



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Της **ΜΑΝΟΥΣΑΚΗ ΕΛΕΝΗΣ**



**ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ
ΔΩΔΕΚΥΛΟΒΕΝΖΟΛΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΣΕ ΝΕΡΟ
ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ:
ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΣΥΖΕΥΞΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΕΞΕΛΙΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ
ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ (επιβλέπουσα)
ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του
Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος
του Πολυτεχνείου Κρήτης
στο εργαστήριο
Βιοχημικών Διεργασιών και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας
του Καθηγητή Ν. Καλογεράκη
κατά την διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2002-03
υπό την επίβλεψη της Δρ. Ψυλλάκη Ελευθερίας σε συνεργασία με
τον Επ. Καθηγητή Μαντζαβίνο Διονύσιο και
τον Καθηγητή Καλογεράκη Νικόλαο.

Τις πιο θερμές μου ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στους καθηγητές μου κ. Δ. Μαντζαβίνο και κ. Ν. Καλογεράκη για την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Οφείλω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Δρ. Ε. Ψυλλάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας, όπως επίσης και για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα εργαζόμενη μαζί της.

Χανιά, 2003
Μανουσάκη Ελένη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT	9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	12
1. ΤΑΣΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	13
1.1. Σχηματισμός μικκυλίων – Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίων (CMC)	14
1.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη CMC	16
2. ΤΑΣΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	17
3. ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΑΣΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	19
3.1. Μηχανισμός βιοαποδόμησης των LAS	21
3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποδόμηση των LAS	25
4. ΤΥΧΗ ΤΩΝ LAS ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	26
5. ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	28
5.1. Θεωρίες που επιδιώκουν να εξηγήσουν το στάδιο της καταστροφικής κατάρρευσης	30
5.2. Αντιδράσεις της χημείας υπερήχων	31
5.3. Προσαρμογή της ζώνης συχνοτήτων των υπερήχων ανάλογα με τη φύση του ρυπαντή	33
5.4. Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο σπηλαίωσης	34
6. ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	38
6.1. Οργανολογία Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης	39
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42
1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	43
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	43
3. ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC)	44
4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ H ₂ O ₂	44
5. ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)	45
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΙΝΟΥΜΕΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ	45
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	46

1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ SDBS ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	47
2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	48
3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΗΧΗΤΙΚΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS	49
4. ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ “ΠΑΓΙΔΑΣ” (RADICAL SCAVENGERS)	51
5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ NaCl ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	54
6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ ΡΙΖΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	56
7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΣΤΗΝ ΑΕΡΟΒΙΚΗ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ	59
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1: ΔΟΜΗ ΤΑΣΕΝΕΡΓΟΥ ΜΟΡΙΟΥ	12
ΣΧΗΜΑ 2: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΑΣΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	13
ΣΧΗΜΑ 3: ΤΥΠΟΙ ΔΟΜΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ: α) ΣΦΑΙΡΙΚΗ β) ΡΑΒΔΟΕΪΔΗΣ Η ΚΥΛΙΝΔΡΙΚΗ γ) ΦΥΛΛΟΕΪΔΗΣ	13
ΣΧΗΜΑ 4: ΜΙΚΚΥΛΙΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ	14
ΣΧΗΜΑ 5: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	14
ΣΧΗΜΑ 6: ΕΥΡΕΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΑΝΙΟΝΙΚΑ ΤΑΣΕΝΕΡΓΑ α) ABS, β) LAS	17
ΣΧΗΜΑ 7: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΑΣΕΝΕΡΓΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΙΣ Η.Π.Α., ΤΗΝ ΙΑΠΩΝΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΥΤΙΚΗ ΕΥΡΩΠΗ ΤΟ 1982	18
ΣΧΗΜΑ 8: Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ LAS	20
ΣΧΗΜΑ 9: ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ Ω-ΚΑΙ Β-ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ LAS	22
ΣΧΗΜΑ 10: ΤΥΧΗ ΤΩΝ LAS ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	25
ΣΧΗΜΑ 11: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΑΚΟΥΣΤΙΚΗΣ ΣΠΗΛΑΙΩΣΗΣ	29
ΣΧΗΜΑ 12: ΠΙΘΑΝΑ ΣΗΜΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	31
ΣΧΗΜΑ 13: ΣΧΗΜΑΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	35
ΣΧΗΜΑ 14: ΤΥΠΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΜΕ ΗΧΟΔΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΜΑΤΩΝ ΧΑΜΗΛΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΜΕΣΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	35
ΣΧΗΜΑ 15: ΤΥΠΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΤΥΠΟΥ ΠΛΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΥΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΥΘΜΕΝΑ	36
ΣΧΗΜΑ 16: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΜΕ ΗΧΟΔΙΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ	36
ΣΧΗΜΑ 17: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ HPLC ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	38
ΣΧΗΜΑ 18: ΤΥΠΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΥΓΡΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	39
ΣΧΗΜΑ 19: ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ	40

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	47
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	48
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	49
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ “ΠΑΓΙΔΑΣ” ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	52
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ NaCl ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	54
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ Fe^{2+} ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	56
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ H_2O_2 ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	57
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ COD ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ SDBS ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΩΑΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΑΝΑΚΙΝΟΥΜΕΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση κυμάτων υπερήχων για την κατάλυση χημικών αντιδράσεων είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την κατεργασία υγρών αποβλήτων. Η ικανότητα των υπερήχων να καταλύουν την αποδόμηση ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών στο νερό είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής σε σχέση με τις άλλες εξελιγμένες τεχνικές κατεργασίας αποβλήτων που χρησιμοποιούνται και οι οποίες απαιτούν μεγάλες ποσότητες ενέργειας και χημικών αντιδραστηρίων για να επιτύχουν ικανοποιητική απομάκρυνση των ρυπαντών.

Εξετάζεται για πρώτη φορά η δυνατότητα αποδόμησης της τασενεργής ένωσης δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο SDBS (Dodecylbenzenesulfonic acid Sodium salt) από υδατικά διαλύματα. Οι τασενεργές ενώσεις γενικά είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν με αποτέλεσμα να απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολλά απόβλητα. Μιας και η εισαγωγή τους στη φύση αποτελεί κίνδυνο για τους οργανισμούς, τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια έντονη δραστηριότητα σχετικά με την προσπάθεια ανεύρεσης εναλλακτικών και αξιόπιστων τρόπων επίλυσης αυτού του προβλήματος.

Εκτός από την διερεύνηση εάν είναι εφικτή η εφαρμογή υπέρηχων για τη διάσπαση προτύπων υδατικών διαλυμάτων του τασενεργού, εξετάζονται τρόποι βελτιστοποίησης της μεθόδου ρυθμίζοντας διάφορες παραμέτρους λειτουργίας όπως: θερμοκρασία, ισχύς, συχνότητα, επιρροή άλλων διαλελυμένων ουσιών και αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή. Τα πειράματα εκτελέστηκαν, σε αρχικές συγκεντρώσεις του τασενεργού που ποικίλλουν μεταξύ 10 και 100 mg l⁻¹, με υπερηχητική συχνότητα 20 και 80 kHz, με εφαρμοζόμενη ισχύς που ποικίλλει μεταξύ 75 και 150 W και σε θερμοκρασίες του διαλύματος μεταξύ 20 και 60 °C. Βρέθηκε ότι η μετατροπή του SDBS αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση της ισχύς, της συχνότητας και της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας. Έγιναν έρευνες με χρήση ενώσεων “παγίδας” (scavengers) όπως 1-βουτανόλη και KBr, και αποκαλύφθηκε ότι κατά τη διάρκεια της διάσπασης του SDBS λαμβάνει χώρα μια αλυσιδωτή αντίδραση ελεύθερων ριζών κυρίως στο εσωτερικό των φυσαλίδων σπηλαιώσης. Η προσθήκη NaCl και H₂O₂ δεν ενίσχυσε την διάσπαση του SDBS. Αντιθέτως, η προσθήκη ιόντων Fe²⁺ ή αντιδραστηρίου Fenton πριν από την εφαρμογή υπερήχων είχε μια θετική επίδραση στη μετατροπή του SDBS. Τέλος, έγιναν δοκιμές ανακινούμενων φιαλών με τη προσθήκη ενεργούς ιλύος για την αξιολόγηση της αεροβικής βιοαποδόμησης πριν και μετά από την επεξεργασία με υπέρηχους και αποφάνθηκε ότι η χρήση υπερήχων ενισχύει την αερόβια αποδόμηση του SDBS.

ABSTRACT

The potential of using ultrasonic irradiation for the removal of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), commonly found in biological wastewater treatment effluents, from aqueous solutions has been investigated. Experiments were performed at initial concentrations varying between 10 and 100 mg l⁻¹ an ultrasonic frequency of either 20 or 80 kHz, an applied power varying between 75 and 150 W and liquid bulk temperatures varying between 20 and 60°C. At the conditions in question, SDBS conversion was found to increase with decreasing temperature and increasing power, frequency and initial solute concentration. Investigations using the radical scavengers 1-butanol and KBr, revealed that during SDBS degradation a free radical chain reaction occurs which is predominately an interfacial event and to a lesser extent liquid phase reactions. Addition of NaCl and the radical promoter H₂O₂ did not enhance SDBS degradation. Conversely, addition of Fe²⁺ ions or Fenton reagent before sonication had a positive effect on SDBS conversion. Finally, shake flask tests with activated sludge were performed to assess the aerobic biodegradability before and after sonochemical treatment. At the conditions under consideration, the use of ultrasound enhanced the aerobic degradability of the substrates in question.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επιφανειοδραστικές ή τασενεργές ουσίες είναι αμφιφιλικά μόρια τα οποία αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα και λόγω αυτής της δομής έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες επιτρέπουν την χρήση τους ως απορρυπαντικά, μέσα διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, μαλακτικά, διασπαρτικά, κ.α.

Τα προηγούμενα χρόνια παρασκευάζονταν απορρυπαντικά διαφόρων τύπων τα οποία όπως αποδείχτηκε στην πορεία, δημιουργούσαν προβλήματα στο περιβάλλον λόγω του ότι ήταν μη βιοαποδομήσιμα. Στην συνέχεια αντικαταστάθηκαν από απορρυπαντικά του τύπου LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate), τα οποία είναι περισσότερο βιοαποδομήσιμα λόγω διαφορετικής χημικής δομής.

Η χρήση των απορρυπαντικών σε ολόκληρο τον κόσμο αυξάνεται συνεχώς λόγω της αύξησης του πληθυσμού της γης, και λόγω της βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης. Το 1994 η ετήσια παραγωγή των LAS στις Η.Π.Α., την δυτική Ευρώπη και την Ιαπωνία έφτανε τους 840×10^3 τόνους και επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η παραγωγή των LAS αντιπροσωπεύει το 40% της συνολικής παραγωγής τασενεργών [1]. Αυτή η αύξηση της χρήσης τους οδήγησε σε προβλήματα διάθεσης τους, γιατί η ικανότητα του οικοσυστήματος να απομακρύνει και να καταστρέφει απόβλητα όπως οι τασενεργές ουσίες εξαρτάται από την βιοαποδομησιμότητα τους.

Μετά την χρήση, τα LAS εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών κυρίως όμως με απελευθέρωση των επεξεργασμένων αποβλήτων από τις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων στη θάλασσα ή σε ποτάμια και εισαγωγή στο έδαφος με χρήση της ιλύος ως λίπασμα σε καλλιεργήσιμες περιοχές.

Γενικά η απομάκρυνση των LAS από τα απόβλητα γίνεται με συμβατικές βιολογικές επεξεργασίες ενώ οι συγκεντρώσεις τους σ' αυτά εξαρτώνται από την χρήση τους σε βιομηχανικές διεργασίες και οικιακές δραστηριότητες. Η μέση συγκέντρωση των LAS στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων όταν καταλήγουν σ' αυτές οικιακά απόβλητα είναι 1-10 mg/L [2,3], η οποία όμως αυξάνεται σημαντικά όταν επεξεργάζονται και βιομηχανικά απόβλητα διαφόρων διεργασιών έκπλυσης [4].

Η βιοαποδόμηση των LAS κάτω από αερόβιες συνθήκες αποτελεί το αντικείμενο πολλών ερευνών και έχουν βρεθεί πολύ υψηλά επίπεδα βιοαποδόμησης (97-99%) σε μερικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων που χρησιμοποιούν αερόβιες συνθήκες

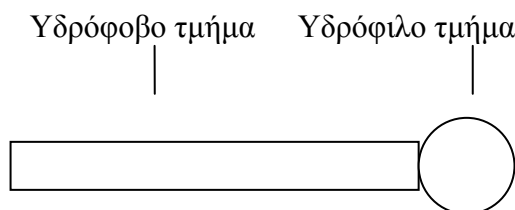
[1]. Παρόλα αυτά, σε συγκεντρώσεις LAS μεταξύ 20-50 mg/L η βιοαποδόμηση περιορίζεται και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί ακόμα και να ανασταλεί [5,6].

Όπως γίνεται φανερό από τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη λιγότερων συμβατικών τεχνικών που να ενισχύουν τις βιολογικές διεργασίες. Συμβατικά οξειδωτικά όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερμαγγανικό κάλιο, έχουν πολύ μικρή επίδραση στην απομάκρυνση των LAS, ενώ η χρήση χλωρίου αποφεύγεται λόγω παραγωγής χλωροφορμίου που αποτελεί γνωστό καρκινογόνο. Από την άλλη μεριά, θεωρούνται κατάλληλες, μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων εξελιγμένης οξείδωσης και θερμικής οξείδωσης όπως οζονισμός (ozonation) [4,7], φωτολυτική κατάλυση με TiO_2 (TiO_2 photocatalytic treatment) [8], οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton (Fenton's oxidation) [9], υγρή οξείδωση (wet air oxidation) [6,10,11] και ηλεκτροχημικές τεχνικές (electrochemical treatment) [12].

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. ΤΑΣΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

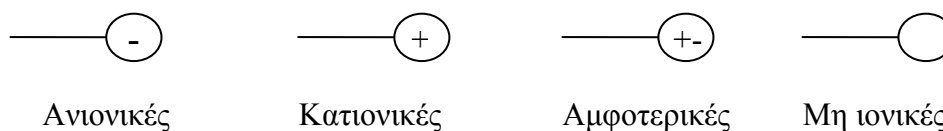
Οι τασενεργές είναι οργανικές ουσίες όπως τα λιπαρά οξέα, που έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες λόγω της χημικής τους δομής και είναι διαλυτές τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται **επιφανειοδραστικές ή τασενεργές ουσίες** (surfactants, surface active agents). Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα ή περισσότερα υδρόφοβα τμήματα που είναι μία ή περισσότερες μακριές αλειφατικές αλυσίδες και από ένα ή περισσότερα υδρόφιλα τμήματα που είναι ομάδες όπως SO_3^- , COO^- , OH^- , N^+ , NHCO , $-\text{O}-$, κ.α. Λόγω του διττού αυτού χαρακτήρα δηλαδή της ύπαρξης και υδρόφιλου και υδρόφοβου κέντρου ονομάζονται και αμφιφιλικά μόρια [13,14,15,16].



Σχήμα 1: Δομή τασενεργού μορίου

Το υδρογονανθρακικό μέρος του μορίου ευνοεί τη διάλυση στην οργανική φάση ενώ η πολική ομάδα ευνοεί τη διάλυση στο νερό και όταν τοποθετούνται τα μόρια αυτά στη διεπιφάνεια αέρα-νερού και νερού-ελαίου προσανατολίζονται τοποθετώντας την υδρόφιλη ομάδα – κεφαλή στην υδατική φάση και την λιπόφιλη υδρογονανθρακική αλυσίδα στην αέρια ή ελαιώδη φάση. Έτσι μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Η τάση αυτή των τασενεργών μορίων να διευθετούνται στην διεπιφάνεια ευνοεί τη διαστολή της με αποτέλεσμα όταν είναι διαλυμένες στο νερό, ακόμη και σε ελάχιστη συγκέντρωση, να ελαττώνουν σημαντικά την επιφανειακή τάση του διαλύματος [13,14,15,16].

Οι τασενεργές ουσίες ανάλογα με το αν έχουν ή όχι ιόντα και τι είδους, θετικά ή αρνητικά, διακρίνονται σε κατιονικές, ανιονικές, αμφοτερικές και μη ιονικές.

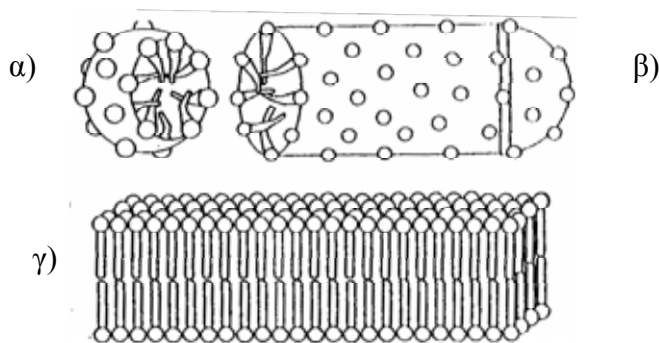


Σχήμα 2: Κατηγορίες τασενεργών ουσιών [13].

Συχνά οι τασενεργές ουσίες ανάλογα με την τεχνολογική τους εφαρμογή αναφέρονται ως απορρυπαντικά, μέσα διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, μαλακτικά, διασπαρτικά, κ.α. [13].

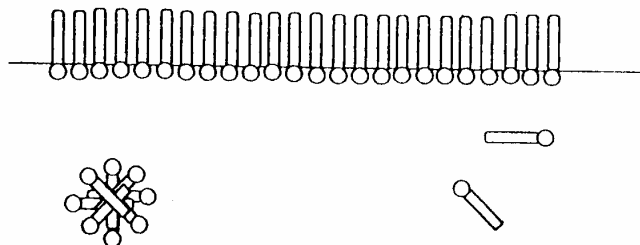
1.1. Σχηματισμός μικκυλίων – Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίων (CMC)

Τα διαλύματα των τασενεργών ουσιών εμφανίζουν ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες που οφείλονται στις αντιτιθέμενες τάσεις του υδρόφιλου και του υδρόφοβου μέρους του μορίου τους. Το υδρόφοβο τείνει να απομακρυνθεί από το διάλυμα ενώ το υδρόφιλο τείνει να κρατήσει το τασενεργό μόριο στο διάλυμα. Σε υδατικά διαλύματα τασενεργών από κάποια συγκεκριμένη συγκέντρωση και πάνω παρατηρούνται απότομες αλλαγές σε διάφορες φυσικές ιδιότητες. Η ανώμαλη αυτή συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με την δημιουργία οργανωμένων συσσωματωμάτων γνωστών ως **μικκυλίων** των τασενεργών ουσιών στα οποία τα υδρόφοβα τμήματα προσανατολίζονται προς το εσωτερικό του μικκυλίου, αφήνοντας τις υδρόφιλες ομάδες σε επαφή με το νερό [15,16].



Σχήμα 3: Τύποι δομών μικκυλίων: α) σφαιρική β) ραβδοειδής ή κυλινδρική γ) φυλλοειδής [17].

Η συγκέντρωση πάνω από την οποία σχηματίζονται τα μικκύλια ονομάζεται **κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων** (critical micelle concentration **CMC**).



Σχήμα 4: Μικκύλια σε διάλυμα [17].

Η μικκυλιοποίηση είναι ένας δεύτερος μηχανισμός μείωσης της διεπιφανειακής ενέργειας του διαλύματος της τασενεργής ουσίας. Η προσρόφηση στις διάφορες διεπιφάνειες είναι ο πρώτιστος μηχανισμός ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, επειδή τα μόρια λόγω της παρουσίας των υδρόφιλων και των υδρόφοβων ομάδων έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες (σχήμα 5 α,β) σχηματίζοντας μονομοριακές στιβάδες.

Συγκέντρωση	Νερό / υδρόφοβη	Νερό / υδρόφιλη
α και β πολύ αραιά		
γ αραιά		
δ μονοστοιβάδα στη CMC		
ε πάνω από την CMC		

Σχήμα 5: Προσρόφηση και συγκέντρωση [17].

Στο σχήμα 5 φαίνεται το αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης της τασενεργούς ουσίας στο διάλυμα. Σε αραιά διαλύματα (α και β) τα μόρια ξαπλώνουν πάνω στην επιφάνεια. Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται (γ) ο αριθμός των μορίων στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι το σημείο που δεν υπάρχει άλλος ελεύθερος χώρος σχηματίζοντας μια μονομοριακή στιβάδα (δ). Η CMC λοιπόν είναι η συγκέντρωση στην οποία η προσροφημένη μονομοριακή στιβάδα στην επιφάνεια έχει κορεστεί και οι δραστικές επιφανειακές ιδιότητες παρουσιάζουν ελάχιστο. Όταν όμως όλες οι διαθέσιμες διεπιφάνειες έχουν κορεστεί τότε το σύστημα συνεχίζει να ελαχιστοποιεί την ενέργεια του επιλέγοντας άλλους μηχανισμούς όπως μικκυλιοποίηση και σχηματισμό φυλλιδίων και κυστιδίων (ϵ) [17].

1.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη CMC

Στον σχηματισμό των μικκυλίων αντιτίθεται η θερμική κίνηση των μορίων. Επιπλέον στην περίπτωση των ιονικών τασενεργών αντιτίθενται και οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ιονικών ομάδων στην επιφάνεια του μικκυλίου. Έτσι η επίδραση διαφόρων παραγόντων στη CMC είναι:

1. Το μέγεθος της υδρόφιλης ομάδας: όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της πολικής ομάδας τόσο μεγαλύτερη θα είναι η άπωση μεταξύ των ομάδων αυτών λόγω ομώνυμων φορτίων και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη θα είναι η CMC. Έτσι ένα μόριο με μια ισχυρά πολική ομάδα θα έχει υψηλότερη CMC από ένα άλλο με μια λιγότερο πολική.
2. Το μήκος της υδρογονανθρακικής υδρόφοβης αλυσίδας: όσο αυξάνεται το μήκος τόσο μειώνεται η CMC. Σε υδατικά διαλύματα η CMC των ιονικών τασενεργών ουσιών περίπου υποδιπλασιάζεται με την προσθήκη κάθε μεθυλενομάδας $-\text{CH}_2-$.
3. Η θερμοκρασία: η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της CMC μιας και η μικκυλιοποίηση είναι εξώθερμη διεργασία.
4. Το pH: αν η πυκνότητα φορτίου αυξηθεί τότε αυξάνεται και η άπωση μεταξύ των πολικών ομάδων των τασενεργών μορίων που οφείλεται στα ομώνυμα φορτία τους και κατά συνέπεια αυξάνεται και η CMC. Έτσι σε διαλύματα ασθενών οξέων όπως είναι οι σάπωνες οι οποίοι είναι άλατα των λιπαρών οξέων

με νάτριο ή κάλιο δηλαδή είναι ανιονικές τασενεργές ενώσεις, με αύξηση του pH αυξάνεται η διάσταση συνεπώς αυξάνεται και η CMC.

5. Προσθήκη ηλεκτρολυτών σε ιονικά τασενεργά: η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια του μικκυλίου ελαττώνεται με την παρεμποδιστική δράση των προστιθέμενων ιόντων και άρα μειώνεται και η CMC. Δηλαδή ο ηλεκτρολύτης μειώνει την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων και άρα αυξάνεται η τάση να σχηματιστούν μικκύλια.

Η επίδραση της προσθήκης ηλεκτρολύτη μπορεί να εκφραστεί ποσοτικά με τη σχέση

$$\log \text{CMC} = -\alpha \log C_i + b$$

όπου α και b σταθερές για συγκεκριμένη ιονική υδρόφιλη ομάδα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, και C_i η ολική συγκέντρωση του μονοσθενούς ιόντος του ηλεκτρολύτη σε moles/L.

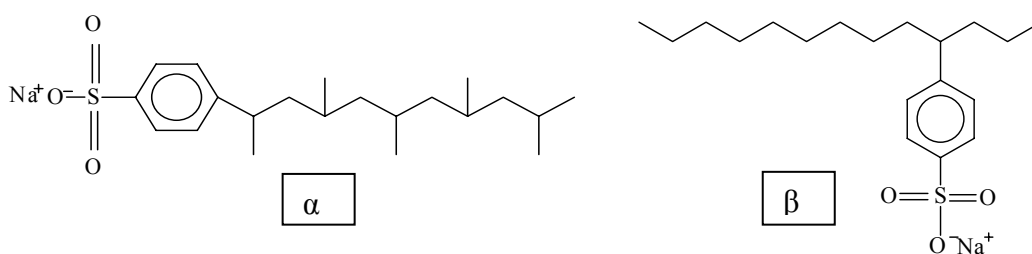
6. Το σθένος του ιόντος του ηλεκτρολύτη που προστίθεται σε ιονικά τασενεργά (counterions): η CMC μειώνεται όσο αυξάνεται το σθένος του ιόντος του ηλεκτρολύτη γιατί όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των πολικών ομάδων μειώνεται και κατ' επέκταση μειώνεται και η CMC. Για παράδειγμα τα σουλφονικά άλατα του ασβεστίου έχουν μικρότερη CMC από τα αντίστοιχα άλατα νατρίου [15].

2. ΤΑΣΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ύπαρξη των σαπώνων είναι γνωστή τουλάχιστον από το 600 π.Χ., όταν οι Φοίνικες παρασκεύαζαν ένα πηχτό υλικό βράζοντας λίπος αιγοπροβάτων με υπολείμματα στάχτης ξύλου. Οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες του σαπουνιού όμως, δεν έγιναν ευρύτερα γνωστές και η χρήση του γενικεύθηκε μόνο τον 18^ο αιώνα. Από χημική άποψη, το σαπούνι, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα μίγμα από άλατα καλίου ή νατρίου λιπαρών οξέων με μακριές ανθρακικές αλυσίδες, που σχηματίζονται κατά την αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) ζωικών λιπών ή φυτικών ελαίων. Μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, ως πηγή αλκαλίων χρησίμευε η στάχτη των ξύλων, έως ότου το NaOH άρχισε να καθίσταται εμπορικά διαθέσιμο [14].

Το σαπούνι διευκολύνει βέβαια σημαντικά τη ζωή, αλλά έχει και ορισμένα μειονεκτήματα. Σε σκληρό νερό, το οποίο περιέχει μεταλλικά ιόντα, τα ευδιάλυτα καρβοξυλικά άλατα του νατρίου μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα του μαγνησίου και του ασβεστίου, σχηματίζοντας γλοιώδη υπολείμματα στα τοιχώματα των ειδών υγιεινής μετά από κάθε πλύσιμο, και προκαλώντας γκρίζους λεκέδες στα λευκά ρούχα. Οι χημικοί παρέκαμψαν αυτά τα προβλήματα, με την κατασκευή μιας κατηγορίας συνθετικών αλκυλοβενζολοσουλφονικών οξέων με επιμήκεις ανθρακικές αλυσίδες. Η αρχή δράσης των συνθετικών απορρυπαντικών είναι η ίδια με εκείνη των σαπουνιών, ωστόσο, σε αντίθεση με τα σαπούνια, τα σουλφονικά απορρυπαντικά δε σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα μεταλλικά ιόντα του σκληρού νερού και δεν αφήνουν ανεπιθύμητα υπολείμματα στα είδη υγιεινής [13,14].

Μέχρι το 1960 τα ανιονικά απορρυπαντικά ήταν του τύπου ABS (Alkyl Benzene Sulfonate), τα οποία όμως προκάλεσαν σοβαρά προβλήματα στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω της χαμηλής βιοαποικοδομητικής ικανότητας τους, γιατί παρεμπόδιζαν τη βιολογική δραστηριότητα και προκαλούσαν υπερβολικό αφρισμό των νερών, δημιουργώντας σοβαρό αισθητικό πρόβλημα [13].

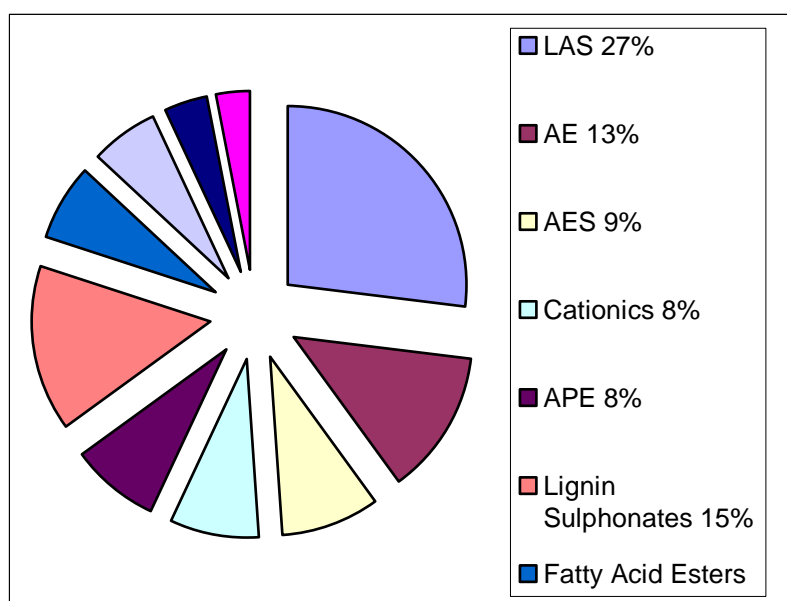


Σχήμα 6: Ευρέως χρησιμοποιούμενα ανιονικά τασενεργά α) ABS, β) LAS.

Τα προβλήματα αυτά περιορίστηκαν με αλλαγή της χημικής δομής των απορρυπαντικών με σκοπό να γίνουν περισσότερο βιοαποδομήσιμα, παρασκευάζοντας απορρυπαντικά του τύπου LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate), στα οποία ο βενζολικός δακτύλιος μπορεί να προσκολληθεί σε οποιοδήποτε σημείο της αλκυλοαλυσίδας, εκτός από τα άκρα. Τα LAS είναι περισσότερο βιοαποδομήσιμα από τα ABS λόγω του ότι η αλκυλομάδα τους δεν είναι διακλαδισμένη και δεν περιέχει τριτοταγή άνθρακα που είναι επιζήμιος για την βιοαποδόμηση, όπως θα εξηγηθεί στην συνέχεια

[1]. Η παγκόσμια παραγωγή των LAS ανέρχεται σε 2×10^6 τόνους το χρόνο και καταλαμβάνει το 30-40% περίπου της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής τασενεργών ουσιών. Σε ορισμένες ανεπτυγμένες χώρες ο ρυθμός κατανάλωσης φτάνει και μέχρι τα 5.5 g ανά άτομο την ημέρα [1].

Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η παραγωγή διαφόρων τασενεργών ουσιών στις Η.Π.Α., την Ιαπωνία και την δυτική Ευρώπη το 1982, όπου και φαίνεται η μεγαλύτερη παραγωγή των LAS έναντι των υπόλοιπων τασενεργών ουσιών [1].



Σχήμα 7: Παραγωγή διαφόρων τασενεργών που χρησιμοποιήθηκαν στις Η.Π.Α., την Ιαπωνία και την δυτική Ευρώπη το 1982 [1].

3. ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΑΣΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Η χρήση των απορρυπαντικών σε ολόκληρο τον κόσμο αυξάνεται συνεχώς λόγω της αύξησης του πληθυσμού της γης, και γενικά της βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης. Όμως η αύξηση της χρήσης τους οδήγησε σε προβλήματα διάθεσης τους, γιατί η ικανότητα του οικοσυστήματος να απομακρύνει και να καταστρέφει απόβλητα όπως οι τασενεργές ουσίες εξαρτάται από την βιοαποδομησιμότητα τους.

Η βιοαποδόμηση μπορεί να οριστεί ως η απομάκρυνση ή η καταστροφή των χημικών ενώσεων με βιολογικές διεργασίες ζώντων οργανισμών. Διακρίνονται δύο

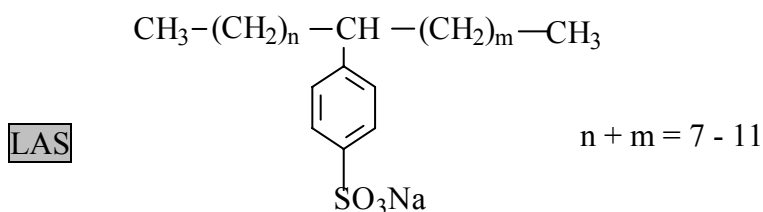
βαθμίδες βιοαποδόμησης για τις τασενεργές ενώσεις: α) αρχική ή πρωταρχική αποδόμηση, η οποία γίνεται όταν το μόριο οξειδωθεί, αν δηλαδή μεταβληθεί με τη δράση των βακτηρίων έτσι ώστε οι χαρακτηριστικές του επιφανειοδραστικές ιδιότητες να μην είναι ορατές, και β) τελική αποδόμηση, η οποία είναι η πλήρης μεταβολή του μορίου του τασενεργού, σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα άλατα και προϊόντα μεταβολισμού των βακτηρίων. Στην πρωταρχική αποδόμηση τον κυριότερο ρόλο παίζει η χημική δομή του τασενεργού μορίου [1].

Η σχέση μεταξύ της βιοαποδόμησης των τασενεργών μορίων και της χημικής τους δομής μπορεί να αποδοθεί από τους ακόλουθους γενικούς κανόνες, οι οποίοι καλύπτουν τους περισσότερους τύπους τασενεργών ενώσεων:

1. Η χημική δομή της υδρόφοβης ομάδας είναι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει την βιοαποδόμηση. Υψηλός βαθμός διακλάδωσης της αλκυλο-αλυσίδας, αναστέλλει την βιοαποδόμηση.
2. Η φύση της υδρόφιλης ομάδας έχει ελάχιστη επίδραση στην βιοαποδόμηση.
3. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ της υδρόφιλης και του τέλους της υδρόφοβης ομάδας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πρωταρχική αποδόμηση.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι λόγοι που καθιστούν τα LAS βιοαποδομήσιμα οφείλονται στην δομή τους [13]:

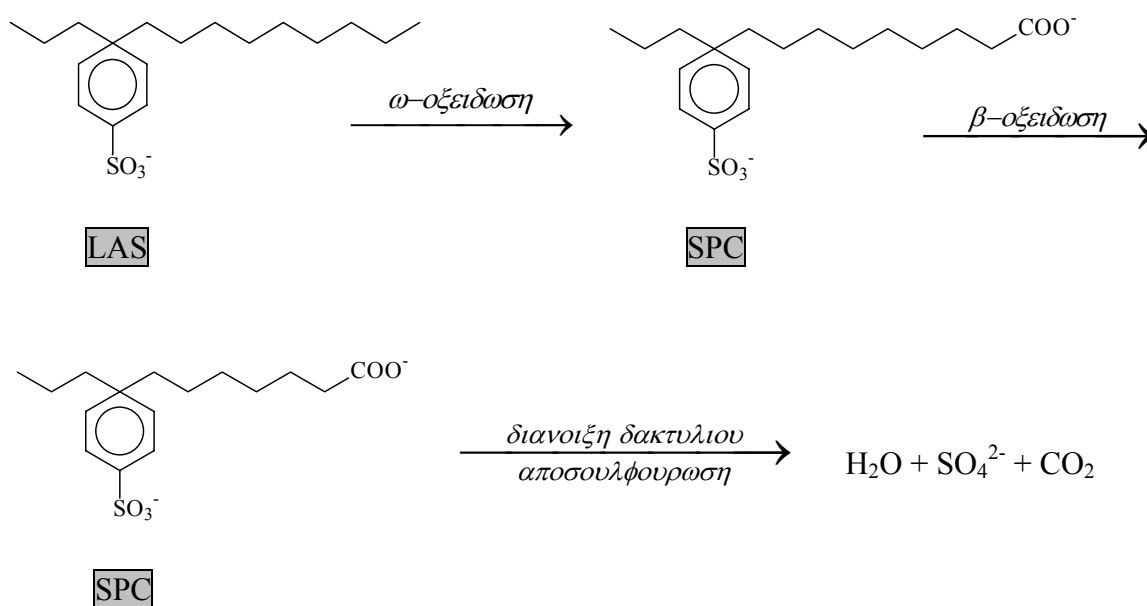
- Ο βενζολικός δακτύλιος είναι προσκολλημένος σε οποιοδήποτε σημείο της αλκυλο-αλυσίδας εκτός από τα άκρα.
- Η αλκυλομάδα δεν είναι διακλαδισμένη και δεν περιέχει τριτοταγή άνθρακα ο οποίος και αποτελεί εμπόδιο στην βιοαποδομησιμότητα, όπως θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.



Σ' αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η τοξικότητα των LAS αυξάνει με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας και όσο η θέση που είναι συνδεδεμένος ο αρωματικός δακτύλιος, πλησιάζει τα ακραία άτομα άνθρακα.

3.1. Μηχανισμός βιοαποδόμησης των LAS

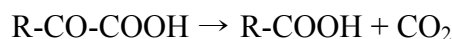
Ο μηχανισμός της βιοαποδόμησης των LAS περιλαμβάνει την διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας, την απομάκρυνση της σουλφονικής ομάδας και την διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου (Σχήμα 8). Αναλυτικότερα, λαμβάνουν χώρα τα εξής στάδια:



Σχήμα 8: Ο μηχανισμός της βιοαποδόμησης των LAS [18].

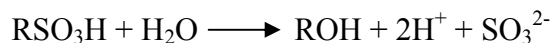
- i. Διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας με οξείδωση της τελικής μεθυλικής ομάδας (ω -οξείδωση) μετατρέποντας την αρχικά σε αλκοολική, στην συνέχεια σε αλδεϋδική, και τέλος σε καρβοξυλική σχηματίζοντας σουλφοφαινυλο-καρβοξυλικά οξέα (SPCs). Η οξείδωση καταλύεται από τα ένζυμα οξειδοοξειδοκτάση του μεθυλίου και δύο αφυδρογονάσες (Σχήμα 9) [1,19]. Το καρβοξυλικό οξύ (SPC) που δημιουργήθηκε παραπάνω, οξειδώνεται περαιτέρω με τον μηχανισμό της β -οξείδωσης και το θραύσμα των δύο ανθράκων μπαίνει στον κύκλο του τρικαρβοξυλικού οξέος ως ακετυλοCo-A, παράγοντας δύο επιπλέον SPCs (Σχήμα 9) [1,19]. Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται τα προβλήματα με τις διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες. Μία πλευρική μεθυλική ομάδα ή μία πλευρική gem-διμεθυλική

αλυσίδα (δηλαδή α,α-διμεθυλική) δεν μπορεί να υποστεί β-οξείδωση από μικροοργανισμούς αποσπώντας δύο άτομα άνθρακα κάθε φορά, αλλά διασπάται με απομάκρυνση ενός μόνο ατόμου άνθρακα κάθε φορά (**α-οξείδωση**). Κατά την α-οξείδωση τα SPCs οξειδώνονται προς κετοξέα (R-CO-COOH) που παραμένουν συνδεδεμένα με το ένζυμο και ακολούθως αποκαρβοξυλιώνονται αποβάλλοντας CO₂ [19].

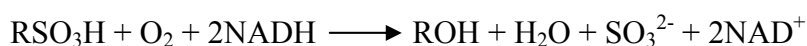


- ii. Το δεύτερο στάδιο της αποδόμησης των LAS αποτελεί η απομάκρυνση της σουλφονικής ομάδας (αποσουλφούρωση), παρόλο που υπάρχει ακόμα αμφιβολία για την σειρά με την οποία πραγματοποιούνται τα στάδια της αποσουλφούρωσης και της διάνοιξης του δακτυλίου. Πολλοί ερευνητές έχουν αντίθετη άποψη για την αλληλουχία των σταδίων. Έχουν προταθεί τρεις πιθανοί μηχανισμοί για την αποσουλφούρωση σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [1] :

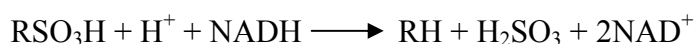
1. Υδρολυτική αποσουλφούρωση



2. Κατάλυση οξειδοοξειδοκτάσης σε όξινες συνθήκες



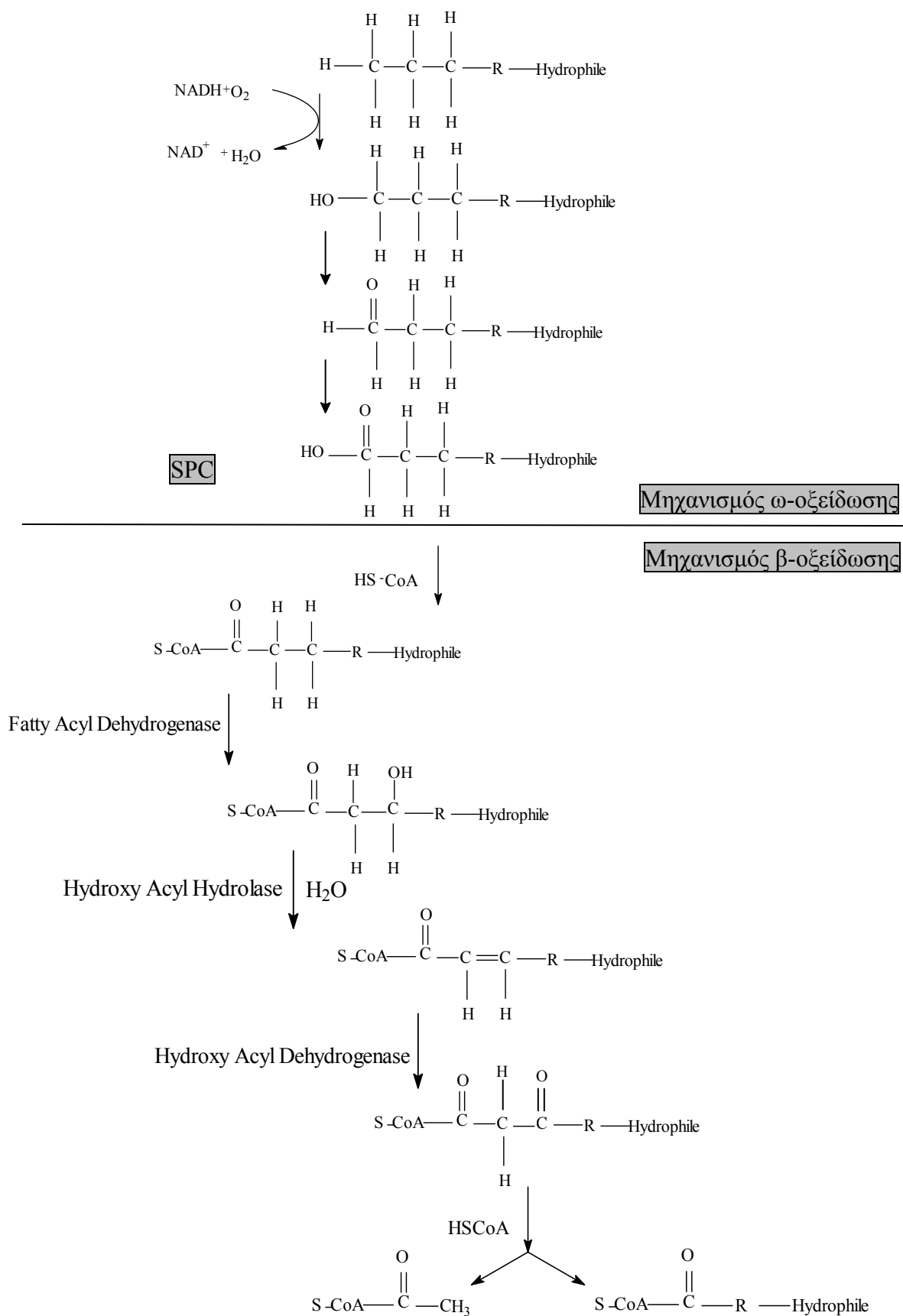
3. Αναγωγική αποσουλφούρωση



Οι δύο τελευταίοι μηχανισμοί καταλύονται από το ένζυμο οξειδοοξειδοκτάση, της οποίας συνένζυμο είναι το νικοτιναμιδο-αδενοδινουκλεοτίδιο (NADH) που είναι νουκλεοτίδιο του νικοταμιδίου [19].

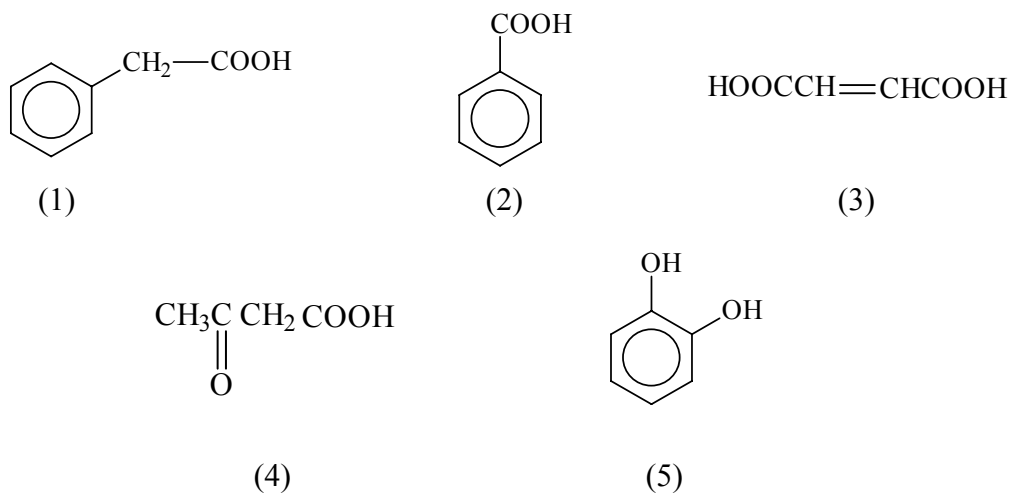
Οποιοσδήποτε μηχανισμός και αν λάβει χώρα, το προϊόν θα είναι θειώδες άλας, το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται στο περιβάλλον σε θειικό.

- iii. Διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου με οξείδωση του δίνοντας δικαρβοξυλικά οξέα.

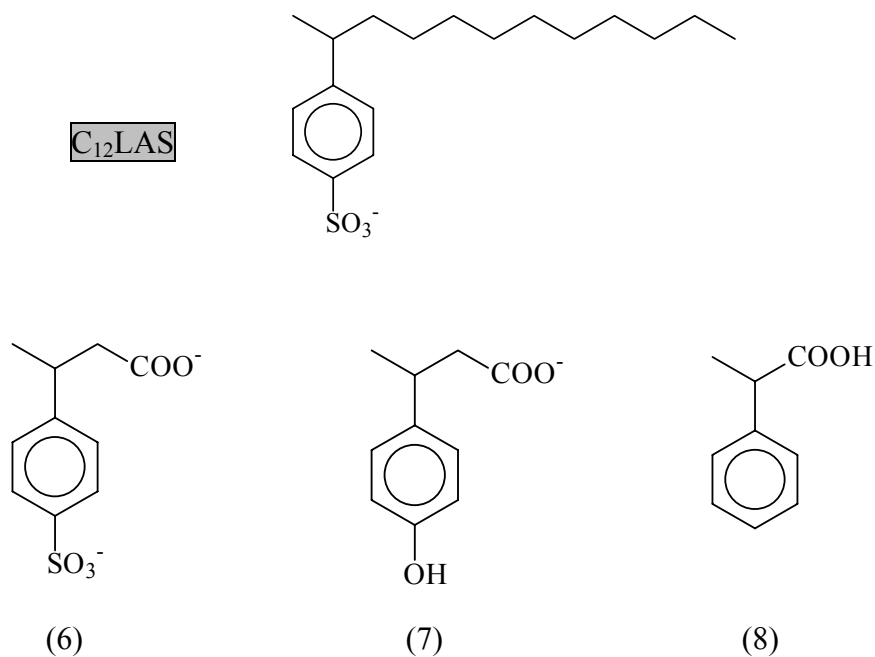


Σχήμα 9: Οι μηχανισμοί της ω-και β-οξείδωσης κατά την βιοαποδόμηση των LAS [1].

Μετά την απομάκρυνση της αλκυλικής και της σουλφονικής ομάδας το LAS μετατρέπεται είτε σε φαινυλοξικό οξύ (1) είτε σε βενζοϊκό οξύ (2). Μικροβιακή οξείδωση του φαινυλοξικού οξέος δίνει φουμαρικό (3) και ακετοξικό οξύ (4) και το βενζόλιο οξειδώνεται σε κατεχόλη (5) [1].



Στα προϊόντα της βιοαποδόμησης των LAS εκτός από τα τελικά περιλαμβάνονται και ενδιάμεσα προϊόντα λόγω μερικής αερόβιας αποδόμησης. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται διάφορα προϊόντα μεταβολισμού όπως σουλφοφαινυλοκαρβοξυλικά οξέα (SPCs) με διάφορα μήκη ανθρακικής αλυσίδας (π.χ. 6), π-υδροξυφαινυλοκαρβοξυλικά οξέα (π.χ. 7) και φαινυλοκαρβοξυλικά οξέα (π.χ. 8).



3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποδόμηση των LAS

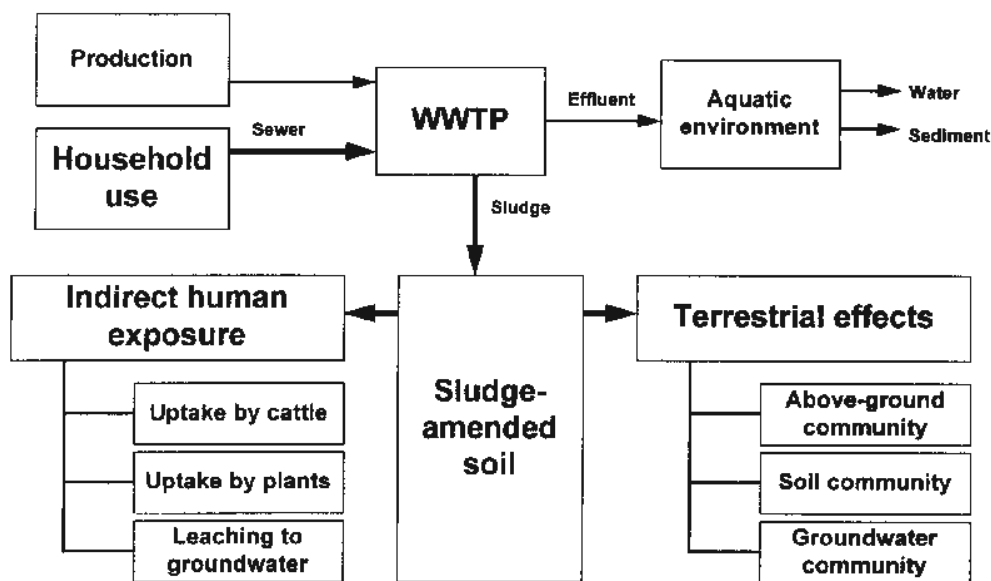
Είναι γνωστό ότι τα LAS αποικοδομούνται γρήγορα και σε μεγάλα ποσοστά έως και 97-99% σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ αντίθετα αποικοδομούνται αργά ή καθόλου σε αναερόβιες συνθήκες. Η οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας στην ακραία μεθυλική ομάδα (ω-οξείδωση) απαιτεί την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Επιπλέον μετά την διάσπαση της αλυσίδας (β-οξείδωση), ακολουθεί οξείδωση του αρωματικού δακτυλίου δίνοντας σουλφονικά δικαρβοξυλικά οξέα και τέλος λαμβάνει χώρα η αποσουλφούρωση των προϊόντων της διάνοιξης του δακτυλίου (τα δύο τελευταία στάδια μπορεί να γίνονται και αντίστροφα). Από τον μηχανισμό λοιπόν της αποδόμησης, γίνεται φανερό η απαίτηση σε μοριακό οξυγόνο για την ω-οξείδωση της ανθρακικής αλυσίδας και την διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου. Κατά συνέπεια η αποδόμηση σε αναερόβιες συνθήκες μέσω αυτών των μηχανισμών είναι αδύνατη [1,20].

Η βιοαποδόμηση των LAS επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες [1]:

- Την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Ο ρυθμός της αποδόμησης αυξάνεται με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και τα ομόλογα με μακριές αλυσίδες αποικοδομούνται πλήρως.
- Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Τα ομόλογα με τις μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες έχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά αποδόμησης.
- Την συμπλοκοποίηση με κατιονικές τασενεργές ουσίες. Η συμπλοκοποίηση των LAS με κατιονικές τασενεργές ουσίες οδηγεί στην απορρόφηση των συμπλόκων στα ιζήματα των ποταμών με συνέπεια να μην είναι δυνατή η αποδόμηση τους.
- Το σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων του Ca^{2+} και του Mg^{2+} (σκληρότητα νερού), με αποτέλεσμα και σε αυτή την περίπτωση να μην είναι εύκολη η αποδόμηση τους.
- Την παρουσία και άλλων οργανικών ενώσεων που μπορεί να δρουν είτε ανταγωνιστικά ή ανασταλτικά στην βιοαποδόμηση είτε και συνεργιστικά.
- Η επίδραση των LAS στο pH κατά την αερόβια αποδόμηση. Κατά την αποδόμηση τους ως γνωστών παράγονται οξέα με συνέπεια να μειώνεται το pH.

4. ΤΥΧΗ ΤΩΝ LAS ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι τασενεργές ουσίες παρασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, χρησιμοποιούνται και αφού το μεγαλύτερο μέρος από αυτές περάσει από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων (waste water treatment plants, WWTP), μέρος αυτών ή τα υπολείμματα τους απελευθερώνονται στο περιβάλλον (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Τύχη των LAS στο περιβάλλον [21].

Έχει μελετηθεί εκτενώς η αερόβια βιοαποδόμηση, η τύχη και οι επιπτώσεις των LAS, όπως επίσης και τα προϊόντα αποδόμησης τους. Έχει αποδειχθεί ότι η απομάκρυνση των LAS από απόβλητα, είναι περιορισμένη με συμβατικές βιολογικές διεργασίες, γιατί παρόλο που η επί της εκατό απομάκρυνση των LAS σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων είναι συνήθως πάνω από 95% με ενεργό ιλύς και 75% με βιολογικά φίλτρα, έχουν εντοπιστεί αρκετές δυσκολίες στην επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις LAS:

- i. Παρουσιάζεται αφρισμός, ο οποίος επιδρά αρνητικά στην μεταφορά του οξυγόνου στην δεξαμενή και κατά συνέπεια επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της ιλύος.

- ii. Για συγκεντρώσεις LAS πάνω από 20 mg l^{-1} , η ρυθμιστική ικανότητα των αποβλήτων μειώνεται με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η εξουδετέρωση τους.
- iii. Απαιτείται περισσότερος χρόνος για την επίτευξη ολοκληρωτικής απομάκρυνσης.

Συνεπώς απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις LAS είναι απαραίτητο να υποβάλλονται σε λιγότερο συμβατικές τεχνικές, όπως φυσικοχημικές διεργασίες ή οξειδώσεις για την ενίσχυση των βιολογικών διαδικασιών [4].

Το χερσαίο περιβάλλον (έδαφος και υπόγεια νερά) έχει μελετηθεί σε μικρότερη έκταση και κατά συνέπεια η προσοχή μας πρέπει να στραφεί στις επιπτώσεις των τασενεργών στους οργανισμούς που αναπτύσσονται στο έδαφος, στην ανάπτυξη των φυτών και πιθανόν την συσσώρευση τους σ' αυτά (ιδιαίτερα σε καλλιέργειες) και βέβαια την πιθανή είσοδο στα υπόγεια νερά όπου αποτελούν βασική πηγή του πόσιμου νερού.

Οι οδοί εισόδου των LAS στο περιβάλλον είναι:

- Απευθείας απελευθέρωση σε επιφανειακά νερά.
- Απελευθέρωση των επεξεργασμένων αποβλήτων από τις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων στη θάλασσα ή σε επιφανειακά νερά.
- Εισαγωγή στο έδαφος με χρήση ιλύος σε καλλιεργήσιμες περιοχές ως λίπασμα.
- Απευθείας εισαγωγή στο έδαφος λόγω του ότι χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές και μέσα διασποράς στα λιπάσματα και στα φυτοφάρμακα.
- Χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση μολυσμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα, PAH κ.λ.π.

5. ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, έχει οδηγήσει στη χρήση περίπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Δεδομένου ότι οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων ρυπασμένων εκροών, αρκετές τεχνικές χημικής επεξεργασίας αναπτύχθηκαν για μερική ή ολοκληρωτική καταστροφή των επικίνδυνων και τοξικών οργανικών ρύπων [22].

Από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνικές είναι οι Εξελιγμένες Τεχνικές Οξειδωσης (*Advanced Oxidation Processes*, AOP), με τις οποίες δεν έχουμε παραγωγή ιλύος ή επικίνδυνων στερεών παραπροϊόντων. Η αποδόμηση με τις τεχνικές αυτές βασίζεται στην οξειδωτική αποδόμηση με επίθεση ελευθέρων ριζών και συγκεκριμένα της ρίζας υδροξυλίου, που ως γνωστόν είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο [22].

Οι ελεύθερες ρίζες ($\cdot\text{OH}$) με τις οποίες επιτυγχάνεται αποδόμηση των ρυπαντών κατά τις Εξελιγμένες Τεχνικές Οξειδωσης, δημιουργούνται με:

1. Φωτοχημική υπεριώδη ακτινοβολία
2. Καταλυτικές διεργασίες με Fenton και photo-Fenton
3. Αποδόμηση με χρήση ακτινοβολίας-γ
4. Τεχνικές ακτινοβολίας με εκπομπή ηλεκτρονίων
5. Αποδόμηση με χρήση υπερήχων.

Η αποδόμηση με υπέρηχους μέχρι στιγμής, έχει περιορισμένη χρήση, όμως τον τελευταίο καιρό εμφανίστηκε μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των προοπτικών της ως τεχνική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ως χημεία υπερήχων ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή/και καταλύεται από την έντονη πίεση των ηχητικών κυμάτων σε ένα υγρό μέσο [22].

Τα κύματα υπερήχων δημιουργούν ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας αρκετών χιλιάδων βαθμών και πίεσης αρκετών εκατοντάδων ατμοσφαιρών, οι οποίες αναπτύσσονται τοπικά μέσα σε φυσαλίδες κατά την διάρκεια της κατάρρευσης τους, μέσα σ' ένα κρύο κατά τα άλλα υγρό [22].

Ως υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από τη μέγιστη συχνότητα στην οποία το ανθρώπινο αντί αντιδρά (π.χ. 16 kHz). Στην τεχνική των υπερήχων υπάρχουν οι εξής ζώνες συχνοτήτων, η κάθε μια με ξεχωριστό πεδίο εφαρμογής:

- Υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz)
- Μεσαίας συχνότητας ή υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων (300-1000 kHz).
- Χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος (20-100 kHz)

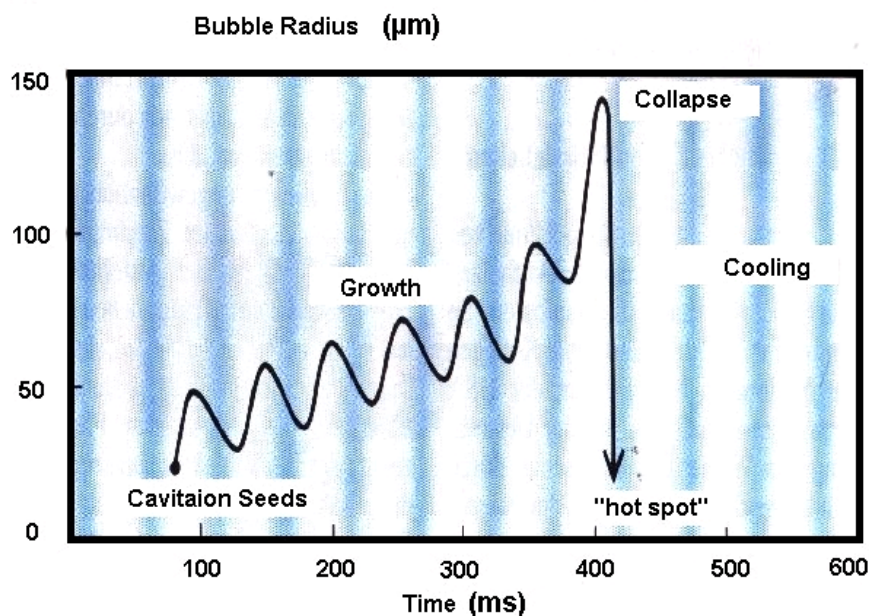
Αυτή είναι και η ζώνη μέσα στην οποία καταλύονται οι χημικές αντιδράσεις αποδόμησης, λόγω του σχηματισμού, της ανάπτυξης και της καταστροφής ακουστικών κοιλοτήτων σ' ένα υγρό, με την εφαρμογή υπερήχων [22].

Όταν ένα υγρό εκτεθεί σε ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ηχητικών δονήσεων δημιουργούν ένα είδος ακουστικής πίεσης, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το χρόνο που εφαρμόζεται το πεδίο και τη συχνότητα του, και αποτελείται από εναλλασσόμενους κύκλους συμπίκνωσης και αραιώσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο αραιώσης των κυμάτων, και τότε ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του ρευστού να ξεπεράσει την κρίσιμη μοριακή απόσταση στην οποία τα μόρια συγκρατούνται ενωμένα, το υγρό διασπάται σχηματίζοντας κοιλότητες που περιέχουν αέρια, διαλυμένα πτητικά συστατικά που έχουν διαχυθεί μέσα σ' αυτές και ατμούς του διαλύτη. Το φαινόμενο ονομάζεται **ακουστική σπηλαιώση** (*acoustic cavitation*), και αποτελείται από τρία ξεχωριστά στάδια:

1. Σχηματισμός πυρήνα (*nucleation*)
2. Ανάπτυξη φυσαλίδας- διαστολή (*bubble growth*)
3. Κατάρρευση της φυσαλίδας προς το εσωτερικό – “καταστροφική κατάρρευση” (*implosive collapse*).

Το πρώτο στάδιο είναι μια διεργασία πυρήνωσης μέσω της οποίας πυρήνες δημιουργούνται από μικροφυσαλίδες που βρίσκονται εγκλωβισμένες σε μικρορωγμές αιωρούμενων σωματιδίων που βρίσκονται μεσ' το υγρό. Στο δεύτερο στάδιο, οι φυσαλίδες αναπτύσσονται και διαστέλλονται ανάλογα με την ένταση του εφαρμοζόμενου ηχητικού κύματος όπως περιγράφεται στο σχήμα 11. Με υψηλής έντασης υπερήχους μια μικρή κοιλότητα μεγαλώνει γρήγορα, ενώ σε χαμηλότερες εντάσεις, η ανάπτυξη γίνεται με πολύ αργότερο ρυθμό. Το τρίτο στάδιο του φαινομένου συμβαίνει μόνο αν η ένταση των υπερήχων ξεπερνάει το λεγόμενο **κατώφλι ακουστικής σπηλαιώσης** (*acoustic cavitation threshold*). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι φυσαλίδες μεγαλώνουν σε τέτοιο βαθμό που δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από το ηχητικό περιβάλλον για να διατηρηθούν, με αποτέλεσμα να συμπιέζονται βίαια, οδηγούμενα στην “καταστροφική κατάρρευση” [22].

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που απελευθερώνονται είναι τόσο ακραίες που τα εγκλωβισμένα στις φυσαλίδες αέρια υφίστανται μοριακό θρυμματισμό, που είναι και το θεμελιώδες φαινόμενο στην χημεία των υπερήχων [22].



Σχήμα 11: Το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαιώσης (η δημιουργία, η ανάπτυξη και η κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαιώσης).

5.1. Θεωρίες που επιδιώκουν να εξηγήσουν το στάδιο της καταστροφικής κατάρρευσης

Προς το παρόν δεν υπάρχει ομοφωνία για την εξήγηση της κατάρρευσης των φυσαλίδων. Υπάρχουν δύο ανταγωνιστικές θεωρίες, η “hot spot” και η “electrical theory”. Από αυτές η πλέον αποδεκτή είναι η “hot spot”:

Hot spot theory: δέχεται ότι η κατάρρευση είναι τόσο γρήγορη που η συμπίεση των αερίων στο εσωτερικό των κοιλοτήτων είναι αδιαβατική. Η θερμοκρασία και η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας φτάνουν μέχρι τους 4200-5000 K και τις 200-500 atm [22,23].

Electrical theory: δέχεται ότι στην επιφάνεια της φυσαλίδας αναπτύσσεται ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της, που είναι ικανό για θραύση δεσμών [23].

Όπως προαναφέρθηκε λιγότερο δημοφιλής είναι η “electrical theory”, προτιμάται όμως για την εξήγηση του φαινομένου της φωταύγειας υπερήχων.

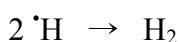
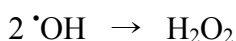
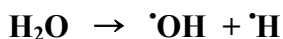
Φαινόμενο Φωταύγειας Υπερήχων - *Sonoluminescence*: Ακριβώς πριν την καταστροφική κατάρρευση των συμπιεσμένων και γεμάτων με αέρια φυσαλίδων, οι τελευταίες παράγουν ένα στιγμιαίο φως [22].

5.2. Αντιδράσεις της χημείας υπερήχων

Υπάρχουν τρεις πιθανές περιοχές στις οποίες λαμβάνουν μέρος οι χημικές αντιδράσεις σε υγρά που έχουν εκτεθεί σε ακτινοβολία υπερήχων (σχήμα 12):

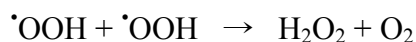
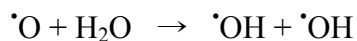
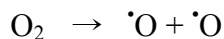
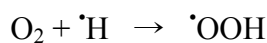
- Το εσωτερικό της φυσαλίδας, στην οποία λαμβάνει χώρα πυρόλυση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και θερμική διάσπαση του νερού σε ρίζες $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$.
- Η διεπιφάνεια αερίου/υγρού, στην οποία η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη βέβαια (850-2000 K) από το εσωτερικό της φυσαλίδας, αλλά αρκετή για να προκαλέσει θερμική διάσπαση. Επίσης οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται μέσα στην φυσαλίδα από το νερό, συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια και προκαλούν αποδόμηση μέσω ελευθέρων ριζών.
- Ο κύριος όγκος του διαλύματος, όπου συμβαίνουν αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$ που διαφεύγουν από τις δύο παραπάνω περιοχές.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



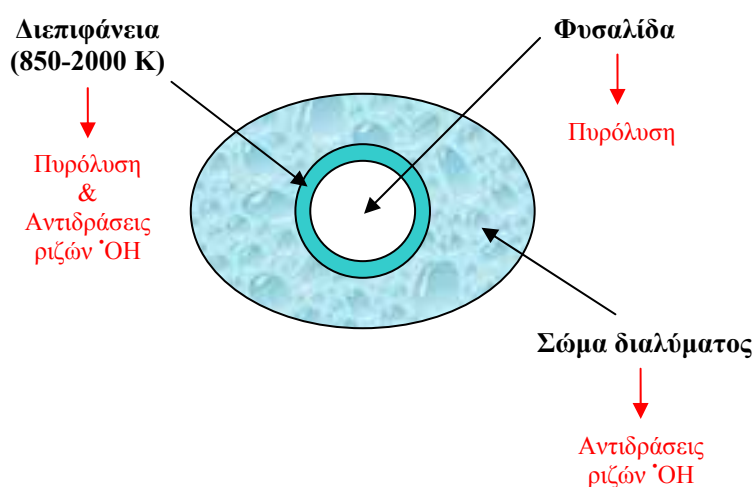
Η διάσπαση με υπερήχους (σονόλυση) του νερού δίνει ρίζες $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μέσα στη φυσαλίδα, στην αέρια δηλαδή φάση, είτε να επαναντιδράσουν μεταξύ τους στην διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος και να παράγουν H_2O_2 και H_2O . Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται

υπεροξειδικές και υδροξυλικές ρίζες στην αέρια φάση και επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια ή το σώμα του διαλύματος παράγει επιπλέον H_2O_2 .



Όσον αφορά λοιπόν την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οι οργανικοί ρύποι μπορούν να καταστραφούν είτε μέσα στη φυσαλίδα και στην διεπιφάνεια με αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροξυλίωσης, είτε στο σώμα του διαλύματος με οξειδωτική αποδόμηση από ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η έκταση της οξείδωσης σ' αυτό το στάδιο περιορίζεται από την ποσότητα των ελευθέρων ριζών $\cdot\text{OH}$ που υπάρχουν στο διάλυμα, που αυτή περιορίζεται από το χρόνο ζωής των ελευθέρων ριζών.

Γενικά πιστεύεται ότι υδρόφιλες και μη πτητικές οργανικές ενώσεις καταστρέφονται μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού ή στο κύριο σώμα του διαλύματος, ενώ υδρόφοβες και πτητικές ενώσεις διασπώνται θερμικά μέσα ή στην διεπιφάνεια των φυσαλίδων [22].



Σχήμα 12: Πιθανά σημεία αντιδράσεων.

5.3. Προσαρμογή της ζώνης συχνοτήτων των υπερήχων ανάλογα με τη φύση του ρυπαντή

■ Χαμηλής συχνότητας κύματα (20-100 kHz).

Πιστεύεται ότι γίνεται σχηματισμός «σταθερών» κοιλοτήτων μεγάλου χρόνου ζωής (10 μ s). Σε αυτού του είδους τις κοιλότητες, το στάδιο της κατάρρευσης καθυστερεί μέχρι να παρέλθει ένας αριθμός κύκλων συμπύκνωσης και αραιώσης, κατά την διάρκεια των οποίων επαρκείς όγκοι πτητικών συστατικών και ατμών του διαλύτη, εισέρχονται στην αέρια φάση. Η καθυστερημένη ανάπτυξη και η μακρά διάρκεια κατάρρευσης των γεμισμένων με αέρια φυσαλίδων επιτρέπουν την απομάκρυνση των ριζών και την επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η μεταφορά των ριζών υδροξυλίου στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι αντιδράσεις αποδόμησης λοιπόν λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό και στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων και γι' αυτό το λόγο ευννοείται η αποδόμηση των πτητικών και υδρόφοβων ενώσεων, οι οποίες εύκολα διαχέονται στο εσωτερικό της φυσαλίδας [22,23].

■ Μεσαίας συχνότητας κύματα (300-1000kHz).

Αντιθέτως σ' αυτή την περίπτωση γίνεται σχηματισμός «μη σταθερών» κοιλοτήτων πολύ μικρού χρόνου ζωής (0,4 μ s), που κατά κύριο λόγο είναι κενές ή γεμάτες με ατμό. Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που αναπτύσσονται είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των σταθερών κοιλοτήτων και μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας απελευθερώνονται στο σώμα του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αστραπιαίας και βίαιης κατάρρευσης τους. Πέρα από αυτό, οι κοιλότητες είναι τόσο μικρής διάρκειας και η καταστροφή τους είναι τόσο αστραπιαία, που ο χρόνος για αντιδράσεις απομάκρυνσης των ελευθέρων ριζών στη φυσαλίδα και την διεπιφάνεια είναι ανεπαρκής. Κατά συνέπεια οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού και στον κύριο όγκο του διαλύματος και ευννοείται η αποδόμηση των μη πτητικών και υδρόφιλων ενώσεων, λόγω της υψηλής πιθανότητας μεταφοράς των ριζών υδροξυλίου στο σώμα του διαλύματος, κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης. [22,23].

5.4. Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο σπηλαίωσης

Οι συνθήκες του περιβάλλοντος επηρεάζουν τα φαινόμενα σπηλαίωσης, άρα και τον ρυθμό της αντίδρασης αποδόμησης. Στις συνθήκες αυτές περιέχονται, η θερμοκρασία, η ατμοσφαιρική πίεση, η συχνότητα των κυμάτων και η ακουστική ισχύς. Επίσης άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά είναι η ύπαρξη και η φύση διαλυμένων αερίων, η επιλογή διαλύτη, η προετοιμασία του δείγματος και η επιλογή ρυθμιστικού διαλύματος.

α. Ύπαρξη και φύση των διαλυμένων αερίων

Τα διαλυμένα αέρια λειτουργούν μέσα στο διάλυμα ως πυρήνες για τον σχηματισμό κοιλοτήτων. Σαν αέρια λοιπόν απομακρύνονται από το μίγμα αντίδρασης μετά την κατάρρευση των φυσαλίδων με αποτέλεσμα από αυτό το σημείο και πέρα να γίνεται δυσκολότερα η έναρξη του φαινομένου σπηλαίωσης. Ένας απλός τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι ο κορεσμός του διαλύματος με ένα διαλυτό αέριο, γεγονός που επιταχύνει την έναρξη σχηματισμού κοιλοτήτων με την προσθήκη μεγάλου αριθμού πυρήνων. Η εκλογή αυτού του αερίου είναι μεγάλης σημασίας επειδή η τελική θερμοκρασία της υπό κατάρρευση φυσαλίδας συνδέεται (με εκθετική συνάρτηση) με μια παράμετρο του αερίου, που καλείται “πολυτροπικός λόγος”, και είναι ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων C_p/C_v των αερίων που περιέχονται στην φυσαλίδα. Επίσης η φύση των αερίων κορεσμού είναι σημαντική, εξαιτίας της αντίστροφης σχέσης που υπάρχει μεταξύ της θερμικής αγωγιμότητας ενός αερίου και της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μέσα στη φυσαλίδα. [22,23].

β. Θερμοκρασία της αντίδρασης

Αντίθετα με αυτό που ισχύει γενικά στις χημικές αντιδράσεις, στην περίπτωση αυτή μια αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης οδηγεί σε μείωση της αποδόμησης. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα μιας ακολουθίας γεγονότων. Αρχικά, με αύξηση της θερμοκρασίας, επέρχεται αύξηση της πίεσης ατμών του διαλύματος, οδηγώντας σε πιο εύκολο σχηματισμό των φυσαλίδων λόγω του ότι μειώνεται το κατώφλι ακουστικής σπηλαίωσης (acoustic cavitation threshold). Πρέπει να τονιστεί όμως ότι οι φυσαλίδες που δημιουργούνται περιέχουν περισσότερο ατμό. Γενικά, μεγαλύτερες αποδόσεις

παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες όταν η πλειοψηφία των περιεχομένων των φυσαλίδων είναι αέρια και όχι ατμός [23].

γ. Πίεση της αντίδρασης

Αύξηση της πίεσης στην οποία λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οδηγεί σε αύξηση της αποδόμησης λόγω μείωσης της πίεσης ατμών του μίγματος. Μειώνοντας την πίεση ατμών, αυξάνεται και η ενέργεια που παράγεται. Βέβαια στην πράξη υπάρχει ένα όριο σ' αυτό και για κάθε σύστημα υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της πίεσης [23].

δ. Συχνότητα των υπερήχων

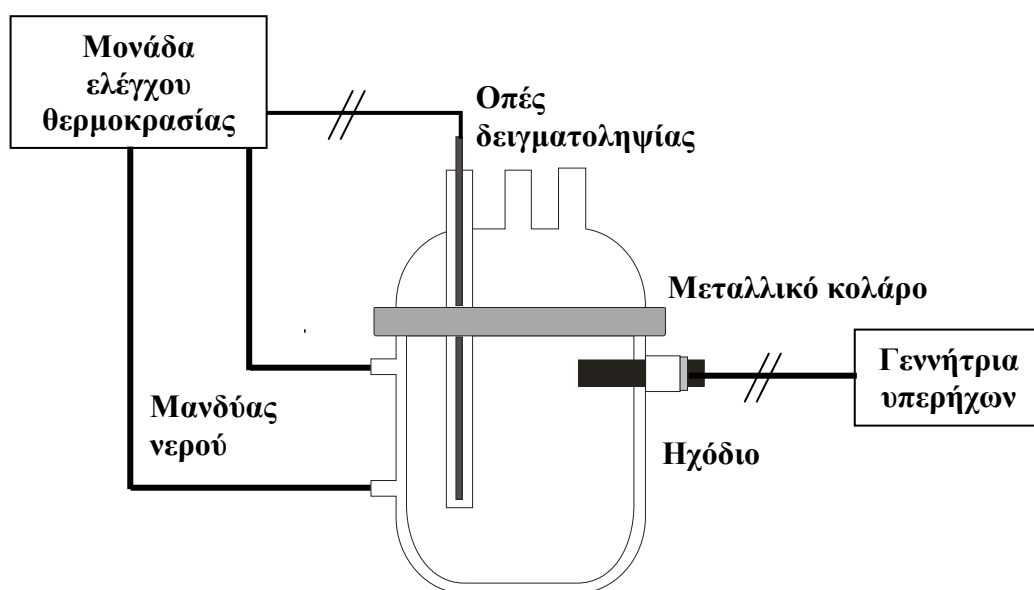
Η συχνότητα των υπερηχητικών κυμάτων επηρεάζει σημαντικά το φαινόμενο σπηλαιώσης γιατί μεταβάλλει το μέγεθος και την σταθερότητα των κοιλοτήτων. Χαμηλές συχνότητες υπερήχων παράγουν πιο βίαια φαινόμενα σπηλαιώσης, οδηγώντας σε υψηλότερες τοπικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Όμως σε υψηλές συχνότητες πιθανόν αυξάνεται ο αριθμός των ελευθέρων ριζών στο σύστημα, γιατί παρόλο που το φαινόμενο είναι λιγότερο βίαιο, δημιουργούνται περισσότερες κοιλότητες και κατά συνέπεια περισσότερες ευκαιρίες για παραγωγή ριζών. Επιπρόσθετα, η μικρότερη διάρκεια ζωής των φυσαλίδων πιθανά αυξάνει το ποσό των ελευθέρων ριζών που διαφεύγουν στον κύριο όγκο του διαλύματος, οπού και αντιδρούν. Άρα η επιλογή της βέλτιστης συχνότητας εξαρτάται από το συγκεκριμένο σύστημα [23,24].

ε. Ακουστική ισχύς

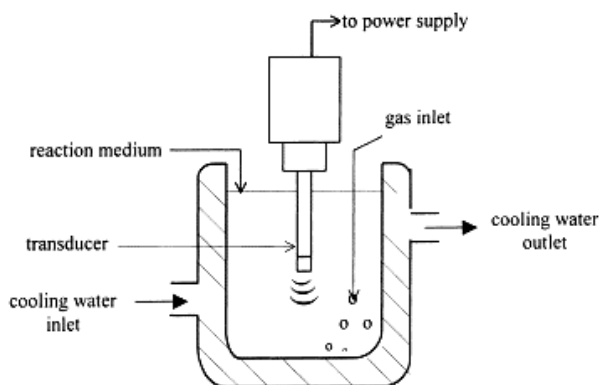
Έχει βρεθεί πειραματικά ότι όσο η ισχύς που επιβάλλεται στο μίγμα αντίδρασης αυξάνεται, ο ρυθμός της αντίδρασης αρχικά αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται και βέβαια εξαρτάται από την συχνότητα των υπερήχων [23].

5.5. Πειραματικές διατάξεις

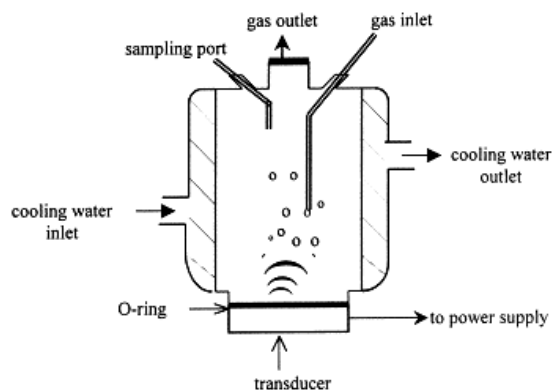
Τα αρχικά βήματα, πριν την εφαρμογή, είναι η εκλογή του υλικού, του εξοπλισμού και του εξαρτήματος που θα παράγει τους υπερήχους, και βέβαια η σχεδίαση και η τεχνική συναρμολόγηση του αντιδραστήρα. Τυπικά σχέδια αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας για την αντιμετώπιση ρύπων παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχήμα 13: Σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα υπερήχων.



Σχήμα 14: Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων με ηχόδιο (horn type) για την παραγωγή κυμάτων χαμηλής συχνότητας στο μέσο της αντίδρασης για πητικές ενώσεις [22].



Σχήμα 15: Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων τύπου πλάκας (plate type) για την παραγωγή κυμάτων υψηλής συχνότητας από τον πυθμένα για μη πτητικές ενώσεις [22].

Στις φωτογραφίες που ακολουθούν παρουσιάζεται η διάταξη του αντιδραστήρα υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων της αποδόμησης του τασενεργού SDBS στην παρούσα μελέτη.



Σχήμα 16: Φωτογραφίες του αντιδραστήρα υπερήχων με ηχόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

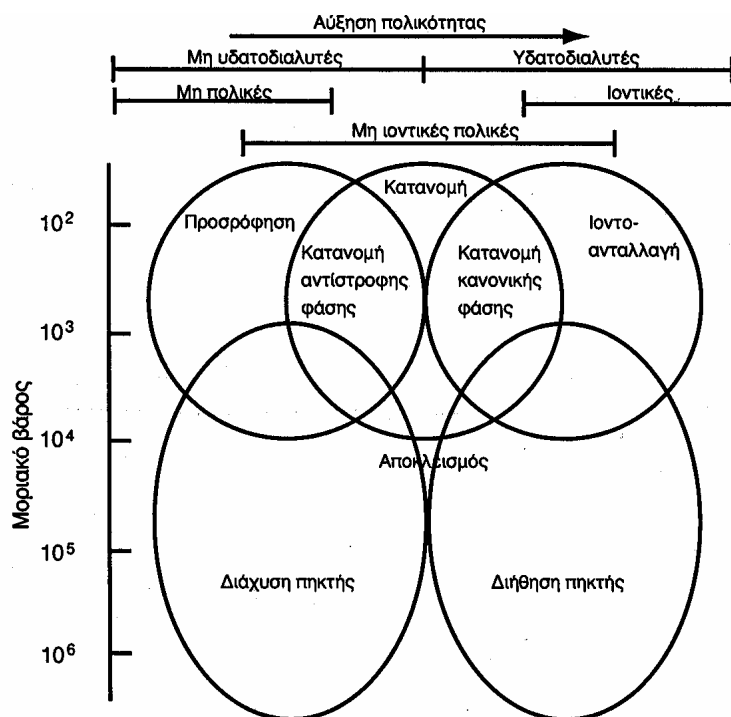
6. ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) είναι μια διαχωριστική τεχνική με πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια, καθώς θεωρείται η πλέον κατάλληλη για τον ακριβή και επαναλήψιμο προσδιορισμό ενός μεγάλου φάσματος χημικών ενώσεων, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων και κατά συνέπεια οι εφαρμογές της στον τομέα του περιβάλλοντος είναι πολλές.

Η HPLC ανήκει στις χρωματογραφικές τεχνικές καθώς αποτελεί εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας στήλης και άρα ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Στην Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης, το δείγμα εισάγεται στην κορυφή της στήλης και με την βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκλούνται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Ο χρόνος ανάλυσης με την τεχνική της HPLC είναι συνήθως μικρός της τάξης των μερικών λεπτών, ενώ η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα της είναι πολύ καλές.

Στην HPLC μπορούν να εφαρμοστούν όλα τα είδη των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς, με την κατάλληλη χρήση υλικού πλήρωσης της στήλης (στατική φάση) και του διαλύτη έκλουσης (κινητή φάση). Στο σχήμα 17 δίνεται η ταξινόμηση των μορφών της HPLC ανάλογα με τις ιδιότητες των ενώσεων που διαχωρίζονται: την πολικότητα, την διαλυτότητα και το μοριακό βάρος.

Το είδος της HPLC που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι Χρωματογραφία Προσρόφησης Αντίστροφης Φάσης (Adsorption Reversed Phase Chromatography), η οποία αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική HPLC αφού χρησιμοποιείται στο 80% περίπου των αναλυτικών εφαρμογών. Ο διαχωρισμός βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης στη στατική φάση και οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Η στατική φάση, η οποία είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου, συζευγμένο με διάφορες ομάδες όπως αλκύλια, αμινομάδες κ.α. (στην περίπτωση μας: C8), ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μίγματα οργανικών διαλυτών (στην περίπτωση μας: ακετονιτρίλιο) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα ή νερό [25].



Σχήμα 17: Εφαρμογές μηχανισμών HPLC στην ανάλυση διαφόρων ενώσεων [25].

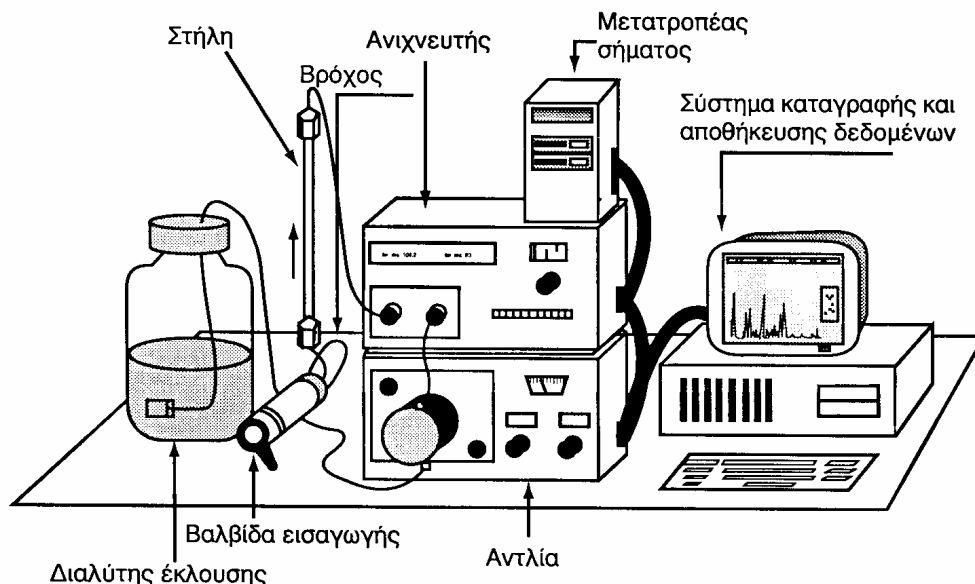
6.1. Οργανολογία Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης

Ένα σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης περιλαμβάνει:

1. Φιάλη(ες) αποθήκευσης διαλυτών
2. Αντλία
3. Μονάδα εισαγωγής δείγματος
4. Χρωματογραφική στήλη
5. Σύστημα συλλογής και καταγραφής των αποτελεσμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 18.

Στην αναλυτική στήλη, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος, ενώ η προώθηση της κινητής φάσης διαμέσου του μικρόκοκκου υλικού πλήρωσης της στήλης επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης. Η διεργασία του χρωματογραφικού διαχωρισμού αρχίζει με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη με την βοήθεια ειδικής βαλβίδας, είτε με αυτόματο δειγματολήπτη όπως στην περίπτωση μας. Κάθε ένα από τα συστατικά του δείγματος εκλούεται και εμφανίζεται ως κορυφή (κωδωνοειδής καμπύλη Gauss) στο σύστημα καταγραφής και αποτελεί το

χρωματογράφημα του διαχωρισμού, ενώ η αποθήκευση των αναλυτικών δεδομένων γίνεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή [25].

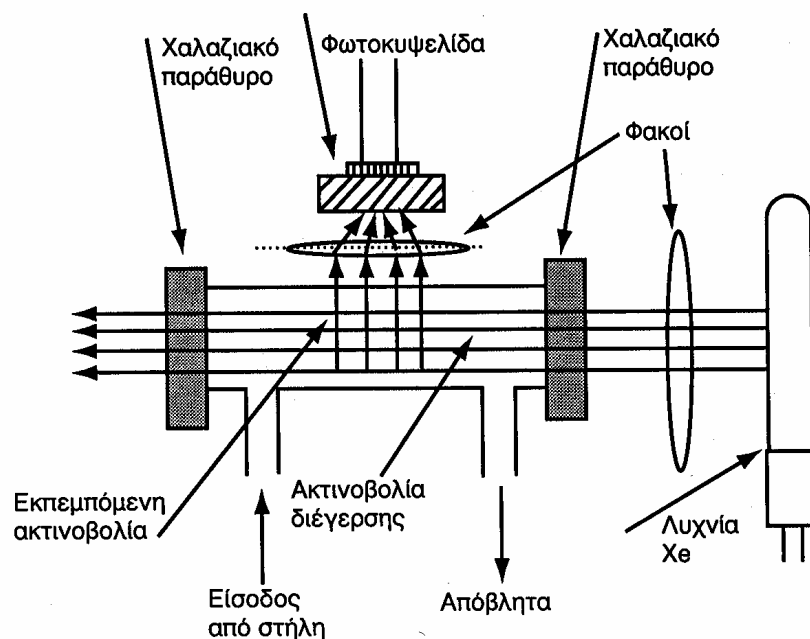


Σχήμα 18: Τυπική διάταξη Υγρού Χρωματογράφου Υψηλής Πίεσης [25].

Η ανίχνευση των εκλουόμενων συστατικών αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο και οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην HPLC είναι οι παρακάτω:

1. Ανιχνευτές ορατού-υπεριώδους
2. Ανιχνευτές παράταξης φωτοδιόδων
3. Αγωγιμομετρικοί ανιχνευτές
4. Ανιχνευτές δείκτη διάθλασης
5. Φαρματογράφοι μάζας
6. Ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές
7. Φθορισμομετρικοί ανιχνευτές
8. Ανιχνευτές ραδιενέργειας
9. Ανιχνευτές σκεδασμού του φωτός
10. Ανιχνευτές φλόγας

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε φθορισμομετρικός ανιχνευτής, ο οποίος χρησιμοποιείται για ενώσεις που φθορίζουν, δίνοντας σήμα ανάλογο προς την συγκέντρωση του συστατικού που φθορίζει.



Σχήμα 19: Φθορισμομετρικός ανιχνευτής [25].

Η ευαισθησία του φθορισμομετρικού ανιχνευτή έναντι του UV είναι 10-1000 φορές υψηλότερη ακόμη και για ενώσεις που εμφανίζουν υψηλή απορρόφηση.

Οι φθορισμομετρικοί ανιχνευτές είναι ειδικοί και εκλεκτικοί για ενώσεις οι οποίες έχουν στο μόριο ομάδες που διεγείρονται σε ενέργεια μικρότερου μήκους κύματος και εκπέμπουν ακτινοβολία υψηλότερου μήκους κύματος που ονομάζεται φθορισμός. Η εκπομπή συνήθως μετριέται σε κάθετη διεύθυνση ως προς τη διέγερση.

Η παρουσία συζευγμένων ηλεκτρονίων σε αρωματικές ενώσεις εμφανίζει τον πιο έντονο φθορισμό. Επίσης αλειφατικές και αλεικυκλικές ενώσεις με καρβοξυλικές ομάδες και ενώσεις με υψηλά συζευγμένους διπλούς δεσμούς φθορίζουν αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η ένταση του φθορισμού εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης της εκπομπής [25].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- SDBS: Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο (Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt) του οίκου Fluka με βαθμό καθαρότητας ~ 80%, (μίγμα ομόλογων αλκυλοβενζολοσουλφονικών).
- Θεικό οξύ του οίκου Fluka με βαθμό καθαρότητας > 99,5% (pure).
- Βρωμιούχο κάλιο του οίκου Fluka με βαθμό καθαρότητας > 99,5% (pure).
- Υπερχλωρικό νατρίου του οίκου Aldrich με βαθμό καθαρότητας 98%.
- Ακετονιτρίλιο του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας Suprasolv.
- Χλωριούχο νάτριο του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας > 99,5% (pure).
- 1-Βουτανόλη του οίκου LabScan με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v:v solution.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ του οίκου Lancaster με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v:v solution.
- Υπεροξειδίο υδρογόνου H_2O_2 , του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v:v solution.
- Θεικό τιτάνιο (IV) του οίκου Fisher Chemicals με βαθμό καθαρότητας 15% w:v solution.

Όλες οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προετοιμάστηκαν με απιονισμένο νερό που καθαρίστηκε από ένα σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF που προμηθεύτηκε από την Barnstead/Thermolyne.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Χρησιμοποιήθηκε για τα περισσότερα πειράματα μια γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant) που λειτουργεί σε σταθερή συχνότητα 80 kHz και με μεταβλητή ηλεκτρική ισχύς μέχρι 150 W, συνδεδεμένη με ηχόδιο τιτανίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συχνότητα 20 kHz, χρησιμοποιήθηκε μια δεύτερη γεννήτρια υπερήχων με ηχόδιο Ultrason 250 (LabPlant) με μεταβλητή παραγωγή ισχύος μέχρι 250 W. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο αντίδρασης, το οποίο παρέμενε κλειστό κατά τη διάρκεια της υπερηχητικής ακτινοβολίας και ήταν

βυθισμένο σε λουτρό ύδατος συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας (Polystat cc2 model, Huber). Σε όλες τις περιπτώσεις, 200 ml υδατικού διαλύματος προετοιμαζόταν καθημερινά και υπαγόταν στην υπερηχητική ακτινοβολία. Τα πειράματα διακόπτονταν περιοδικά για την αφαίρεση δειγμάτων 1 ml, τα οποία στη συνέχεια αναλύονταν με τη βοήθεια Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC).

3. ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC)

Η HPLC που χρησιμοποιήθηκε είναι κατασκευασμένη από την Shimadzu και περιλαμβάνει μια αντλία δύο διαλυτών, ένα ανιχνευτή παράταξης φωτοδιόδων, ένα φθορισμομετρικό ανιχνευτή και ένα αυτόματο δειγματολήπτη. Τα δείγματα του SDBS αναλύθηκαν σε χρωματογραφική στήλη Altech Inertsil C8 5 μm , 250 mm X 4,6 mm, με κινητή φάση 60:40 ακετονιτρίλιο:υδατικό διάλυμα NaClO_4 0,1 M, με ισοκρατική έκλουση και ροή 1 ml min⁻¹, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 10 μl και η ανίχνευση επιτεύχθηκε με το φθορισμομετρικό ανιχνευτή σε μήκος κύματος διέγερσης 225 nm και μήκος κύματος εκπομπής 290 nm. Η ποσοτικοποίηση επιτεύχθηκε με εξωτερική βαθμονόμηση πολλών σημείων. Η γραμμικότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε πέρα από το διάστημα συγκέντρωσης 100 – 0,5 mg l⁻¹ και βρέθηκε να είναι πολύ καλή κατά μήκος ολόκληρης της ευθείας με συντελεστή συσχέτισης $r^2=0.9967$. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με την εκτέλεση πέντε αναλύσεων υδατικού διαλύματος SDBS 10 mg l⁻¹ μέσα στην ίδια μέρα και βρέθηκε άριστη (RSD 1,0%). Μεταξύ δύο διαδοχικών αναλύσεων γινόταν ανάλυση ενός λευκού δείγματος, για να εξασφαλιστεί ότι τα κατάλοιπα της προηγούμενης ανάλυσης δεν θα μεταφερθούν στην επόμενη.

4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ H_2O_2

Η συγκέντρωση του H_2O_2 που παράγεται κατά τη σονόλυση των υδατικών διαλυμάτων, προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη έκδοση της μεθόδου συμπλοκοποίησης με τιτάνιο που αναπτύχθηκε αρχικά από Robiner [26]. Σύμφωνα με αυτήν την μέθοδο, διάλυμα 100 ml που περιέχει θειικό οξύ (98% w/v) και 3 ml διαλύματος $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 15% w/v προετοιμάστηκε σε μια ογκομετρική φιάλη 1 L και θερμάνθηκε για 60 min σε 100 °C. Το διάλυμα αφέθηκε για να ψυχθεί στη θερμοκρασία

περιβάλλοντος και έπειτα αραιώθηκε σε ογκομετρική φιάλη 1 L με δις απιονισμένο νερό. 2,5 ml του διαλύματος αυτού, αναμίχθηκαν με 1 ml του δείγματος και το μίγμα αναλύθηκε με φασματοφωτόμετρο UV-mini-1240 Shimadzu στα 410 nm. Για τον προσδιορισμό της καμπύλη βαθμονόμησης μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης, προετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν πρότυπα διαλύματα H_2O_2 σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 1 και 30 mg l^{-1} , για τις οποίες η γραμμική σχέση ($r^2 = 0.9944$) μεταξύ της απορρόφησης (I_{410}) και της συγκέντρωσης του H_2O_2 βρέθηκε να είναι $[\text{H}_2\text{O}_2] = 115 \cdot I_{410}$.

5. ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

Για τον προσδιορισμό των τιμών COD χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του διχρωμικού καλίου. Σε κάθε μέτρηση, το κατάλληλο ποσό δείγματος προστέθηκε στο εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα πέψης (Hach Europe, Belgium) και το μίγμα επώαστηκε για 120 min στους 150 °C σε αντιδραστήρα COD (Model 45600-Hach Company, USA). Η συγκέντρωση COD μετρήθηκε χρωματομετρικά χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο DR/2010 (Hach Company, USA).

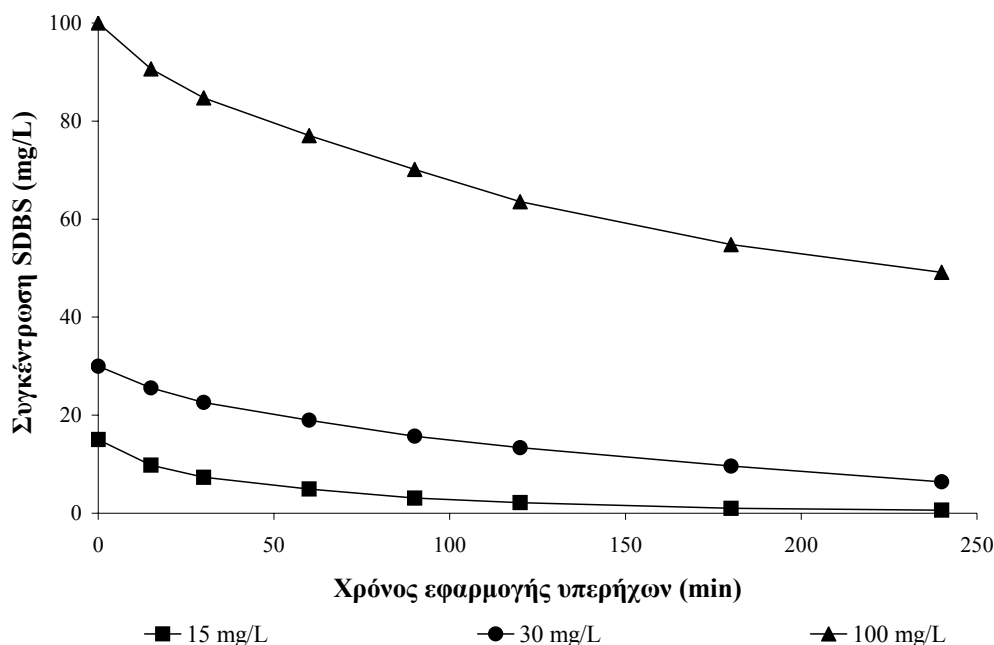
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΙΝΟΥΜΕΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ

Τα πειράματα ανακινούμενων φιαλών εκτελέστηκαν για την αξιολόγηση της αεροβικής βιοαποδόμησης του SDBS πριν και μετά από την επεξεργασία με υπέρηχους. Φιάλες που περιέχουν 200 ml υδατικού διαλύματος SDBS είτε χωρίς την εφαρμογή υπερήχων είτε με εφαρμογή υπερήχων, και 1 ml ενεργούς ιλύος που λήφθηκε από τις δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας απόβλητων Χανίων, ανακινήθηκαν στις 150 στροφές/λεπτό και στους 25 ± 1 °C. Τα δείγματα που λαμβάνονταν περιοδικά από τις φιάλες, φιλτράρονταν με φίλτρο μίας χρήσης 0,5 μm και στη συνέχεια αναλύονταν όσον αφορά τη διαλυμένη περιεκτικότητα τους σε COD καθώς επίσης και τη συγκέντρωση του SDBS.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ SDBS ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του SDBS σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του με την εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 20 °C, 150 W και αρχικές συγκεντρώσεις διαλελυμένης ουσίας 15, 30 και 100 mg l⁻¹. Όπως είναι φανερό, η αποικοδόμηση του SDBS φτάνει σχεδόν το 100% και 40% μετά από 180 λεπτά εφαρμογής υπερήχων, με αρχικές συγκεντρώσεις 15 και 100 mg l⁻¹ αντίστοιχα. Εν τούτοις, το ποσό του SDBS που καταστρέφεται μετά από 180 λεπτά σονόλυσης με αρχική συγκέντρωση 100 mg l⁻¹ είναι περίπου 3,2 φορές μεγαλύτερο από αυτό που καταστρέφεται με 15 mg l⁻¹. Από τα στοιχεία που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1, οι αρχικοί ρυθμοί αποδόμησης του SDBS (δηλαδή μέσα στα πρώτα 15 min) μπορούν να υπολογιστούν: ο ρυθμός είναι περίπου 0,30 mg (l min)⁻¹ για τα δύο πειράματα που πραγματοποιούνται σε αρχικές συγκεντρώσεις 15 και 30 mg l⁻¹ και αυξάνεται σε 0,62 mg (l min)⁻¹ σε αρχική συγκέντρωση 100 mg l⁻¹. Μια πιθανή εξήγηση για αυτήν την παρατήρηση μπορεί να αποτελεί το γεγονός ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των τασενεργών στο διάλυμα μειώνει την επιφανειακή τάση του διαλύματος, οδηγώντας σε μείωση του κατωφλιού ακουστικής σπηλαιώσης και κατά συνέπεια σε αύξηση της παραγωγής ελευθέρων ριζών [23]. Οι Yim et al. [27] που μελέτησαν την αποικοδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων σε 200 kHz κάτω από ατμόσφαιρα αργού, ανέφεραν ότι οι αρχικοί ρυθμοί αποδόμησης (δηλαδή μέσα στα πρώτα 10 min) αυξήθηκαν με την αυξανόμενη συγκέντρωση (μέχρι ~1740 mg l⁻¹). Σε περαιτέρω μελέτες, οι Vinodgopal et al. [28] ανέφεραν ότι τα αρχικοί ρυθμοί (δηλαδή μέσα στα πρώτα 5 min) της αποδόμησης με την εφαρμογή υπερήχων της αιθοξυλική εννεύλοφαινόλη, ενός μη ιονικού τασενεργού, σε 363 kHz αυξήθηκαν σταθερά με τις αυξανόμενες αρχικές συγκεντρώσεις διαλυτής ουσίας μέχρι την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC) ενώ πάνω από αυτή μειώθηκαν ελαφρά. Επίσης πρότειναν ότι μόνο τα μονομερή της αιθοξυλική εννεύλοφαινόλη έλαβαν μέρος στην σονόλυση. Συνεπώς, αυξάνοντας την συγκέντρωση του τασενεργού μέχρι την CMC αυξάνεται το ποσό των διαθέσιμων μονομερών για την αποικοδόμηση με την εφαρμογή υπερήχων.

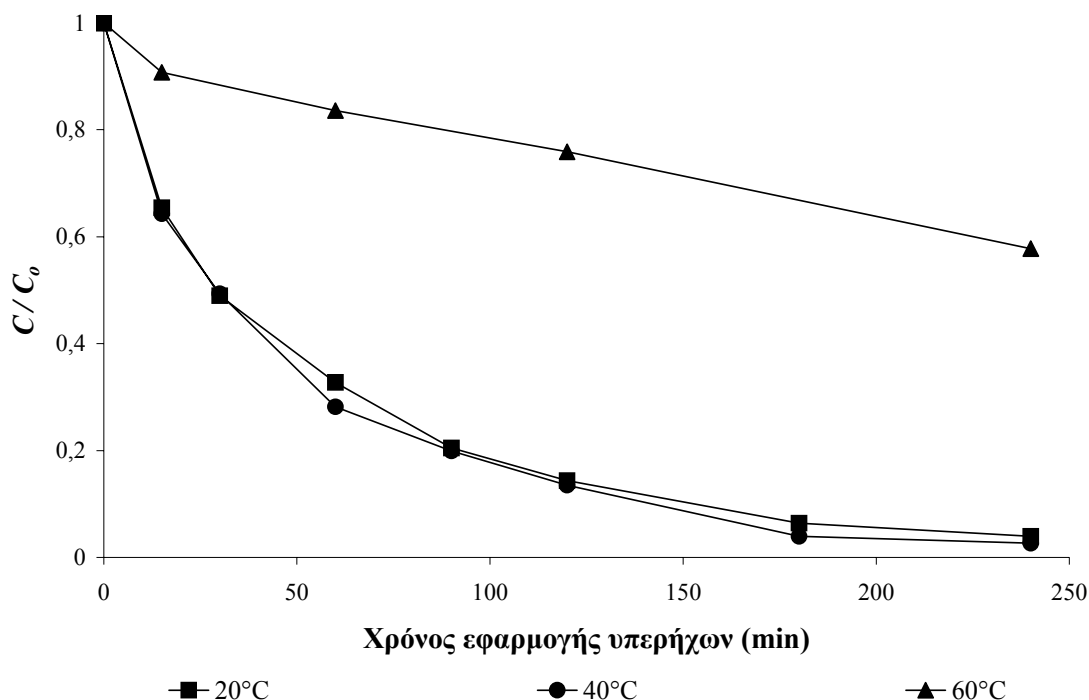


Διάγραμμα 1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Το διάγραμμα 2 παρουσιάζει την επίδραση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια εφαρμογής υπερήχων με συχνότητα 80 kHz και ισχύς 150 W, σε διάλυμα SDBS 15 mg l⁻¹. Όπως είναι φανερό, θερμοκρασίες από 20 °C έως 40 °C δεν έχουν σχεδόν καμία επίδραση στη μετατροπή του SDBS. Αντιθέτως, στους 60 °C η αποδόμηση του SDBS καταστέλλεται σε μεγάλο βαθμό αποκαλύπτοντας τη δυσμενή επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αποδόμησης. Γενικά, οι υψηλές θερμοκρασίες είναι πιθανό να διευκολύνουν το σχηματισμό φυσαλίδων λόγω αύξησης της τάσης ατμών ισορροπίας, όμως, η επίδραση των υπερήχων στις φυσαλίδες αυτές μπορεί να μειωθεί. Εάν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυσαλίδων διασκορπίσει αέριο ή ατμός στη φυσαλίδα, τότε μπορεί να μην λάβει χώρα η κατάρρευση, με αποτέλεσμα η φυσαλίδα να αιωρείται μέσα στο εφαρμοζόμενο πεδίο [29]. Γενικά, η μεγαλύτερη επίδραση των υπερήχων παρατηρείται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν η πλειοψηφία του περιεχομένου των φυσαλίδων είναι αέριο και όχι ατμός ο οποίος μπορεί να μειώσει την

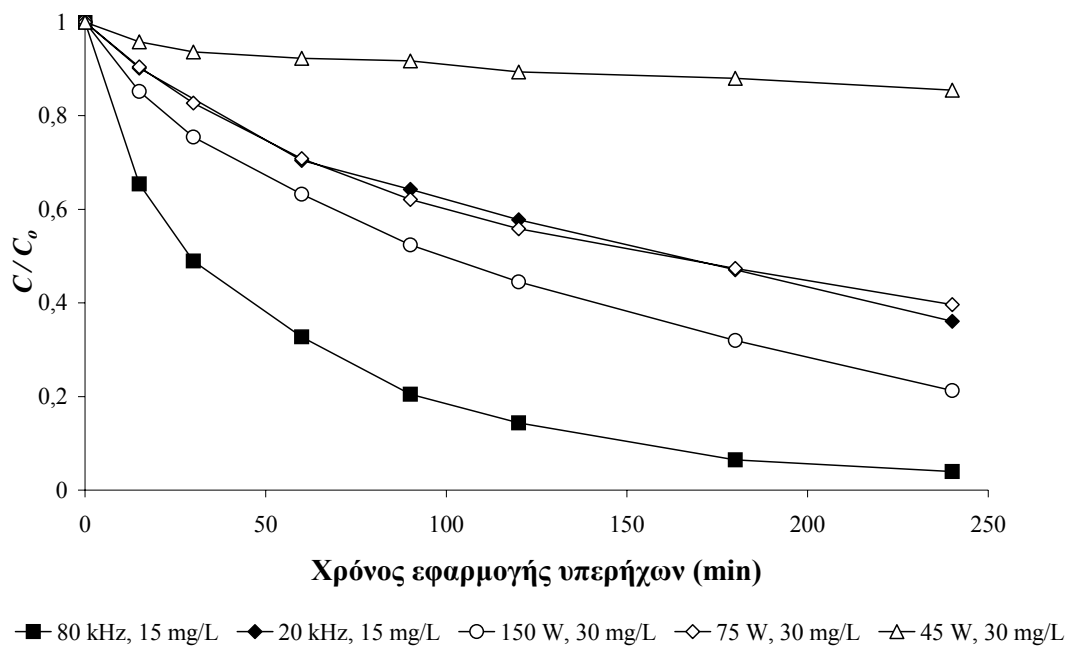
ένταση της κατάρρευσης (cushion effect) και επιπλέον χρησιμοποιεί ενθαλπία που παράγεται από την κατάρρευση για την υγροποίηση του [23].



Διάγραμμα 2: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΗΧΗΤΙΚΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS

Ερευνήθηκε η αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων σε αρχική συγκέντρωση διαλύματος 30 mg l^{-1} , συχνότητα 80 kHz , θερμοκρασία 20°C και ισχύς στα 45 και 75 W . Ένα πρόσθετο πείραμα εκτελέσθηκε σε αρχική συγκέντρωση 15 mg l^{-1} , 20°C , 150 W και με συχνότητα υπερήχων 20 kHz . Όπως σαφώς φαίνεται στο διάγραμμα 3, η αποδόμηση αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος και της συχνότητας των υπερήχων. Η θετική επίδραση της ισχύος στη συνόλωση του SDBS μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας άποψη την δραστηριότητα σπηλαίωσης. Υψηλότερα επίπεδα ακουστικής ισχύος αυξάνουν τον αριθμό των φαινομένων σπηλαίωσης και συνεπώς την παραγωγή ελεύθερων ριζών ενισχύοντας έτσι την αποδόμηση του SDBS [23,30].



Διάγραμμα 3: Επίδραση της ηλεκτρικής ισχύος και της συχνότητας στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

Όπως επίσης γίνεται φανερό από διάγραμμα 3, αυξάνοντας την συχνότητα των υπερήχων από 20 έως 80 kHz προέκυψε σε μια αύξηση της αποδόμησης του SDBS. Γενικά, το μέγεθος συντονισμού της ακουστικής φυσαλίδας είναι αντιστρόφως ανάλογο της εκπεμπόμενης συχνότητας. Δεδομένου ότι η συχνότητα αυξάνεται, η ακτίνα συντονισμού των φυσαλίδων μειώνεται, και αντίστοιχα, επέρχεται μείωση του χρόνου κατάρρευσης. Υποθέτοντας αδιαβατική κατάρρευση, χαμηλότερες συχνότητες θα οδηγήσουν σε πιο βίαιη κατάρρευση λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των φυσαλίδων και με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται υψηλότερες τοπικές θερμοκρασίες και πιέσεις στις κοιλότητες [31]. Εντούτοις, η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (ανάπτυξη και κατάρρευση) αυτών των φυσαλίδων επιτρέπει την επαναντίδραση των ριζών στην διεπιφάνεια, και συνεπώς παρεμποδίζει τη μεταφορά των ριζών υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών στον κύριο όγκο του διαλύματος, και επιπλέον ενισχύει την αποδόμηση των διαλυτών ουσιών που είναι προσροφημένες στην διεπιφάνεια αερίου/νερού. Αφ' ετέρου, στις υψηλότερες συχνότητες, ο αριθμός των ενεργών ειδών στην διεπιφάνεια μπορεί να αυξηθεί γιατί παρόλο που τα φαινόμενα σπηλαίωσης είναι λιγότερο βίαια, δημιουργούνται σε μεγαλύτερο βαθμό, αυξάνοντας έτσι τις ευκαιρίες να παραχθούν αυτά τα είδη [23]. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι μικρότερες φυσαλίδες που παράγονται στις

υψηλότερες συχνότητες, απαιτούν λιγότερους ακουστικούς κύκλους ανά μονάδα χρόνου, πριν φθάνουν στο απαραίτητο μέγεθος συντονισμού. Λαμβάνοντας υπόψη το μεγαλύτερο αριθμό ακουστικών κύκλων ανά μονάδα χρόνου στις υψηλότερες συχνότητες, η διορθωμένη διάχυση εμφανίζεται γρηγορότερα από την κατάρρευση των φυσαλίδων. Κατά συνέπεια ένας μεγαλύτερος αριθμός πυρήνων αερίου μπορεί να φθάσει στο μέγεθος συντονισμού γρηγορότερα ενισχύοντας κατά αυτόν τον τρόπο την αποδόμηση [32].

4. ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ “ΠΑΓΙΔΑΣ” (RADICAL SCAVENGERS)

Γενικά, όταν υδατικά διαλύματα υπόκεινται στην υπερηχητική ακτινοβολία, η χημική δραστηριότητα θεωρείται ότι αρχίζει με το σχηματισμό σημείων με υψηλή θερμοκρασία (“hot spots”) και με την παραγωγή ελευθέρων ριζών $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$. Όπως έχει προαναφερθεί, οι περιοχές όπου λαμβάνουν μέρος οι χημικές αντιδράσεις είναι: (α) η φυσαλίδα (πυρήνας “hot spots”), στην οποία λαμβάνει χώρα πυρόλυση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και θερμική διάσπαση του νερού σε ρίζες $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$, (β) η διεπιφάνεια μεταξύ της φυσαλίδας και του περιβάλλοντος υγρού, όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από αυτή στη φυσαλίδα αλλά είναι ακόμα αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει θερμική διάσπαση. Επίσης οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται μέσα στις φυσαλίδες από το νερό, συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια και προκαλούν αποδόμηση μέσω ελευθέρων ριζών, και (γ) ο κύριος όγκος του διαλύματος, όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις μέσω των ελευθέρων ριζών που διαφεύγουν από τις περιοχές α και β [33]. Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να καταστραφούν είτε μέσα στη φυσαλίδα και στην διεπιφάνεια με αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροξυλίωσης, είτε στο σώμα του διαλύματος με οξειδωτική αποδόμηση από ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι οι μη ιονικές τασενεργές ουσίες συσσωρεύονται στην διεπιφάνεια μεταξύ της φυσαλίδας και του περιβάλλοντος υγρού, όπου υποβάλλονται σε πυρόλυση ή/και οξειδωτική αποδόμηση με ελεύθερες ρίζες [33].

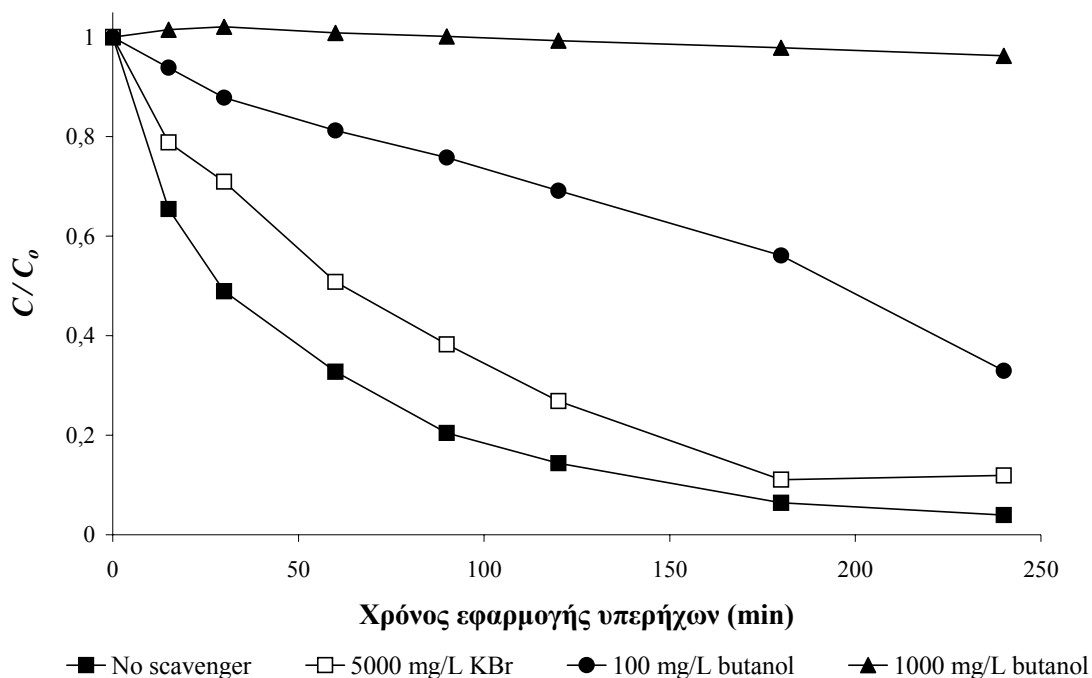
Είναι δυνατό να ληφθούν πληροφορίες για τις ζώνες αντίδρασης στις οποίες οι ελεύθερες ρίζες βρίσκονται ή παράγονται κατά την εφαρμογή υπερήχων, με την

προσθήκη διαφόρων τύπων ανασταλτικών παραγόντων αντίδρασης (ενώσεις “παγίδας”, radical scavengers) στο μίγμα αντίδρασης πριν από την εφαρμογή υπερήχων. Σε περιπτώσεις όπου τα ποσοστά αποδόμησης των συστατικών που ενδιαφέρουν, μειώνονται αρκετά παρουσία αυτών των ενώσεων “παγίδας”, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι λαμβάνουν χώρα αλυσιδωτές αντιδράσεις ελεύθερων ριζών.

Στο διάγραμμα 4 παρουσιάζονται η συγκέντρωση του SDBS συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του με την επίδραση υπερήχων 80 kHz, 20 °C και 150 W σε αρχική συγκέντρωση διαλύματος SDBS 15 mg l^{-1} και παρουσία βρωμιούχου καλίου ή 1-βουτανόλης ως ενώσεις “παγίδας”. Το βρωμιούχο κάλιο αποτελεί μια γνωστή ένωση “παγίδα” για την περιοχή του κύριου όγκου του διαλύματος και ενδεχομένως για την διεπιφάνεια, και είναι ένας ισχυρός μη πτητικός ηλεκτρολύτης που μπορεί να οξειδωθεί εύκολα από ελεύθερες ρίζες [34]. Όπως σαφώς φαίνεται στο διάγραμμα, η προσθήκη του βρωμιούχου καλίου σε συγκέντρωση 5000 mg l^{-1} οδήγησε σε μια μέτρια μείωση της μετατροπής SDBS. Από την άλλη πλευρά, η 1-βουτανόλη είναι μια γνωστή ένωση “παγίδα” της αέριας φάσης ή/και της διεπιφάνειας της φυσαλίδας [34]. Όπως επίσης φαίνεται στο διάγραμμα 4, προσθήκη 100 mg l^{-1} 1-βουτανόλης προκαλεί σημαντική μείωση της αποδόμησης του SDBS, ενώ μια δεκαπλάσια προσθήκη 1-βουτανόλης (1000 mg l^{-1}) την καταστέλλει εντελώς. Συνολικά, τα παρόντα πειράματα ενώσεων “παγίδας” αποκάλυψαν ότι κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του SDBS λαμβάνει χώρα μια αλυσιδωτή αντίδραση ελεύθερων ριζών, η οποία κυρίως πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια και σε μικρότερο βαθμό στην υγρή φάση.

Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με τις μελέτες των Yim et al. [27] που ασχολήθηκαν με την σονόλυση τασενεργών ουσιών (συμπεριλαμβανομένου του SDBS) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αποδόμηση του SDBS από την υπερηχητική ακτινοβολία έλαβε χώρα κυρίως στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού περιλαμβάνοντας αντιδράσεις πυρόλυσης καθώς επίσης και οξείδωσης με ρίζες υδροξυλίου. Οι Vinodgopal et al. που μελέτησαν την αποδόμηση της τασενεργής αιθοξυλική εννεύλοφαινόλη σε υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή υπερήχων, απέδειξαν ότι η αποδόμηση γίνεται στην διεπιφάνεια [28]. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι λαμβάνουν χώρα δύο πιθανά μονοπάτια αποδόμησης των τασενεργών ενώσεων που περιλαμβάνουν την άμεση θερμική διάσπαση στην διεπιφάνεια και την οξείδωση του τασενεργού με ελεύθερες ρίζες στην επιφάνεια των φυσαλίδων. Τα πτητικά υδροφοβικά προϊόντα αποδόμησης που αποτελούνται από τμήματα τασενεργών, αναμένονταν να ενισχύσουν

τη συγκέντρωση μέσα στη φυσαλίδα μετά από πολλούς εναλλασσόμενους κύκλους συμπίκνωσης και αραίωσης των φυσαλίδων. Παρόμοια συμπεράσματα λήφθηκαν για τη αποδόμηση με την εφαρμογή υπερήχων μη πτητικών τασενεργών ουσιών (συμπεριλαμβανομένου του ανιονικού δωδεκυλοσουλφονικού νατρίου) που μελετήθηκαν από τους Algeria et al. [35]. Παρακολουθώντας την παραγωγή του H_2O_2 με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Spin Resonance, EPR) και μεθόδους spin trapping κατά τη διάρκεια σονόλυσης σε 50 kHz, οι συγγραφείς παρατήρησαν μια σημαντική μείωση της παραγωγής H_2O_2 και συμπέραναν ότι οι εξεταζόμενες ενώσεις εντοπίζονται στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας. Επιπλέον, οι Sostaric και Riesz μελέτησαν την σονόλυση διάφορων τασενεργών που περιέχουν διαφορετικά μήκη κ-αλκυλομάδων (κ-σουλφονικών αλκανίων, κ-αλκυλοθειικών αλάτων, κ-αλκυλαμμωνιοπροπανοθειικών αλάτων και πολυ(οξυαιθυλενίων)) κάτω από ατμόσφαιρα αργού σε 47 ή 42 kHz και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αποδόμηση των τασενεργών εξαρτάται από τη χημική δομή τους και τη δυνατότητά τους να συσσωρεύσουν στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού όπου και λαμβάνει χώρα η αποδόμηση [36].



Διάγραμμα 4: Επίδραση των ενώσεων “παγίδας” στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

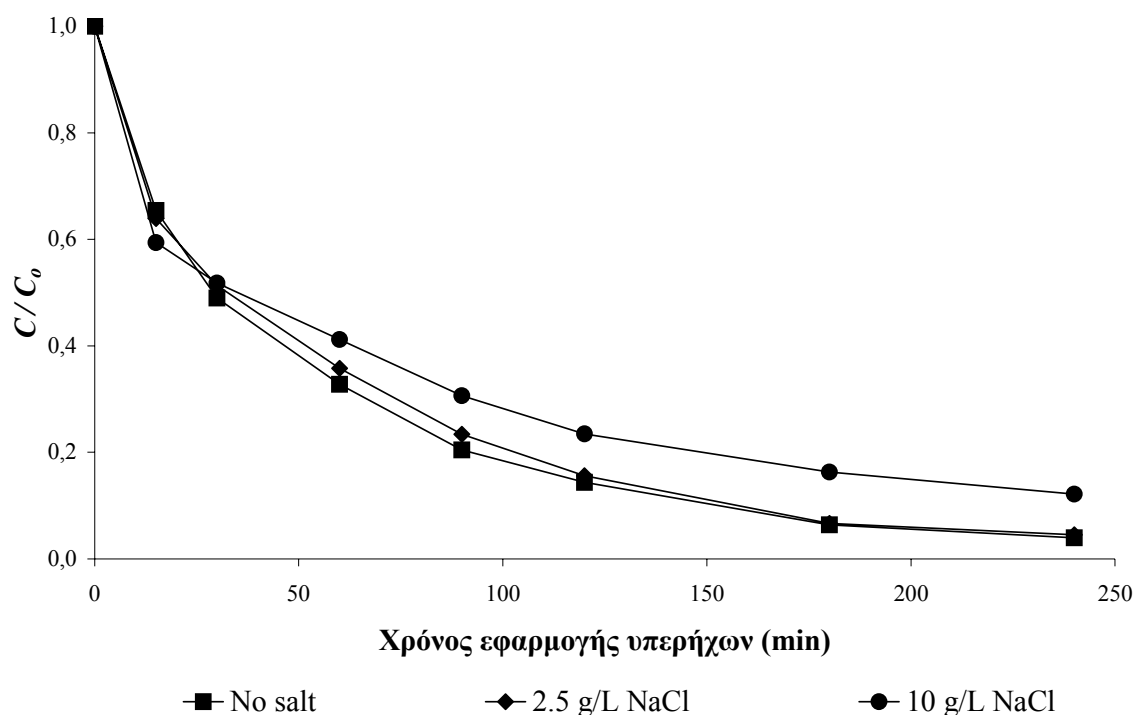
5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ NaCl ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Γενικά, ανάλογα με τη φύση των ρυπαντών η προσθήκη άλατος στο διάλυμα μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητά τους και κατά συνέπεια να αυξήσει την υδροφοβικότητα τους. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της εξαλάτωσης δηλαδή στο ότι λιγότερα μόρια ύδατος είναι διαθέσιμα για τη διάλυση των μορίων της διαλυμένης ουσίας, γιατί τα μόρια του νερού προτιμούν να περιβάλουν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη [37]. Όταν σ' ένα υδατικό διάλυμα μιας τασενεργής ουσίας προστεθεί ένας ηλεκτρολύτης, παρατηρείται μια έντονη επίδραση και ειδικά στην περίπτωση ιονικών τασενεργών. Η κύρια επίδραση του άλατος σε αυτήν την περίπτωση είναι η μερική μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των υδρόφιλων ιονικών ομάδων – κεφαλών και κατά συνέπεια η μείωση της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίων [38].

Εκτός από την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όταν προστεθεί άλας σε ένα μίγμα αντίδρασης το οποίο έχει δεχτεί εφαρμογή υπερήχων, επέρχεται μείωση της τάσης ατμών και αύξηση της επιφανειακής του τάσης [30,39], προκαλώντας κατά συνέπεια μια πιο βίαιη κατάρρευση της φυσαλίδας σπηλαίωσης. Στην περίπτωση των ιονικών τασενεργών η παρουσία άλατος μπορεί επίσης να μειώσει την άπωση μεταξύ των φυσαλίδων με συνέπεια η πυκνότητά τους να αυξηθεί ενισχύοντας έτσι την διάσπαση [40]. Πρέπει να αναφερθεί, ότι ανάλογα με τον ρυπαντή που ενδιαφέρει, η επίδραση του άλατος στο φαινόμενο σπηλαίωσης μπορεί να είναι αμελητέα σε σύγκριση με την επίδραση του φαινομένου κατανομής [39].

Για την εκτίμηση της επιρροής του άλατος, διαλύματα SDBS με αρχική συγκέντρωση 15 mg l^{-1} και παρουσία χλωριούχου νατρίου σε συγκεντρώσεις 2,5 και 10 g l^{-1} εκτέθηκαν σε υπερηχητική ακτινοβολία με 80 kHz, 20 °C, 150 W. Πρέπει να επισημανθεί ότι στο διάλυμα που περιείχε 10 g l^{-1} NaCl παρουσιαζόταν θρόμβωση του SDBS, ενώ στο διάλυμα με $2,5 \text{ g l}^{-1}$ NaCl δεν υπήρχε τέτοιο φαινόμενο. Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5, η προσθήκη $2,5 \text{ g l}^{-1}$ NaCl δεν είχε σχεδόν καμία επίδραση στη υποβάθμιση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων, που φανερώνει ότι τα διαφορετικά αποτελέσματα που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της σονόλυσης παρουσία του άλατος μπορούν να ακυρώσουν το ένα το άλλο. Από την άλλη πλευρά, στην προσθήκη 10 g l^{-1} NaCl παρατηρείται μια μέτρια μείωση στην αποδόμησης του SDBS. Υπάρχουν διάφορες πιθανές εξηγήσεις για αυτήν την παρατήρηση. Πρώτον, η

σονόλυση είναι πιθανό να περιλάβει μόνο τη μορφή μονομερών του SDBS, επομένως, η προσθήκη 10 g l^{-1} NaCl μειώνει τον αριθμό διαθέσιμων μονομερών του SDBS, με συνέπεια να μειωθεί και η αποδόμηση. Δεύτερον, είναι δυνατό η παρουσία συσσωματωμάτων του τασενεργού να έχει μια αρνητική επίπτωση στην αποδόμηση παρόμοια με αυτήν που αναφέρεται με τα στερεά σωματίδια όπου οδηγούν σε μια διασπορά των υπερηχητικών κυμάτων μειώνοντας έτσι την έκταση της αποδόμησης [41]. Τρίτον, η προσθήκη του άλατος μπορεί να αλλάξει τις φυσικές ιδιότητες της διεπιφάνειας, εμποδίζοντας έτσι τη διάχυση του SDBS σ' αυτήν [42]. Αυτό σημαίνει ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων του άλατος, η διάχυση του τασενεργού προς τη διεπιφάνεια γίνεται όλο και πιο δύσκολη και τα μόρια του τείνουν να διασκορπιστούν πίσω στον κύριο όγκο του διαλύματος, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τον συνολικό χρόνο που απαιτείται για την απομάκρυνση τους με την επίδραση υπερήχων.



Διάγραμμα 5: Επίδραση του NaCl στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

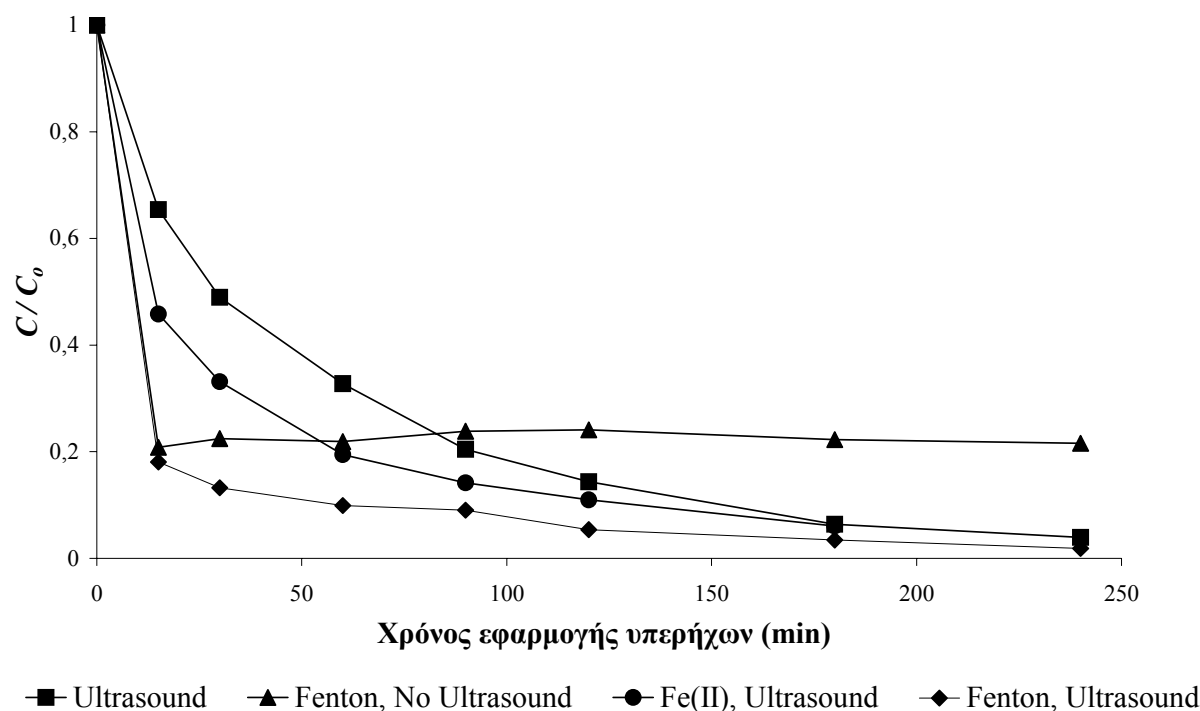
6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ ΡΙΖΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Κατά τη διάρκεια εφαρμογής υπερήχων σε υδατικό διάλυμα, παράγονται ρίζες υδροξυλίου που στην συνέχεια επαναντιδρούν δίνοντας H_2O_2 [24]. Στις παρούσες έρευνες, το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και επίσης έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του H_2O_2 που παράχθηκε κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του SDBS με αρχική συγκέντρωση 15 mg l^{-1} με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W στους 20 °C. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν την ακόλουθη σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 : στα 60 min - $1,41 \text{ mg l}^{-1}$, στα 120 min - $2,08 \text{ mg l}^{-1}$, στα 180 min - $2,75 \text{ mg l}^{-1}$ και στα 240 min - $3,50 \text{ mg l}^{-1}$. Δεδομένου ότι το H_2O_2 από κοινού με έναν κατάλληλο καταλύτη συνήθως χρησιμοποιείται στην επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων (δηλαδή Fenton και τύπου Fenton διαδικασίες), ερευνήθηκε η επίδραση των ιόντων Fe^{2+} στην αποδόμηση του SDBS.

Το διάγραμμα 6 παρουσιάζει την συγκέντρωση συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια αποδόμησης του SDBS με επίδραση υπερηχητικής ακτινοβολίας με αρχική συγκέντρωση SDBS 15 mg l^{-1} , 80 kHz, 150 W, 20 °C και παρουσία $2,5 \text{ mg l}^{-1}$ ιόντων Fe^{2+} . Όπως είναι φανερό, ο σίδηρος ακόμη και σε ίχνη, βελτιώνει την αποδόμηση του SDBS μιμούμενο τη διεργασία Fenton. Για την επιβεβαίωση της συνέργειας μεταξύ του σιδήρου και των υπερήχων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα παρουσία $2,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ και επαναλήφθηκαν χωρίς την εφαρμογή υπερηχητικής ακτινοβολίας. Τα τελευταία έδειξαν ότι δεν παρουσιάζεται καμία μεταβολή του τασενεργού μετά από 240 min. Η ευεργετική επίδραση των ιόντων σιδήρου στη αποδόμηση με την εφαρμογή υπερήχων διάφορων αλκυλοφαινόλων [43], του 1,4-διοξανίου [44] και της 3-χλωροφαινόλης [45] έχει αναφερθεί σε πρόσφατες μελέτες.

Σε περαιτέρω πειράματα, χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα Fenton που περιλαμβάνει $2,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ και $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ για την αποδόμηση 15 mg l^{-1} SDBS στους 20 °C με και χωρίς υπερηχητική ακτινοβολία (στην πρώτη περίπτωση σε 80 kHz και 150 W). Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6, η προσθήκη $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ οδήγησε σε αποδόμηση του SDBS περίπου κατά 80% μέσα στα πρώτα 15 min από την έναρξη, ανεξάρτητα από τη χρήση υπερήχων. Στους χρόνους αντίδρασης πέρα από 15 min, η συγκέντρωση του SDBS παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη κατά τη διάρκεια του πειράματος χωρίς υπέρηχους

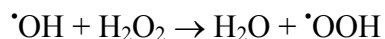
που οφείλεται πιθανώς στη μείωση του H_2O_2 . Αντιθέτως, η αποδόμηση βελτιώθηκε σημαντικά όταν συνδυάστηκε $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ με την υπερηχητική ακτινοβολία.



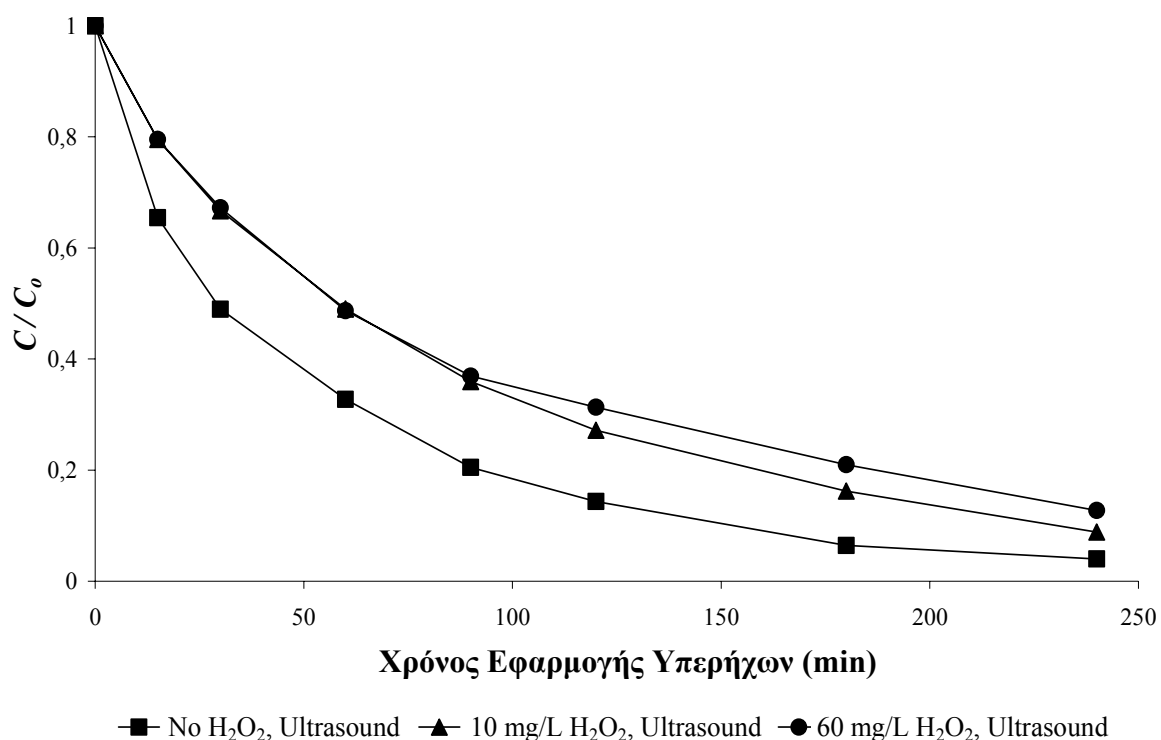
Διάγραμμα 6: Επίδραση των ιόντων Fe^{2+} στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

Σε ένα τελικό σύνολο πειραμάτων, ερευνήθηκε η επίδραση προσθήκης H_2O_2 στην αποδόμηση του SDBS με επίδραση υπερήχων σε 15 mg l^{-1} SDBS, 80 kHz, 20 ° C και 150 W. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7, η προσθήκη του H_2O_2 στο μίγμα αντίδρασης είχε ανασταλτική επίδραση στην αποδόμηση του SDBS. Μια πιθανή εξήγηση θα περιελάμβανε τις ζώνες αντίδρασης όπου η αποδόμηση του SDBS και η αποσύνθεση του H_2O_2 είναι πιθανό να συμβούν. Εάν η αποδόμηση του SDBS λαμβάνει χώρα κυρίως στην διεπιφάνεια, μπορεί μόνο οριακά να ωφεληθεί από τις ρίζες που παράγονται από την σονόλυση του πρόσθετου H_2O_2 στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αφ' ετέρου και υποθέτοντας ότι η σονόλυση του H_2O_2 μπορεί, ως ένα βαθμό, επίσης να συμβεί κοντά στη φυσαλίδα σπηλαιώσεως όπου υπάρχουν ακραίες τοπικές συνθήκες, αναμένεται το κυρίαρχο μονοπάτι να είναι η θερμική διάσπαση σε νερό και οξυγόνο σε σύγκριση με

την παραγωγή ελευθέρων ριζών. Εκτός από το προαναφερθέν, το πρόσθετο H_2O_2 μπορεί να ενεργήσει ως ένωση “παγίδα” υδροξυλίου ως εξής [46]:



Εάν αυτές οι υποθέσεις είναι πραγματικές, μέρος της ενέργειας των υπερήχων ξοδεύεται για την διάσπαση του H_2O_2 . Αυτό θα εξηγούσε τη μειωμένη αποδοτικότητα που παρατηρείται σε αυτό το σύνολο πειραμάτων. Επίσης πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα παρουσία $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ αλλά χωρίς εφαρμογή υπερήχων και το αποτέλεσμα έδειξε ότι παρατηρείται μηδενική αποδόμηση του SDBS.



Διάγραμμα 7: Επίδραση του H_2O_2 στην αποδόμηση του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων.

7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ SDBS ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΣΤΗΝ ΑΕΡΟΒΙΚΗ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

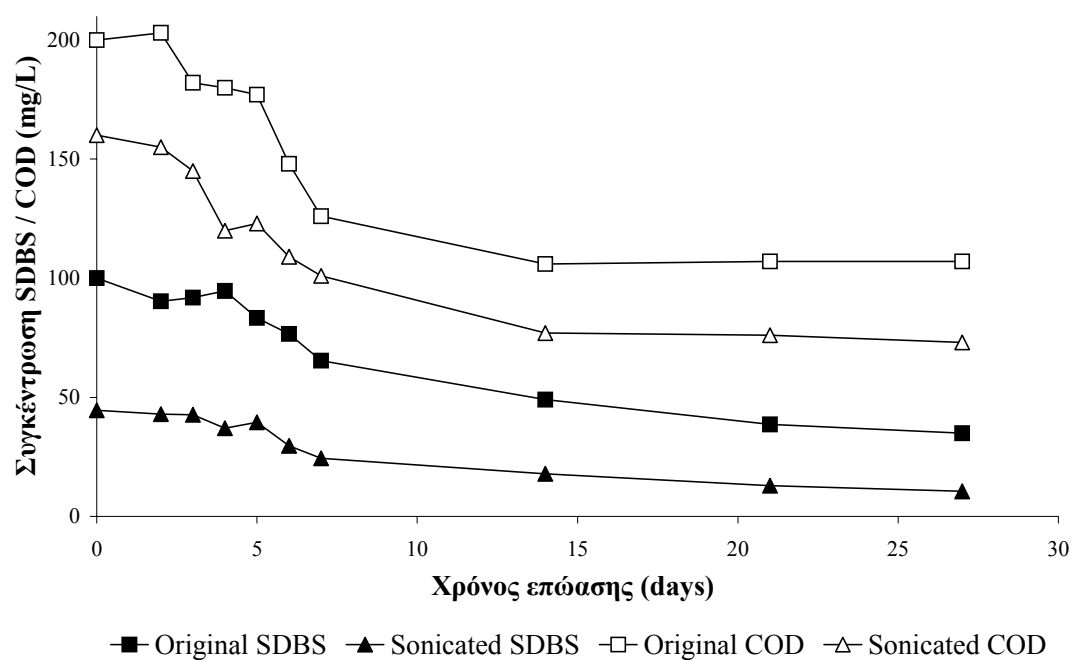
Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η υπερηχητική ακτινοβολία μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στις βιολογικές ιδιότητες των οργανικών διαλυμάτων, ενισχύοντας την βιοαποδομησιμότητα ή/και την μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων. Οι Gonze et al. [47] διαπίστωσαν ότι η επεξεργασία με υπερηχητική ακτινοβολία σε 500 kHz είναι σε θέση να μειώσει ουσιαστικά την τοξικότητα του πενταχλωροφαινολικού νατρίου στο *Vibrio fischeri* και στη *Daphnia magna*, ενώ οι Nagata et al. [45] ανέφεραν ότι η τοξικότητα της πενταχλωροφαινόλης στην *Salmonella typhimurium* στα στελέχη TA98 και TA100, μειώθηκε μετά από την υπερηχητική ακτινοβολία σε 200 kHz. Σε περαιτέρω μελέτες, η αεροβική βιοαποδομησιμότητα της 2,4-διχλωροφαινόλης βρέθηκε να αυξάνεται μετά από ακτινοβολία για 240 min σε 360 kHz [48], ενώ ακτινοβολία για 15 min σε 50 kHz βελτίωσε την αναερόβια χώνευση αποβλήτων υδατοκαλλιέργειας [49]. Λόγω των παραπάνω, αποφασίστηκε να αξιολογηθεί η επίδραση των υπερήχων ως μέθοδος προεπεξεργασίας στην αεροβική βιοαποδομησιμότητα του SDBS με τη βοήθεια πειραμάτων ανακινούμενων φιαλών.

Για τα πειράματα ανακινούμενων φιαλών, 200 ml ενός υδατικού διαλύματος SDBS 100 mg l⁻¹ (200 mg l⁻¹ COD) υπόκειντο στην υπερηχητική ακτινοβολία για 240 min σε 80 kHz, 150 W και σε σταθερή θερμοκρασία υδρόλουτρου 20 °C. Το προκύπτον διάλυμα εμβολιάστηκε με 1 ml ενεργούς ιλύος για την έναρξη της βιοαποδόμησης. Παράλληλα, 200 ml υδατικού διαλύματος SDBS 100 mg l⁻¹ (χωρίς την επίδραση υπερήχων) εμβολιάστηκαν επίσης για να αξιολογηθεί η αερόβια βιοαποδομησιμότητα των δειγμάτων SDBS. Δείγματα που λαμβάνονταν περιοδικά από τις φιάλες αναλύθηκαν όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε COD καθώς επίσης και τη συγκέντρωση του SDBS και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 8 που ακολουθεί. Όπως μπορεί να φανεί, το διάλυμα του SDBS στο οποίο δεν έχουν επιδράσει υπερήχοι, είναι μερικώς αερόβια βιοαποδομήσιμο και η μετατροπή του SDBS και του COD που καταγράφηκε μετά από 27 ημέρες βιοαποδόμησης είναι 65% και 51% αντίστοιχα. Αντίθετα, η σύζευξη της υπερηχητικής ακτινοβολίας με τη βιολογική αποδόμηση οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απόδοσης της επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1: Σύγκριση της απόδοσης επεξεργασίας μεταξύ της βιολογικής και της σύζευξης υπερηχητικής-βιολογικής αποδόμησης του SDBS.

Τύπος επεξεργασίας	Συζευγμένη επεξεργασία	Βιολογική επεξεργασία
Αποδόμηση του SDBS μετά το βήμα εφαρμογής υπερήχων (%)	55.5	-
Αποδόμηση του SDBS μετά το βήμα της βιολογικής επεξεργασίας (%)	76.2	65.0
Συνολική αποδόμηση του SDBS (%)	89.4	65.0
Μετατροπή του COD μετά το βήμα εφαρμογής υπερήχων (%)	20.0	-
Μετατροπή του COD μετά το βήμα της βιολογικής επεξεργασίας (%)	68.1	51.0
Συνολική μετατροπή του COD (%)	74.5	51.0

Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αναφορές από τους Patterson et al [11] οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της υγρής οξείδωσης (wet air oxidation) στην αερόβια βιοαποδομησιμότητα των διαλυμάτων του SDBS με τη βοήθεια πειραμάτων ανακινούμενων φιαλών. Ανέφεραν ότι η υγρή οξείδωση χωρίς κατάλυση ενός υδατικού διαλύματος SDBS 1600 mg l⁻¹ είχε σημαντικά θετική επίδραση στη βιοαποδομησιμότητα του. Το αρχικό, μη οξειδωμένο διάλυμα ήταν οριακά αερόβια αποδομήσιμο δεδομένου ότι καταγράφηκε απομάκρυνση του COD μόνο 15% μετά από 10 ημέρες βιοαποδόμησης με ιλύς ήδη εγκλιματισμένη στο SDBS και τους μεταβολίτες οξείδωσης του. Η σύζευξη της υγρής οξείδωσης με βιολογική μετά-επεξεργασία οδήγησε σε συνολικές απομακρύνσεις COD 70% ή και μεγαλύτερες ανάλογα με τις συνθήκες οξείδωσης που χρησιμοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 8: Διαγράμματα COD και συγκέντρωσης του SDBS συναρτήσει του χρόνου επώασης κατά τη διάρκεια πειραμάτων ανακινούμενων φιαλών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνολικά, τα παρόντα πειράματα αποκάλυψαν ότι κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του SDBS λαμβάνουν χώρα αλυσιδωτές αντιδράσεις ελεύθερων ριζών οι οποίες κυρίως γίνονται στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας και σε μικρότερο βαθμό στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Από την εξέταση των τρόπων βελτιστοποίησης της μεθόδου ρυθμίζοντας διάφορες παραμέτρους λειτουργίας εξήχθηκαν τα συμπεράσματα ότι η διάσπαση του SDBS αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση της ισχύς, της συχνότητας και της αρχικής συγκέντρωσης του τασενεργού. Αντιθέτως η προσθήκη NaCl και κατά συνέπεια η αύξηση της ιονικής ισχύος του διαλύματος, δεν ενισχύει την διάσπαση του SDBS.

Η σύζευξη της τεχνικής των υπερήχων με άλλες μεθόδους αποδείχτηκε ότι είναι ικανή να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η προσθήκη ιόντων Fe^{2+} ή αντιδραστηρίου Fenton οδήγησαν σε αύξηση της απόδοσης αποδόμησης του SDBS με την εφαρμογή υπερήχων. Αντίθετα, η προσθήκη H_2O_2 στο μίγμα αντίδρασης είχε ανασταλτική επίδραση στην αποδόμηση.

Τέλος, σύζευξη της υπερηχητικής ακτινοβολίας με τη βιολογική αποδόμηση οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απόδοσης της επεξεργασίας και κατά συνέπεια εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση υπερήχων ενισχύει το αερόβια αποδόμηση του SDBS. Συμπερασματικά λοιπόν, η τεχνική των υπερήχων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προκατεργασίας πριν από την βιολογική επεξεργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Scott M. J.; Jones M. N. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1508, 235
- [2] Field J. A.; Field T. M.; Poiger T.; Siegrist H.; Giger W. *Water Res.* **1995**, 29, 1301.
- [3] Schoeberl P.; Klotz H.; Spiker R.; Nitschke L. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1994**, 31, 243.
- [4] Beltran F. J.; Garcia-Araya J. F.; Alvarez P. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2214.
- [5] Moreno A.; Ferrer J.; Bravo J.; Berna J. L.; Cavalli L. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1998**, 35, 375.
- [6] Patterson D. A.; Metcalfe I. S.; Xiong F.; Livingston A. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 5507.
- [7] Delanghe B.; Mekras C. I.; Graham N. J. D. *Ozone Sci. Eng.* **1991**, 13, 639.
- [8] Tanaka S.; Ichikawa T. *Water Sci. Technol.* **1993**, 28, 103.
- [9] Lin S. H.; Lin C. M.; Leu H. G. *Water Res.* **1999**, 33, 1735.
- [10] Mantzavinos D.; Burrows D. M. P.; Willey R.; Lo Biundo G.; Zhang S. F.; Livingston A. G.; Metcalfe I. S.; *Water Res.* **2001**, 35, 3337.
- [11] Patterson D. A.; Metcalfe I. S.; Xiong F.; Livingston A. G. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77, 1039.
- [12] Zor S.; Yazici B.; Erbil M.; Galip H. *Water Res.* **1998**, 32, 579.
- [13] Κουϊμπζή Θ.; Φυτιάνου Κ.; Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. *Χημεία περιβάλλοντος*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, **1998**.

- [14] McMurry J. *Οργανική Χημεία Τόμος II*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, **2001**.
- [15] Παναγιώτου Κ. *Διεπιφανειακά φαινόμενα και κολλοειδή συστήματα*, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, **1998**.
- [16] Γκατσώνης Χ.; Πεγιάδου-Κοεμτζοπούλου Σ. *Οργανική Χημική τεχνολογία*, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, **1995**.
- [17] Myers D. *Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications*, Wiley – VCH, **1999**.
- [18] Perales J.; Manzano M., Sales D.; Quiroga J. *Intern. Biodet. & Biodegr.* **2003**, 51,187.
- [19] Γεωργάτσου Ι. *Εισαγωγή στην Βιοχημεία*, Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, **2001**.
- [20] Jensen J. *The Sci. of Tot. Envirt.* **1999**, 226, 93.
- [21] Watze de Wolf; Feijtel T. *Chemosphere* **1998**, 36, 1319.
- [22] Ince N.H.; Tezcanli G.; Belen R.K. Apikyan I.G. *Appl. Catal. B- Environ.* **2001**, 29, 167.
- [23] Thompson L. H.; Doraiswamy L. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1215.
- [24] Adewuyi Y.G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4681.[25]
- [25] Παπαδογιάννης Ι.Ν.; Σαμανίδου Β.Φ. *Ενόργανη Χημική Ανάλυση*, Πήγασος, Θεσσαλονίκη, **2001**.
- [26] Pobiner H. *Anal. Chem.* **1961**, 33, 1423.
- [27] Yim B.; Okuno H.; Nagata Y.; Nishimura R.; Maeda Y. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9, 209.
- [28] Vinodgopal K.; Ashokkumar M.; Grieser F. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 3338.

- [29] Mason T. J.; Lorimer J. P. *Applied Sonochemistry. The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [30] Psillakis E.; Mantzavinos D.; Kalogerakis N. Accepted and in press: *Chemosphere* **2003**.
- [31] Beckett M. A.; Hua I. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 3796.
- [32] Gogate P. R.; Wilhelm A. M.; Pandit A. B. *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 325.
- [33] Ince N. H.; Tezcanli G.; Belen R. K.; Apikyan I. G. *Appl. Catal. B-Environ.* **2001**, *29*, 167.
- [34] Wayment D. G.; Casadonte Jr. D. J. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, *9*, 251.
- [35] Alegria A. E.; Lion Y.; Kondo T.; Riesz P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4908.
- [36] Sostaric J. Z.; Riesz P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11010.
- [37] Psillakis E.; Kalogerakis N. *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 565.
- [38] Hunter R. J. *Foundations in Colloid Science Vol. 1*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [39] Seymour J. D.; Gupta R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3453.
- [40] Grieser F.; Ashokkumar M. *Adv. Colloid Interfac.* **2001**, *89-90*, 423.
- [41] Gogate P. R.; Mujumdar S.; Thampi J.; Wilhem A. M.; Pandit A. B. *Sep. Purif. Technol.* In Press, Corrected Proof, Available online **2003**.
- [42] Eastoe J.; Dalton J. S. *Adv. Colloid Interfac.* **2000**, *85*, 103.
- [43] Yim Y.; Yoo Y.; Maeda Y. *Chemosphere* **2003**, *50*, 1015.
- [44] Beckett M. A.; Hua I. *Water Res.* **2003**, *37*, 2372.
- [45] Nagata Y.; Nakagawa M.; Okuno H.; Mizukoshi Y.; Yim B.; Maeda Y. *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 115.

- [46] Gogate P. R.; Pandit A. B. *Adv. Environ. Res.* In Press, Corrected Proof, Available online **2003**.
- [47] Gonze E.; Fourel L.; Gonthier Y.; Boldo P.; Bernis A. *Chem. Eng. J.* **1999**, *73*, 93.
- [48] Tiehm A.; Kohnagel I.; Neis U. *Water Sci. Technol.* **2001**, *43*, 297.
- [49] McDermott B. L.; Chalmers A. D.; Goodwin J. A. S. *Environ. Technol.* **2001**, *22*, 823.