στο χαρακτηριστικό σχήμα του interdigitated πυκνωτή, που δίνει την δυνατότητα στα ηλεκτρόδια να «εισχωρούν» το ένα μέσα στο άλλο. Αυτή η διαδικασία έχει ελαχιστοποιήσει την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων σε σύγκριση με απλούστερες, πιο συμβατικές αρχιτεκτονικές μικρολιθογραφίας. Με αυτόν τον τρόπο επιτρέπεται η ταχύτερη διάχυση ιόντων που με τη σειρά της αποφέρει καλύτερη ικανότητα μετάδοσης δεδομένων. Έτσι τελικό αποτέλεσμα είναι ένας αισθητήρας που είναι πιο ακριβής, αποδοτικός με υψηλότερη ευαισθησία [64]. Όσον αφορά το σημαντικό αυτό πλεονέκτημα της ευαισθησίας s , ο τρόπος υπολογισμού της φαίνεται παρακάτω [65].

Η ευαισθησία ορίζεται από την εξίσωση (5) και είναι ο λόγος της μερικής παραγώγου της χωρητικότητας προς την μερική παράγωγο της διηλεκτρικής σταθεράς του υπό εξέταση δείγματος.

$$s = \frac{\partial C}{\partial \epsilon} \quad (5)$$

Στην περίπτωση που η χωρητικότητα είναι γραμμική συνάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς, η ευαισθησία s εκφράζεται από τη σχέση (6).

$$s = \frac{C_m - C_0}{\epsilon_m - \epsilon_0} \quad (6)$$

- C_m : Η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή με το υπό εξέταση υλικό στην επιφάνεια του
- C_0 : Η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή χωρίς το υπό εξέταση υλικό στην επιφάνεια του
- ϵ_m : Η διηλεκτρική σταθερά του υπό εξέταση υλικού
- ϵ_0 : Η διηλεκτρική σταθερά στο κενό [$8,855 \times 10^{-12} (\text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Διεξαγωγή του πειράματος

Στόχος του πειράματος είναι η ανάπτυξη ενός χωρητικού αισθητήρα. Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθεί πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων πάνω στον οποίο θα μετρηθούν οι αλλαγές που επιφέρει στη χωρητικότητα του η προσρόφηση των φαινολικών ενώσεων από τον Αμπερλίτη XAD-7HP. Παρακάτω παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος.

Πρώτο βήμα αποτελεί ο καθαρισμός της ρητίνης XAD-7HP (Σχήμα 6.1) από άλατα όπως χλωριούχο νάτριο και ανθρακικό νάτριο. Οι συγκεκριμένες ουσίες αναστέλλουν την ανάπτυξη βακτηρίων και απομακρύνονται από τη ρητίνη με ανάδευση σε απιονισμένο νερό και έπειτα με διήθηση (Σχήμα 7.2). Η ανάδευση διαρκεί τουλάχιστον δέκα λεπτά, ενώ συνολικά η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές.



Σχήμα 6.1: Κόκκοι ρητίνης XAD-7HP.



Σχήμα 6.2: Διήθηση ρητίνης μετά την ανάδευση της σε απιονισμένο νερό.

Δεύτερο βήμα αποτελεί η ενεργοποίηση της ρητίνης και για να συμβεί αυτό απαιτείται η ανάδευση της με μεθανόλη (Σχήμα 6.3). Χρησιμοποιείται μαγνήτης ανάδευσης και η διαδικασία διαρκεί πέντε με έξι ώρες.



Σχήμα 6.3: Ανάδευση ρητίνης με μεθανόλη με σκοπό την ενεργοποίησή της.

Τρίτο βήμα είναι η διήθηση αποβλήτων τριφασικού ελαιοτριβείου (Σχήμα 6.4) με χρήση φίλτρων μειούμενου μεγέθους πόρων (Σχήμα 6.5). Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται αιωρούμενα σωματίδια και το διάλυμα των αποβλήτων καθίσταται διαυγές.



Σχήμα 6.4: ΥΑΕ πριν την διήθηση.

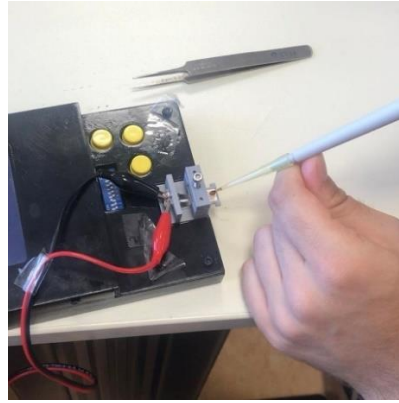


Σχήμα 6.5: Διήθηση ΥΑΕ.

Τέταρτο βήμα αποτελεί η εναπόθεση της ρητίνης και του διαλύματος των αποβλήτων πάνω στον πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (Σχήμα 6.6, Σχήμα 6.7). Το διάλυμα χρησιμοποιείται σε διάφορες συγκεντρώσεις με σκοπό τη χρήση των εκάστοτε μετρήσεων στη διαδικασία βαθμονόμησης του αισθητήρα. Το συγκεκριμένο βήμα αναλύεται λεπτομερώς παρακάτω.



Σχήμα 6.6: Πυκνωτής ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων από χρυσό.



Σχήμα 6.7: Εναπόθεση διαλύματος ΥΑΕ και καταγραφή των αποτελεσμάτων από το όργανο μέτρησης [71].

6.2 Απόκριση διάταξης στο χρόνο

Από εδώ ξεκινά η ανάλυση του τέταρτου βήματος του πειράματος. Αρχικά μετρήθηκε η χωρητικότητα του πυκνωτή παρουσία διαλύματος ρητίνης. Στη συνέχεια προστέθηκαν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου και πραγματοποιήθηκε μία μόνο εναπόθεση διαλύματος αποβλήτων πάνω στον αισθητήρα. Σε αυτό το σημείο κάθε αλλαγή στη χωρητικότητα υποδεικνύει παρουσία φαινολικών ενώσεων. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αυτό συμβαίνει μιας και οι φαινολικές ενώσεις προσροφούνται από τον Αμπερλίτη μεταβάλλοντας τη διηλεκτρική σταθερά του πυκνωτή, η οποία με τη σειρά της επιφέρει αλλαγές στη χωρητικότητα.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων που αφορά τη μελέτη της απόκρισης του αισθητήρα στο χρόνο, αλλά και στις μετρήσεις βαθμονόμησης της επόμενης ενότητας ικανοποιούνται κάποιες κοινές συνθήκες. Αρχικά, το διάλυμα ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε είχε πάντα την ίδια συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα 0,025g ρητίνης διαλύθηκαν σε 2mL

απιονισμένου νερού ώστε να πάρουμε το τελικό μας διάλυμα. Συνεχίζοντας, η εναπόθεση τόσο του διαλύματος της ρητίνης, όσο και του διαλύματος των αποβλήτων έγινε με τη συμβατική μέθοδο εναπόθεσης της πιπέτας. Πιο συγκεκριμένα, τα μL που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μέτρηση είναι: $10\mu\text{L}$ ρητίνης και $5\mu\text{L}$ διαλύματος αποβλήτων. Επίσης αξίζει να σημειωθεί πως η μεταβολή της χωρητικότητας οφείλεται στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς η οποία δεν εξαρτάται από τον όγκο του υλικού που βρίσκεται πάνω στον πυκνωτή, αλλά από την επιφάνεια που αυτό καλύπτει. Έτσι, σε όλες τις μετρήσεις είχε καλυφθεί όλη η επιφάνεια του πυκνωτή.

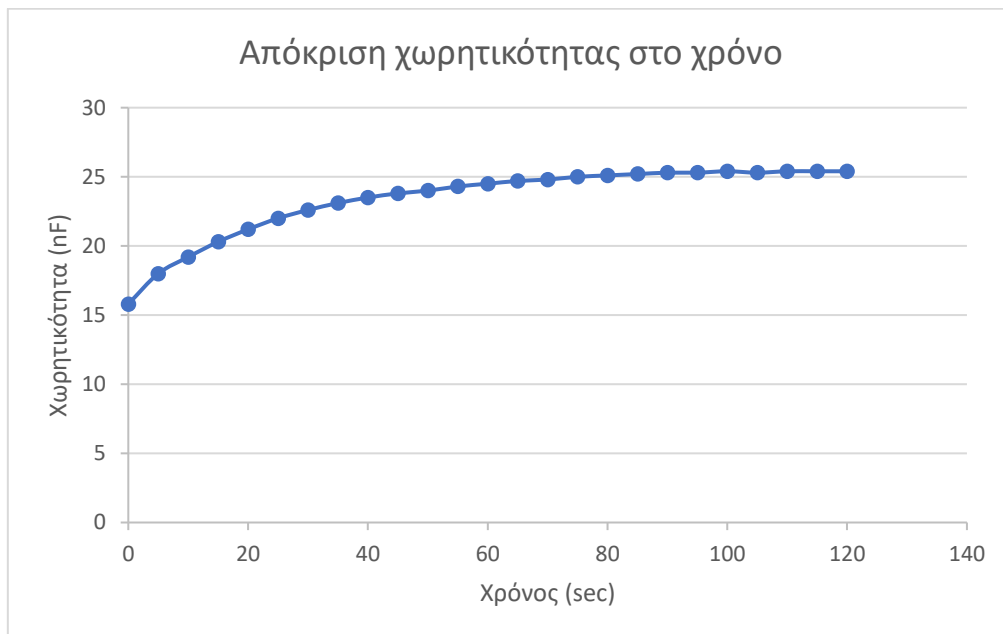
Σε αυτό το στάδιο λοιπόν, μετρήθηκε αρχικά η χωρητικότητα του πυκνωτή παρουσία διαλύματος ρητίνης και βρέθηκε ίση με $15,8\text{nF}$. Συνεχίζοντας, τοποθετήθηκε υδατικό διάλυμα φαινολικών ενώσεων μικρής περιεκτικότητας. Αναλυτικότερα, το αρχικό διάλυμα υγρών αποβλήτων αραιώθηκε με απιονισμένο νερό. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μέτρηση περιείχε 80% λιγότερο ποσοστό φαινολικών ενώσεων από το αρχικό. Αραιώθηκαν δηλαδή $20\mu\text{L}$ αποβλήτων σε $80\mu\text{L}$ νερού. Σε αυτό το σημείο μετρήθηκε η χωρητικότητα σε συνάρτηση με το χρόνο ώστε να γίνει μέτρηση της ευαισθησίας του αισθητήρα. Οι μετρήσεις συλλέγονταν κάθε 5 δευτερόλεπτα και πάρθηκαν για συνολικά 120 δευτερόλεπτα. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι μία σταδιακή αύξηση της χωρητικότητας μέχρι και τα 70 δευτερόλεπτα. Απο εκεί και έπειτα η τιμή της χωρητικότητας σχεδόν σταθεροποιείται.

Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται αναλυτικά οι μετρήσεις, ενώ στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής της χωρητικότητας σε σχέση με το χρόνο. Έπειτα υπολογίζονται ο αριθμητικός, ο γεωμετρικός και ο αρμονικός μέσος όρος, η διασπορά, η τυπική απόκλιση και το περιθώριο λάθους.

Πίνακας 6.1: Μετρήσεις χωρητικότητας για τη μελέτη της απόκρισης του αισθητήρα στο χρόνο.

Χρόνος (sec)	Χωρητικότητα (nF)	Χρόνος (sec)	Χωρητικότητα (nF)
Πριν την προσθήκη	15,8	65	24,7
5	18,0	70	24,8
10	19,2	75	25,0
15	20,3	80	25,1

20	21,2	85	25,2
25	22,0	90	25,3
30	22,6	95	25,3
35	23,1	100	25,4
40	23,5	105	25,3
45	23,8	110	25,4
50	24,0	115	25,4
55	24,3	120	25,4
60	24,5	-	-



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα μεταβολής της χωρητικότητας στο χρόνο.

Για τον υπολογισμό του αριθμητικού, του γεωμετρικού και του αρμονικού μέσου, καθώς επίσης για τον υπολογισμό της διασποράς, της τυπικής απόκλισης και του περιθώριου λάθους χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι που φαίνονται παρακάτω. Στον Πίνακα 6.2 και στον Πίνακα 6.3 φαίνονται οι ενδιάμεσοι και οι τελικοί υπολογισμοί.

$$\text{Αριθμητικός Μέσος Όρος} = \mu = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (7)$$

$$\text{Γεωμετρικός Μέσος Όρος} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n C_i} \quad (8)$$

$$\text{Αρμονικός Μέσος Όρος} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i}} \quad (9)$$

$$\text{Διασπορά} = \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \mu)^2}{n} \quad (10)$$

$$\text{Τυπική Απόκλιση} = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \mu)^2}{n}} \quad (11)$$

$$\text{Περιθώριο λάθους (Τυπικό Σφάλμα)} = \sigma_{\chi} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

Πίνακας 6.2: Ενδιάμεσοι υπολογισμοί ποσοτήτων.

Χρόνος (sec)	Χωρητικότητα (nF)	1/Ci (1/nF)	(Ci-μ) ² (nF ²)
0	15,8	-	-
5	18	0,055555556	32,49
10	19,2	0,052083333	20,25
15	20,3	0,049261084	11,56
20	21,2	0,047169811	6,25
25	22	0,045454545	2,89
30	22,6	0,044247788	1,21
35	23,1	0,043290043	0,36
40	23,5	0,042553191	0,04
45	23,8	0,042016807	0,01
50	24	0,041666667	0,09
55	24,3	0,041152263	0,36
60	24,5	0,040816327	0,64
65	24,7	0,04048583	1

70	24,8	0,040322581	1,21
75	25	0,04	1,69
80	25,1	0,039840637	1,96
85	25,2	0,03968254	2,25
90	25,3	0,039525692	2,56
95	25,3	0,039525692	2,56
100	25,4	0,039370079	2,89
105	25,3	0,039525692	2,56
110	25,4	0,039370079	2,89
115	25,4	0,039370079	2,89
120	25,4	0,039370079	2,89

Πίνακας 6.3: Τελικοί υπολογισμοί ποσοτήτων.

Τελικοί Υπολογισμοί	
Αριθμητικός Μέσος Όρος (nF)	23,7
Γεωμετρικός Μέσος Όρος (nF)	23,60033605
Αρμονικός Μέσος Όρος (nF)	23,49126396
Διασπορά (nF ²)	4,3125
Τυπική Απόκλιση (nF)	2,076655966
Περιθώριο Λάθους (nF)	0,423895624

Η μεταβλητή C_i αποτελεί τη χωρητικότητα της εκάστοτε μέτρησης και n είναι ο αριθμός των μετρήσεων, δηλαδή 24. Στους υπολογισμούς δεν συμπεριλήφθηκε η τιμή της χωρητικότητας πριν την προσθήκη του διαλύματος αποβλήτων.

6.3 Βαθμονόμηση αισθητήρα

Σε αυτό το σημείο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για διαφορετικές συγκεντρώσεις από το διάλυμα των αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα μετά την εναπόθεση της ρητίνης πάνω

στον αισθητήρα ακολούθησε η εναπόθεση διαλύματος αποβλήτων με τις εξής περιεκτικότητες:

- 20μL αποβλήτων αραιώθηκαν σε 80μL απιονισμένου νερού
- 40μL αποβλήτων αραιώθηκαν σε 60μL απιονισμένου νερού
- 60μL αποβλήτων αραιώθηκαν σε 40μL απιονισμένου νερού
- 100μL αποβλήτων (καθόλου αραιώση)
- Μέτρηση κατά την οποία προστέθηκε μόνο απιονισμένο νερό.

Ο χρόνος αναμονής για την καταγραφή της κάθε μέτρησης ήταν τα 70 δευτερόλεπτα, μιας και σύμφωνα με την προηγούμενη ενότητα σε αυτό το σημείο παρατηρήθηκε ικανοποιητική σταθεροποίηση της απόκρισης. Το πείραμα διεξήχθη τρεις φορές, δηλαδή για την εκάστοτε συγκέντρωση έχουμε τρεις διαφορετικές μετρήσεις. Στους Πίνακες 6.4, 6.5 και 6.6 φαίνονται τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων, ενώ παράλληλα υπολογίζεται η εκάστοτε ποσοστιαία μεταβολή. Συνεχίζοντας, από τον Πίνακα 6.7 έως τον Πίνακα 6.11 υπολογίζεται ο αριθμητικός, ο γεωμετρικός και ο αρμονικός μέσος όρος, η διασπορά, η τυπική απόκλιση και το περιθώριο λάθους για όλες τις περιεκτικότητες. Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ποσοστιαίας μεταβολής της χωρητικότητας για τα διαλύματα τις εκάστοτε περιεκτικότητας, ενώ στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζεται η μέση τιμή (Αριθμητικός Μέσος Όρος) της ποσοστιαίας μεταβολής της χωρητικότητας.

Πίνακας 6.4: Πρώτη σειρά μετρήσεων.

Περιεκτικότητα διαλύματος σε ΥΑΕ (%)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση ρητίνης (nF)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση του εξεταζόμενου διαλύματος (nF)	Ποσοστιαία μεταβολή χωρητικότητας (%)
0	11,1	15,4	38,7
20	15,8	25,4	60,8
40	14,5	24,3	67,6
60	10,2	18,8	84,3
100	10,5	20,4	94,3

Πίνακας 6.5: Δεύτερη σειρά μετρήσεων.

Περιεκτικότητα διαλύματος σε ΥΑΕ (%)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση ρητίνης (nF)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση του εξεταζόμενου διαλύματος (nF)	Ποσοστιαία μεταβολή χωρητικότητας (%)
0	8,6	12,5	45,4
20	13,3	22	65,4
40	13	21,9	68,5
60	11,7	20,6	76,1
100	10,3	19,8	92,2

Πίνακας 6.6: Τρίτη σειρά μετρήσεων.

Περιεκτικότητα διαλύματος σε ΥΑΕ (%)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση ρητίνης (nF)	Χωρητικότητα μετά την εναπόθεση του εξεταζόμενου διαλύματος (nF)	Ποσοστιαία μεταβολή χωρητικότητας (%)
0	12,3	16,8	36,6
20	10,6	17,1	61,3
40	13,2	22,7	72
60	14,6	26,1	78,8
100	10,4	19,9	91,4

Πίνακας 6.7: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση απιονισμένου νερού.

Αριθμητικός Μέσος Όρος	Αρμονικός Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
40,22431393	39,89437625	3,728700202
Γεωμετρικός Μέσος Όρος	Διασπορά	Περιθώριο Λάθους
40,05650112	13,9032052	2,152766065

Πίνακας 6.8: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 20% σε ΥΑΕ.

Αριθμητικός Μέσος Όρος	Αρμονικός Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
62,49792741	62,43056945	2,074339111

Γεωμετρικός Μέσος Όρος	Διασπορά	Περιθώριο Λάθους
62,46399397	4,302882746	1,197620244

Πίνακας 6.9: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 40% σε ΥΑΕ.

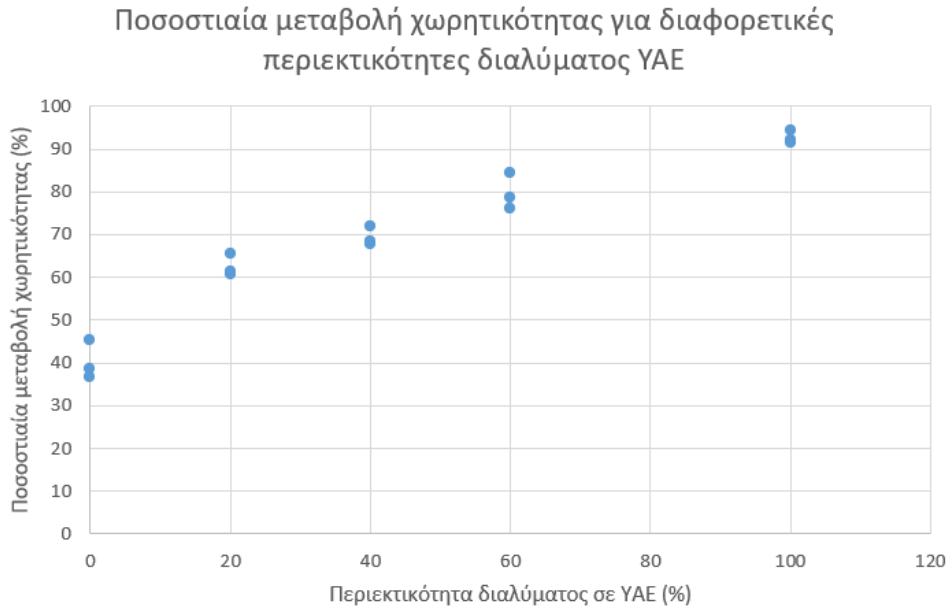
Αριθμητικός Μέσος Όρος	Αρμονικός Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
69,33914744	69,28823031	1,894095113
Γεωμετρικός Μέσος Όρος	Διασπορά	Περιθώριο Λάθους
69,31354864	3,587596299	1,093556324

Πίνακας 6.10: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 60% σε ΥΑΕ.

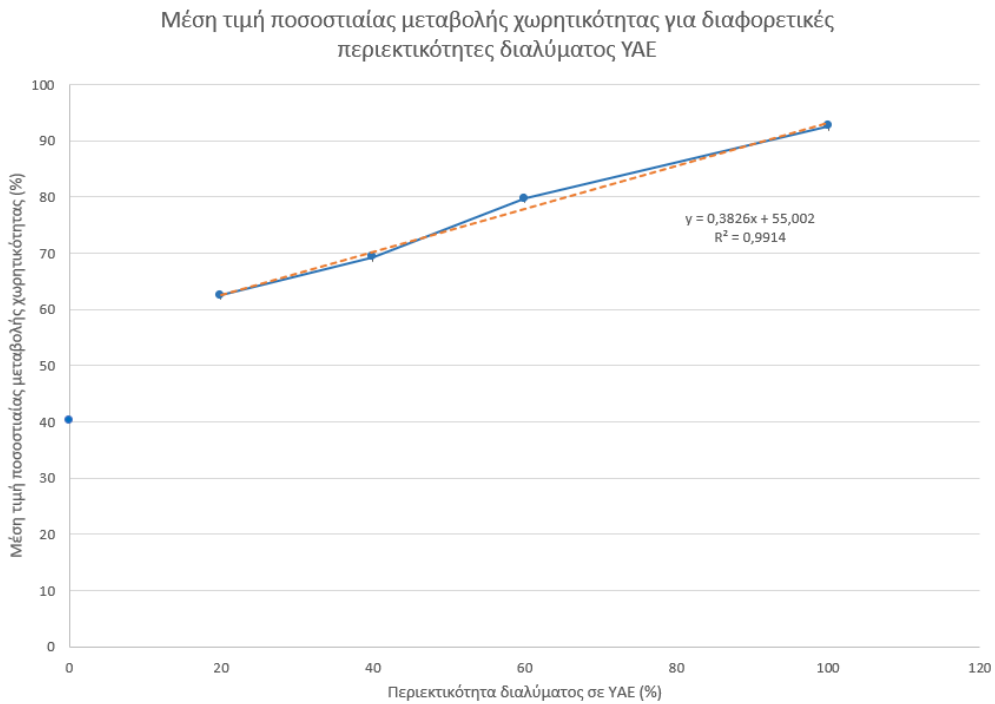
Αριθμητικός Μέσος Όρος	Αρμονικός Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
79,71640828	79,5709857	3,432424146
Γεωμετρικός Μέσος Όρος	Διασπορά	Περιθώριο Λάθους
79,64327977	11,78153551	1,981711004

Πίνακας 6.11: Υπολογισμοί ποσοτήτων για εναπόθεση διαλύματος περιεκτικότητας 100% σε ΥΑΕ.

Αριθμητικός Μέσος Όρος	Αρμονικός Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
92,62162595	92,60535644	1,231129787
Γεωμετρικός Μέσος Όρος	Διασπορά	Περιθώριο Λάθους
92,61347517	1,515680553	0,710793114



Σχήμα 6.9: Ποσοστιαία μεταβολή χωρητικότητας για τις διάφορες περιεκτικότητες διαλύματος ΥΑΕ. Είναι φανερό πως αύξηση στην περιεκτικότητα συνεπάγεται ποσοστιαία αύξηση στην χωρητικότητα.



Σχήμα 6.10: Μπλε γραμμή: μέση τιμή ποσοστιαίας μεταβολής χωρητικότητας για τις διαφορετικές περιεκτικότητες διαλύματος ΥΑΕ. Πορτοκαλί γραμμή: γραμμικό trendline. Το R^2 καθορίζει τη συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών.

6.4 Σχόλια και παρατηρήσεις

Τα Σχήματα 6.9 και 6.10 δείχνουν πως η αύξηση του υπό εξέταση δείγματος σε ΥΑΕ οδηγεί σε ποσοστιαία αύξηση της χωρητικότητας. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ΥΑΕ σημαίνει φυσικά και μεγαλύτερη συγκέντρωση σε φαινολικές ενώσεις. Είναι φανερό λοιπόν, πως ο αισθητήρας μας είναι σε θέση όχι μόνο να ανιχνεύει την ύπαρξη φαινολικών ενώσεων ποιοτικά, αλλά αποτελεί ένα μέσο που δίνει μία πολύ καλή ποσοτική προσέγγιση όσον αφορά την περιεκτικότητα ενός διαλύματος σε φαινόλες.

Σύμφωνα με το trendline του Σχήματος 6.10 η σχέση μεταξύ της ποσοστιαίας αύξησης της χωρητικότητας και της περιεκτικότητας του διαλύματος σε φαινόλες φαίνεται να ακολουθεί μία γραμμική πορεία. Την ίδια στιγμή το R^2 χρησιμοποιείται για να αξιολογήσει πόσο καλά μία γραμμή παλινδρόμησης προσεγγίζει τα πραγματικά σημεία δεδομένων. Οι τιμές της μεταβλητής αυτής κυμαίνονται από το 0 έως το 1, υπολογίζονται από το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης (r) μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής και των πραγματικών τιμών και ερμηνεύονται ως το ποσοστό της διακύμανσης της εξαρτημένης μεταβλητής. Μία υψηλή τιμή για το R^2 υποδηλώνει πως οι ανεξάρτητες μεταβλητές έχουν μία ισχυρή σχέση με την εξαρτημένη μεταβλητή και μπορούν να προβλέψουν αποτελεσματικά τις τιμές της. Στη δική μας περίπτωση το R^2 είναι πολύ κοντά στο 1 ($R^2 = 0,9914$) με το γεγονός αυτό να σημαίνει πως η γραμμή παλινδρόμησης προσαρμόζεται πολύ καλά στα σημεία των δεδομένων.

Όσον αφορά τη διάταξη μας στο σύνολο της υπάρχουν κάποια πλεονεκτήματα καθώς επίσης και κάποια μειονεκτήματα που την χαρακτηρίζουν. Ξεκινώντας από τα πλεονεκτήματα ο αισθητήρας μας αποτελεί μία διάταξη που δίνει αποτελέσματα τάχιστα. Μία ικανοποιητική σταθεροποίηση των αποτελεσμάτων χρειαζόταν περίπου 1 λεπτό για να πραγματοποιηθεί καθιστώντας όλη την διαδικασία μέτρησης αρκετά γρήγορη. Παράλληλα, ένα άλλο θετικό χαρακτηριστικό του αισθητήρα μας αποτελεί η δυνατότητα ενσωμάτωσης του σε μία διάταξη με έναν μικροελεγκτή και μία οθόνη. Κάτι τέτοιο θα οδηγούσε στην εύκολη αυτοματοποίηση της λειτουργίας του και συνεπώς στην ευκολότερη συλλογή αποτελεσμάτων. Συνεχίζοντας, η συσκευή μας αποτελεί μία μικρή διάταξη, με χαμηλό κόστος που μεταφέρεται και συναρμολογείται χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία. Η χρήση της είναι τόσο απλή ώστε να μην απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό ούτε κάποιος περίπλοκος

εξοπλισμός. Τέλος, η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση και τη μέτρηση άλλων ουσιών, μιας και η μεταβολή της χωρητικότητας μπορεί να επέλθει και από άλλες ουσίες. Αν αυτές οι ουσίες είναι ικανές να οδηγήσουν σε συμπεράσματα ιατρικής ή φαρμακευτικής φύσης το πλεονέκτημα αυτό ίσως να είναι ένα από τα σημαντικότερα.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα του αισθητήρα το βασικότερο είναι ακινητοποίηση των μορίων της ρητίνης πάνω σε αυτόν. Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η συμβατική μέθοδος εναπόθεσης με πιπέτα. Παρόλα αυτά αυτή η μέθοδος δεν είναι η ιδανικότερη για δύο λόγους. Πρώτον, η εναπόθεση του διαλύματος με πιπέτα απαιτούσε μία επαναληψιμότητα η οποία δεν θα ήταν απαραίτητη αν είχε πραγματοποιηθεί μία μόνιμη επίστρωση. Δεύτερον, υποστρώματα τόσο μικρής κλίμακας όσο ο αισθητήρας μας παρουσιάζουν μία μικρής τάξης υδροφοβικότητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην παγίδευση ενός στρώματος αέρα στην μικρο ή νάνο δομή, το οποίο δεν επιτρέπει την πλήρη διαβροχή της επιφάνειας από το υγρό.

Η μέθοδος κατά την οποία μελετώνται οι ιδιότητες διαβροχής μιας επιφάνειας είναι η καταγραφή της γωνίας επαφής μεταξύ της σταγόνας του υγρού και της επιφάνειας. Με τη μέθοδο LIFT (εκτύπωση υγρών με λέιζερ) για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί μικρότερη γωνία διαβροχής από αυτή που προκαλείται μετά την εναπόθεση διαλύματος με πιπέτα. Το γεγονός αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη την ταχύτητα πρόσκρουσης της σταγόνας που εναποτίθεται, στην επιφάνεια του υποστρώματος αποδέκτη. Αξίζει να σημειωθεί πως η μέθοδος LIFT χρησιμοποιείται επιτυχώς για την εκτύπωση οργανικών υλικών, μιας και αυτά παραμένουν λειτουργικά μετά την εναπόθεσή τους [67].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 Σύνοψη και συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκε η σημασία της παραγωγής, της εξαγωγής και της κατανάλωσης του ελαιολάδου στην χώρα μας, αλλά και παγκοσμίως. Η επεξεργασία του ελαιοκαρπού παρόλα αυτά έχει αρκετές επιπτώσεις στο περιβάλλον, με τις σημαντικότερες να προέρχονται από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων. Η διάταξη που κατασκευάστηκε στο Κεφάλαιο 6 σχεδιάστηκε με βάση τις μεταβολές που προκαλούνται στη χωρητικότητα ενός πυκνωτή μετά από αλλαγές στη διηλεκτρική σταθερά του, δηλαδή μετά από την εναπόθεση και την αντίδραση συγκεκριμένων ουσιών πάνω στην επιφάνεια του. Η ουσία αποδέκτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Αμπερλίτης XAD-7HP και η ουσία στόχος ήταν οι φαινολικές ενώσεις, μιας και συναντώνται σε σημαντικό ποσοστό στα απόβλητα των ελαιοτριβείων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν την επιθυμητή ποσοστιαία μεταβολή στην χωρητικότητα και μάλιστα για διαφορετικές περιεκτικότητες διαλύματος σε ΥΑΕ φανέρωσαν μία γραμμική σχέση με τη μεταβολή της χωρητικότητας. Έτσι μπορούμε να πούμε πως ο αισθητήρας μας έχει την ικανότητα να εντοπίζει ποιοτικά αλλά και ποσοτικά φαινολικές ενώσεις.

7.2 Μελλοντική εργασία

Το πείραμα στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιήθηκε με επιτυχία. Παρόλα αυτά η διάταξη επιδέχεται διορθώσεις και αλλαγές ειδικά στην περίπτωση που ο αισθητήρας θα μπορεί να θεωρηθεί έτοιμο προϊόν, διαθέσιμο για την αγορά. Μερικές από τις αλλαγές και τις μελέτες που μπορούν να γίνουν φαίνονται παρακάτω:

- Μελέτη διάφορων τεχνικών ακινητοποίησης της ρητίνης με σκοπό την επιλογή της καλύτερης.
- Πραγματοποίηση περαιτέρω δοκιμών για διαφορετικές περιεκτικότητες ώστε να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό η ακρίβεια του αισθητήρα.
- Πραγματοποίηση δοκιμών σε διαφορετικές εξωτερικές συνθήκες (π.χ θερμοκρασία) ώστε να αναλυθεί το πως αυτές επηρεάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

- Δοκιμή εναλλακτικών γεωμετριών του πυκνωτή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων για τις συγκεκριμένες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν.
- Διεξαγωγή πειραμάτων για την ανίχνευση και άλλων ουσιών πέρα των φαινολικών ενώσεων.
- Σύνδεση με μικροελεγκτή και οθόνη με σκοπό την αυτοματοποίηση της διαδικασίας
- Υπολογισμός του εύρους ανίχνευσης του αισθητήρα.
- Προσαρμογή διάταξης με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιείται με ευκολία εκτός εργαστηρίου (να μπορεί είναι δυνατή η χρήση επιτόπου σε κάποιον εργοστασιακό έλεγχο)

Κλείνοντας, η ελαιουργία αποτελεί την κυριότερη αγροτοβιομηχανική δραστηριότητα στη χώρα μας. Γι' αυτό το λόγο, η εναπόθεση ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων ελαιотριβείου αποτελεί ένα σύγχρονο και σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, με τον ενδελεχή και εντατικό έλεγχο να αποτελεί το πρώτο βήμα για την εξάλειψη λαθών. Με άλλα λόγια, η περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη συσκευών με σκοπό την γρήγορη και ακριβή ανίχνευση ενώσεων που υποδηλώνουν τη μη σωστή διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί έναν σύμμαχο ενάντια στο σύνολο των περιβαλλοντικών καταστροφών που απειλούν την ποιότητα ζωής τόσο των σημερινών, όσο και των μελλοντικών γενεών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ. Μάρκου, «ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΑΥΡΕΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ «ΘΡΟΥΜΠΑ ΘΑΣΟΥ» - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ», Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πελοποννήσου, Καλαμάτα, Ελλάδα, 2015.
- [2] “The Olive Tree – International Olive Council”, internationaloliveoil.org, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.internationaloliveoil.org/olive-world/olive-tree/>.
- [3] G. Camps, *Les civilisations prehistoriques de l’Afrique du Nord et du Sahara*, Paris: Doin, 1974.
- [4] «Η ΕΛΙΑ ΑΝΑ ΤΟΥΣ ΑΙΩΝΕΣ | ΑΒΕΑ», abea.gr, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.abea.gr/history-of-olive-in-crete/>.
- [5] Α. Παπαδημητρίου, Ε. Σπάθαρη, *ΜΥΚΗΝΕΣ: Ταξιδεύοντας στον κόσμο του Αγαμέμνονα*, ΚΑΠΟΝ, 2020, [online], διαθέσιμο στο : https://www.latsis-foundation.org/content/elib/book_27/mycenae_gr.pdf.
- [6] Σ. Στραφιώτης, «ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΤΗΤΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΛΑΜΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΣΡΜΕ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2009.
- [7] Δ. Δανελλάκης, «Απόβλητα ελαιοτριβείου και βιολογικές επιπτώσεις τους σε ιστούς του κοινού μυδιού *Mytilus gallorprovincialis*», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Βιολογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα, 2012.
- [8] Σ. Βεράνη, «Ανάπτυξη, αξιολόγηση και εφαρμογή αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών στο ελαιόλαδο», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, Ελλάδα, 2011.
- [9] Ε. Μαγγιώρου, «Ανάκτηση πολυφαινολών από υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου με χρήση προσροφητικών ρητινών», Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τομέας Σύνθεσης και

Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα, 2017.

[10] Π. Βίγκλας, *ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ – Μία εκπαιδευτική προσέγγιση*, Επτάλοφος Α.Β.Ε.Ε., 2007 , [online], διαθέσιμο στο: <https://www.openbook.gr/to-elaiolado-mia-ekpaideytiki-proseggisi/>.

[11] Ν. Χρυσοβαλάντου, «ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΙΦΑΣΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΛΑΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ», Διπλωματική Εργασία, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα, 2010.

[12] E. Fedeli, “LIPIDS OF OLIVES”, *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, vol. 15, no. 1, pp. 57–74, 1977, DOI: [10.1016/0079-6832\(77\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0079-6832(77)90007-6).

[13] Η. Παγοδήμος, «ΧΡΗΣΗ ΕΝΑΡΚΤΗΡΙΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΣΤΗ ΖΥΜΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Γεωπονίας και Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου, Καλαμάτα, Ελλάδα, 2021.

[14] «Ελαιόλαδο», [agriculture.ec.europa.eu](https://ec.europa.eu/agriculture/ec.europa.eu), [online], διαθέσιμο στο: https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/plants-and-plant-products/plant-products/olive-oil_el#oliveoilintheeu.

[15] European Commission, “Dashboard: Olive oil”, 2022, [online], available at: https://commission.europa.eu/documents_en?f%5B0%5D=document_title%3Aolive%20oil%20dashboard.

[16] “Export volume olive oil by country 2022/23 | Statista”, [statista.com](https://www.statista.com), [online], διαθέσιμο στο: <https://www.statista.com/statistics/620358/olive-oil-export-volume-worldwide-by-country/>.

[17] Ελληνική Στατιστική Αρχή, «ΕΤΗΣΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΡΥΕΝΑ: Έτος 2019», Πειραιάς, Ελλάδα, 2021, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.statistics.gr/documents/20181/96929c5c-54d8-ccca-22fe-1c7af02f8bf3>.

[18] European Commission, , “Greece: agriculture statistical factsheet”, 2021, [online], available at: https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2021-12/agri-statistical-factsheet-el_en_0.pdf.

[19] Ι. Φωτεινόπουλος, Ε. Νταρακάς, «ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ – Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ», Υδροτεχνικά, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2018.

[20] «Παραδοσιακό σύστημα πίεσης ελαιοτριβείου - GAIApedia», gaiapedia.gr, [online] , διαθέσιμο στο:

<http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B4%CE%BF%CF%83%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CF%8C%CF%83%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CF%80%CE%AF%CE%B5%CF%83%CE%B7%CF%82%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%B5%CE%AF%CE%BF%CF%85>

[21] «Φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων - GAIApedia», gaiapedia.gr, [online] , διαθέσιμο στο:

<http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/%CE%A6%CF%85%CE%B3%CE%BF%CE%BA%CE%B5%CE%BD%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%83%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%B5%CE%AF%CE%BF%CF%85%CF%84%CF%81%CE%B9%CF%8E%CE%BD%CF%86%CE%AC%CF%83%CE%B5%CF%89%CE%BD>

[22] «Φυγοκεντρικό σύστημα δύο φάσεων - GAIApedia», gaiapedia.gr, [online], διαθέσιμο στο:

<http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/%CE%A6%CF%85%CE%B3%CE%BF%CE%BA%CE%B5%CE%BD%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%83%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%B5%CE%AF%CE%BF%CF%85%CE%B4%CF%8D%CE%BF%CF%86%CE%AC%CF%83%CE%B5%CF%89%CE%BD>

[23] Α. Σκρέτης, «Η ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ: ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ», Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Βιομηχανικής και Ενεργειακής Οικονομίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα, 2019.

[24] Δαγκαλίδης, Α. (2011). ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ. Κλαδική μελέτη, Μονάδα Οικονομικής Ανάλυσης & Αγορών, Τράπεζα Πειραιώς. Αθήνα, Ελλάδα.

- [25] Λ. Καραϊσκος, «Ανάπτυξη χαμηλού κόστους τεχνολογίας για την προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιολιπιδίων», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2016.
- [26] Σ. Τσαμης, «Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης αποβλήτων ελαιολιπιδίων. Η περίπτωση του Ν.Μεσσηνίας», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη, Ελλάδα, 2019.
- [27] A. Caputo, F. Scacchia, P. Pelagagge, “Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, no. 2, pp. 197–214, 2003, DOI: [10.1016/S1359-4311\(02\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00173-4).
- [28] Ν. Καλογεράκης, Π. Νικολαΐδης, «Μέτρα Φιλικά Προς το Περιβάλλον: 10 Εναλλακτικές Προτάσεις Επεξεργασίας Αποβλήτων Ελαιουργείων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2008.
- [29] Tzoraki. O, Moraetis. D, Stamati. F, Navrozidis. S, Kouser. E, Kalogerakis. N, Nikolaidis. N.P. (2008). FATE OF OLIVE MILL WASTEWATER IN EVROTAS RIVER BASIN. Proceedings from 1st International Conference “Hazardous Waste Management”. Chania, Greece.
- [30] Π. Μπλίκας, «ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, Ελλάδα, 2008.
- [31] Ν. Δεμέτζος, «ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΚΡΗΤΗΣ», Διπλωματική Εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Ελλάδα.
- [32] J. Alburquerque, J. Gonzalves, D. Garcia, J. Cegarra, “Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of two-phase centrifugation method for olive oil extraction, Bioresource Technology”, *Bioresource Technology*, vol. 91, no. 2, pp. 195–200, 2004, DOI: [10.1016/S0960-8524\(03\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00177-9).
- [33] Ε. Ζαχαριουδάκη, Β. Μανωλάκης, «Προσδιορισμός ολικών φαινολικών με τη χρήση νανοσωματιδίων Αργύρου», Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μύρινα, Ελλάδα, 2018.
- [34] “Hydrocarbon – Polymerization, Monomers Macromolecules | Britannica”, britannica.com, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/hydrocarbon/Polymerization>

- [35] “Phenol | Definition, Structure, Uses & Facts | Britannica”, britannica.com, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/phenol>.
- [36] M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, “Phenol” in *ULLMANN’S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY*, Wiley-VCH, 2004, DOI: [10.1002/14356007.a19_299.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_299.pub3).
- [37] S. Quideau, D. Deffieux, C. Douat-Casassus, L. Pouységu, “Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 3, pp. 586–621, 2011, DOI: [10.1002/anie.201000044](https://doi.org/10.1002/anie.201000044).
- [38] A. Li, S. Li, Y. Zhang, X. Xu, Y. Chen, H. Li, “Resources and Biological Activities of Natural Polyphenols”, *Nutrients*, vol. 6, no. 12, pp. 6020–6047, 2014, DOI: [10.3390/nu6126020](https://doi.org/10.3390/nu6126020).
- [39] W. Vermerris, R. Nicholson, “PHENOLIC COMPOUNDS AND THEIR EFFECTS ON HUMAN HEALTH” in *Phenolic Compound Biochemistry*, Springer Netherlands, 2006, pp. 235-255, DOI: [10.1007/978-1-4020-5164-7_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5164-7_7).
- [40] Γ. Πασπάτης, «ΟΙ ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ C, E ΚΑΙ ΤΟ ΦΥΛΛΙΚΟ ΟΞΥ ΩΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΡΩΝΤΕΣ ΕΥΝΟΙΚΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΤΗΣ ΥΠΟΤΡΟΠΗΣ ΤΩΝ ΑΔΕΝΩΜΑΤΩΔΩΝ ΠΟΛΥΠΟΔΩΝ ΤΟΥ ΠΑΧΕΟΣ ΕΝΤΕΡΟΥ», Διατριβή επί Διδακτορία, Τμήμα Ιατρικής, Σχολή Επιστημών Υγείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 1993.
- [41] K. Tuck, P. Hayball, “Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects”, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 13, no. 11, pp. 636–644, 2002, DOI: [10.1016/S0955-2863\(02\)00229-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00229-2).
- [42] E. Tripoli, M. Giammanco, G. Tabacchi, D. Di Majo, S. Giammanco, M. La Guardia, “The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health”, *Nutrition Research Reviews*, vol. 18, no. 1, pp. 98–112, 2005, DOI: [10.1079/NRR200495](https://doi.org/10.1079/NRR200495).
- [43] Ν. Σακελλαρόπουλος, «ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΜΕΣΩ ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ», Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Τεχνολογίας Βιομηχανικών Τροφίμων και Αγροτικών Βιομηχανιών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2016.

- [44] M. Araújo, F. Pimentel, R. Alves, M. Oliveira, “Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants”, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 45, no. 2, pp. 200–211, 2015, DOI: [10.1016/j.tifs.2015.06.010](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.06.010).
- [45] Δ. Γιαννακουδάκης, «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2010.
- [46] Π. Φύσσα, Ι. Σωπίδου, «ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2010.
- [47] A. Pérez-Marín, V. Zapata, J. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, “Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139, no. 1, pp. 122–131, 2007, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.008](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008).
- [48] N. Roostaei, F. Tezel, “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption”, *Journal of Environmental Management*, vol. 70, no. 2, pp. 157–164, 2004, DOI: [10.1016/j.jenvman.2003.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004).
- [49] Md. Ahmaruzzaman, “Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 143, no. 1-2, pp. 48–67, 2008, DOI: [10.1016/j.cis.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002).
- [50] Α. Γίτας, «ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ SILICA GEL ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗ ΡΟΗ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΑΕΡΑΓΩΓΟΥ», Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Μηχανικής Ρευστών και Στροβιλομηχανών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2019.
- [51] Γ. Κυριακόπουλος, «ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΕΦΑΡΜΟΓΗ: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΡΗΤΙΝΕΣ», Διδακτορική Διατριβή, Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα, 2005.

- [52] Β. Γκούμας, «ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΚΑΙ Ο ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΤΟΥΣ ΡΟΛΟΣ», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Βιοχημείας & Βιοτεχνολογίας, Σχολή Επιστημών Υγείας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Λάρισα, Ελλάδα, 2008.
- [53] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors, Physics, Designs, and Applications*, Springer New York, 2010.
- [54] A. Murthy, A. Wagassa, C. Ravikumar, H. Nagaswarupa, “Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors” in *Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors*, Elsevier, 2022, pp. 369-392, DOI: [10.1016/B978-0-12-823788-5.00001-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823788-5.00001-6).
- [55] J. Zhang, K. Hoshino, “Electrical transducers: Electrochemical sensors and semiconductor molecular sensors” in *Molecular Sensors and Nanodevices*, Elsevier, 2019, pp. 181-230, DOI: [10.1016/B978-0-12-814862-4.00004-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814862-4.00004-1).
- [56] G. Wojcik, S. Pasieczna-Patkowska, Z. Hubicki, J. Ryczkowski, “Investigation of platinum (IV) ions sorption on SIRs by using photoacoustic and DRS methods”, *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 154, no. 1, pp. 373–376, 2008, DOI: [10.1140/epist/e2008-00578-1](https://doi.org/10.1140/epist/e2008-00578-1).
- [57] V. Tsouti, C. Boutopoulos, I. Zergioti, S. Chatzandroulis, “Capacitive microsystems for biological sensing”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 27, no. 1, pp. 1–11, 2011, DOI: [10.1016/j.bios.2011.05.047](https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.05.047).
- [58] L. Guo, T. Bashir, E. Bresky, N. K. Persson, “Electroconductive textiles and textile-based electromechanical sensors-integration in as an approach for smart textiles” in *SmartTextiles and Their Applications*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 657- 693, DOI: [10.1016/B978-0-08-100574-3.00028-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100574-3.00028-X).
- [59] C. Tucker, “Microelectromechanical Systems”, University of Victoria, Dept. of Mechanical Engineering Lecture 5: “Electrostatic Sensors and Actuators”, [online] , available at: [Lecture 5: Electrostatic Sensors and Actuators - PDF Free Download \(docplayer.net\)](https://www.docplayer.net/lecture-5-electrostatic-sensors-and-actuators-pdf-free-download) .
- [60] B. Sheeparamatti, P. Hanasi, V. Aibbigeri, N. Meti, “Study of Capacitance in Electrostatic Comb-Drive Actuators”, COMSOL Proceedings, 2015, [online], available at: https://www.comsol.kr/paper/download/295221/hanasi_paper.pdf .

- [61] M. Hosseini, G. Zhu, Y. Peter, “A new formulation of fringing capacitance and its application to the control of parallel-plate electrostatic micro actuators”, *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, vol. 53, no. 2-3, pp. 119–128, 2007, DOI: [10.1007/s10470-007-9067-3](https://doi.org/10.1007/s10470-007-9067-3).
- [62] A. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, M. Zahn, “Interdigital sensors and transducers”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, no. 5, pp. 808–845, June 2004, DOI: [10.1109/JPROC.2004.826603](https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.826603).
- [63] A. Rahman, M. Syaifudin, S. Mukhopadhyay, P. Yu, *Novel Sensors for Food Inspection: Modelling, Fabrication and Experimentation*, Springer Cham, 2014, DOI: [10.1007/978-3-319-04274-9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-04274-9).
- [64] “Fabrication Process for Interdigitated Electrodes”, platypustech.com, [online], διαθέσιμο στο: <https://www.platypustech.com/fabricating-interdigitated-electrodes#:~:text=The%20Advantage%20of%20Interdigitated%20Electrode%20Configurations&text=The%20reduced%20distance%20between%20electrodes,higher%20power%20density%20and%20performance..>
- [65] Huang. Y, Zhan. Z, Bowler. N, (2016). “Optimization of the coplanar interdigital capacitive sensor”, presented at *43rd Symposium on Quantitative Nondestructive Evaluation*. Atlanta, Georgia, USA, DOI: [10.1063/1.4974695](https://doi.org/10.1063/1.4974695).
- [66] G. Brodie, M. Jacob, P. Farrel, *MICROWAVE AND RADIO-FREQUENCY TECHNOLOGIES IN AGRICULTURE*, De Gruyter Open, 2015, DOI: [10.1515/9783110455403](https://doi.org/10.1515/9783110455403).
- [67] Μ. Χατζηπέτρου, «Μικρο-εναπόθεση βιολογικών υλικών και πολυμερών με laser για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων και χημικών αισθητήρων», Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα, 2015.
- [68] Y. Artioli, “Adsorption” in *Encyclopedia of Ecology*, Elsevier Science, 2008, pp. 60-65, DOI: [10.1016/B978-008045405-4.00252-4](https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4).
- [69] M. Alaqarbeh, “Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review”, *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, pp. 43-51, September 2021,

DOI: [10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283](https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283), [online], available at:
<https://revues.imist.ma/index.php/RHAZES/article/view/28283/14731>.

[70] Μ. Καπνιστή, «ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2015.

[71] A. Georgas, K. Agiannis, V. Papakosta, P. Priftis, S. Angelopoulos, A. Ferraro, E. Hristoforou, “A Biosensor Platform for Point-of-Care SARS-CoV-2 Screening”, *Biosensors*, vol. 12, no. 7, 2022, DOI: [10.3390/bios12070487](https://doi.org/10.3390/bios12070487).