

[16/7/2018]

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ]
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Απόδοση διασποράς του
πετρελαίου σε υψηλές συνθήκες

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Εξεταστική επιτροπή

Δρ. Νικόλαος Καλογεράκης Καθηγητής Π.Κ(Επιβλέπων)

Δρ. Νικόλαος Πασαδάκης Καθηγητής Π.Κ

Δρ. Ελευθερία Αντωνίου

Μάριος Δασκαλάκης
Χανιά 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Του Τμήματος Μηχανικός Περιβάλλοντος ‘Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων’, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Καλόγεράκη. Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Καλόγεράκη Νικόλαο καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο που ανταποκρίνεται απολύτως στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή του καθ’ όλη την διάρκεια εκπόνησης. Επίσης ευχαριστώ τον κύριο Νικόλαο Πασαδάκη, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την παρουσία του στην τριμελή επιτροπή καθώς και για την συνεισφορά του με τις γνώσεις του πάνω στο αντικείμενο. Ιδιαίτερα θα ήθελα όμως να ευχαριστήσω την Ελευθερία Αντωνίου για την πολύτιμη βοήθεια της και καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου, για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου, για τις πολύτιμες υποδείξεις της, για την εξαιρετική και αποτελεσματική συνεργασία, και συμβολή της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας τόσο στο προπτυχιακό όσο και στο μεταπτυχιακό, μα πάνω από όλα για την απεριόριστη υπομονή που έδειξε και δείχνει με εμένα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους φίλους μου που πίστεψαν σε μένα και με ενθάρρυναν σε κάθε στάδιο των σπουδών μου, καθώς και όσους συναδέλφους συμφοιτητές συνέβαλαν με τα σχόλια, την κριτική και τις γνώσεις τους στην αντιμετώπιση των δυσκολιών. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς την οικογένειά μου και κυρίως τους γονείς μου Νικόλαο και Ελευθερία για την διαχρονική συμπαράστασή τους και την υλική και ηθική στήριξη των επιλογών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στον αιώνα που διανύουμε, η ζήτηση για πετρέλαιο ως πηγή ενέργειας και ως πρωτογενής πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία, έχει οδηγήσει σε αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής (Energy Information Administration, 1992). Το πετρέλαιο έχει ανακτηθεί ως επί το πλείστον με πετρελαϊκές γεωτρήσεις (οι φυσικές πηγές πετρελαίου είναι σπάνιες). Η διάτρηση διεξάγεται μετά από μελέτες δομικής γεωλογίας (στην κλίμακα δεξαμενών), ανάλυση ιζηματογενών λεκανών και χαρακτηρισμό δεξαμενών (κυρίως από την άποψη του πορώδους και της διαπερατότητας των δομών γεωλογικής δεξαμενής). Είναι εξευγενισμένο και διαχωρίζεται, πολύ εύκολα με απόσταξη, σε μια μεγάλη ποικιλία καταναλωτικών προϊόντων, από βενζίνη (πετρέλαιο) και κηροζίνη έως και χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πλαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Το πετρέλαιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή μιας ευρείας ποικιλίας υλικών και εκτιμάται ότι ο κόσμος καταναλώνει περίπου 95 εκατομμύρια βαρέλια κάθε μέρα. Ένα μεγάλο μέρος του προβλήματος της πετρελαϊκής ρύπανσης, προκύπτει από το γεγονός ότι, οι μεγάλες πετρελαιοπαραγωγικές χώρες δεν είναι οι κυριότεροι καταναλωτές πετρελαίου. Συνεπώς, χρειάζεται να γίνουν μαζικές μετακινήσεις πετρελαίου από περιοχές υψηλής παραγωγής, σε περιοχές υψηλής κατανάλωσης. Αυτές οι μαζικές μετακινήσεις έχουν ως αποτέλεσμα ενίοτε, να προκαλούνται ατυχήματα στη θάλασσα με τα δεξαμενόπλοια.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που επέφερε το ατύχημα του Deepwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού, από τη διαρροή του πετρελαίου, έθεσαν ως επιτακτική ανάγκη την αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων με μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον. Πετρελαιοκηλίδα δημιουργείται κατά την απελευθέρωση μείγματος υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον, συχνά εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ειδικότερα, στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν, να διεξαχθεί έρευνα σχετικά με τον τρόπο κατά τον οποίο μπορεί να ενισχυθεί η βιοαποικοδόμηση σε βαθιά θάλασσα, δηλαδή υπό υψηλή πίεση, δίνοντας έμφαση στην ενίσχυση της υποβάθμισης του αργού πετρελαίου, μέσω των βιοτασιενεργών ουσιών.

Τα τελευταία χρόνια, οι βιοτασιενεργές ουσίες, όπως επίσης και ο συνδυασμός τους με τη μέθοδο της βιοεξυγίανσης, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως βασικός τρόπος αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων. Πρόκειται για αμφίφυλα πολυμερή βιολογικής προέλευσης, τα οποία έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούν τους υδρόφοβους ρύπους στην υδατική φάση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα βιολογικών τασιενεργών ουσιών με τη χρήση του πρωτοκόλλου της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον και ακολούθως, αναπτύχθηκε αντίστοιχο πρωτόκολλο για συνθήκες υψηλής πίεσης, με χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Με βάση τα πρωτόκολλα, αξιολογήθηκαν βιοτασιενεργές ουσίες ως προς την ικανότητά τους να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο στην υδατική φάση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1.2 Διαρροή λαδιού.....	8
1.1.3 Σύνθεση Crude oil	9
1.2.Φυσική τύχη του ακατέργαστου πετρελαίου	11
1.2.1. Πραγματική τύχη του πετρελαίου.....	12
1.3. Ατυχήματα στους ωκεανούς και ο ρόλος που παίζουν οι μικροοργανισμοί	13
1.3.1 DeepWater Horizon.....	13
1.3.2. Επιπτώσεις του Deepwater Horizon	15
1.4. Αντιμετώπιση διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα.....	17
1.5. Τεχνικές Τρέχουσας Ανταπόκρισης σε πετρελαιοκηλίδες σε θαλάσσια περιβάλλοντα.....	22
1.6. Συμπεριφορά πετρελαίου στο βάθος της θάλασσας	24
1.7. Ο Ρόλος των Επιφανειοδραστικών Ενώσεων Βιολογικής Προέλευσης (biosurfactants).....	26
1.7.2. Μηχανισμός δράσης και αποδοτικότητα των βιοτασιενεργών ουσιών	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	31
2.1 Πειραματική διάταξη (set up).....	31
2.2 Εκχύλιση - Liquid to liquid Extraction	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	35
Πρωτόκολλο αποτελεσματικότητας τασιενεργών ουσιών	35
3.1 Διαδικασία προσδιορισμού καμπύλης βαθμονόμησης για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αργού πετρελαίου στη υδατική φάση.....	35
3.2 Διαδικασία προσδιορισμού της απόδοσης των βιοτασιενεργών ουσιών με χρήση του πρωτοκόλλου Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA)	37
3.1.1 Εφαρμογή του πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.	37

3.3 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.....	39
3.3.1 Προσαρμογή του πρωτοκόλλου σε υψηλή πίεση- Αρχικό πείραμα, Επίδραση της συγκέντρωσης.....	39
3.4 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με αναλογίες πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.	44
3.5 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Χρήση baffle στον αντιδραστήρα.	45
3.6 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιλογή καταλληλότερης ταχύτητας στροφών.....	47
3.7 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σύγκριση των baffles.	48
3.8 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε υψηλές συνθήκες.	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	52
4.1 Διαδικασία προσδιορισμού της απόδοσης των βιοτασιενεργών ουσιών με χρήση του πρωτοκόλλου Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA).	52
4.1.1 Εφαρμογή του πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.	52
4.1.2 Υπολογισμός της θεωρητικής απόδοσης του πρωτοκόλλου της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον σε υψηλή πίεση.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	59

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης αργού πετρελαίου	37
Γράφημα 2 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε ατμοσφαιρική πίεση) Oil Begone	41
Γράφημα 3 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση) Oil Begone	41
Γράφημα 4 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση) Experimental	42
Γράφημα 5 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση) Marichem	42
Γράφημα 6 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών (υψηλή πίεση)με βάσει το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής.	43
Γράφημα 7: Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση	43
Γράφημα 8:Μέση απόδοση αποδόμηση των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) χωρίς χρήση baffle.	45
Γράφημα 9 Μέση απόδοση αποδόμηση των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) με χρήση baffle (1cm).....	46
Γράφημα 10 Μέση αποδόση αποδόμησης Marichem σε διαφορετικές στροφές ανάδευσης στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση)	48
Γράφημα 11 Μέση απόδοση αποδόμησης Marichem στον αντιδραστήρα με τη χρήση των 2 baffle (comparison)	49
Γράφημα 12 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) σε 650 rpm με baffle (0.6 cm)	49
Γράφημα 13 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (υψηλή πίεση) με τις νέες συνθήκες.	51
Γράφημα 14 Μέση απόδοση αποδόμηση βιοτασιενεργών ουσιών (ατμοσφαιρική πίεση)με βάσει το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής.....	52
Γράφημα 15 Θεωρητική απόδοση πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα σε υψηλή πίεση.	53
Γράφημα 16:Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Marichem ...	54
Γράφημα 17:Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Oiler.....	55
Γράφημα 18:Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το BIO 2.....	55
Γράφημα 19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Gemtek SC1000.....	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Χάρτης των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων.	8
Εικόνα 2 :Σύνθεση Crude Oil	10
Εικόνα 3: Ετήσια εισροή πετρελαίου στους ωκεανούς	13
Εικόνα 4: Το αθροιστικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα του DWH	15
Εικόνα 5: Πτηνό που έχει μολυνθεί από το πετρέλαιο του DWH.....	16
Εικόνα 6:Πτηνό που έχει μολυνθεί από το πετρέλαιο του DWH.....	17
Εικόνα 7: Βιολογικές Επιπτώσεις του DWH.....	17
Εικόνα 8: Μηχανικός τρόπος ανάκτησης πετρελαίου.	18
Εικόνα 9: Διάφορα σενάρια συμπεριφοράς του πετρελαίου αναλόγως τον τρόπο με τον οποίο τοποθετείται ο διασκορπιστής	19
Εικόνα 10: Απελευθέρωση μηχανισμού συγκράτησης.	19
Εικόνα 11: Ελεγχόμενη καύση πετρελαίου.	20
Εικόνα 12:Ρίψη διασκορπιστή μέσω αεροπλάνου.	20
Εικόνα 13:Διάφορες τεχνικές Ανταπόκρισης.	21
Εικόνα 14 Τεχνικές αντιμετώπισης-καθαρισμού των Πετρελαιοκηλίδων.....	21
Εικόνα 15: Τεχνολογίες για επείγουσα αντιμετώπιση έκχυσης πετρελαίου σε θαλάσσια συστήματα.	23
Εικόνα 16: Δομή μορίου επιφανειοδραστικής ουσίας.....	27
Εικόνα 17: Πετρέλαιο αναμειγμένο στη θάλασσα.	28
Εικόνα 18: Ο αντιδραστήρας της Parr Instruments	31
Εικόνα 19: Η συσκευή ελέγχου του αντιδραστήρα και οι φιάλες με την παροχή αέρα και αζώτου	32
Εικόνα 20: Ολόκληρη η διάταξη του αντιδραστήρα	32
Εικόνα 21: Water bath της Witeg.....	33
Εικόνα 22: Liquid-to-liquid Extraction	34
Εικόνα 23 Baffled Flask	38

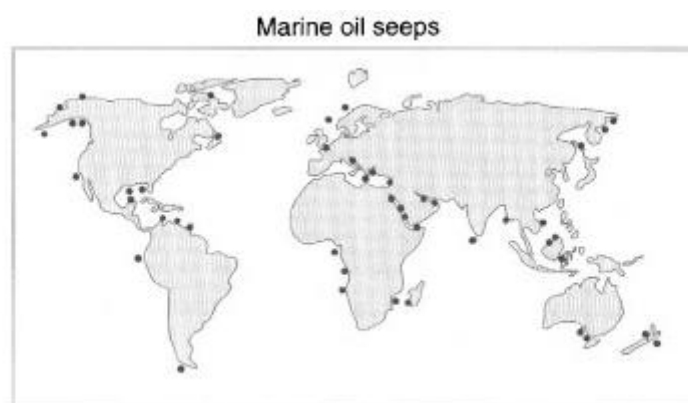
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.2 Διαρροή λαδιού

Τα τελευταία χρόνια, έχει δημιουργηθεί η ανάγκη εξόρυξης πετρελαίου από τη θάλασσα. Η ανάγκη προκλήθηκε από το γεγονός ότι τα κοιτάσματα πετρελαίου στη στεριά έχουν αρκετά λιγοστεύσει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προκληθούν αρκετά ατυχήματα, με τη διαρροή του πετρελαίου να φτάνει έως και στην επιφάνεια της θάλασσας.

Τα θαλάσσια κοιτάσματα είναι ευρέως διαδεδομένα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1, και αποτελούν σημαντική πηγή πετρελαίου στους ωκεανούς του κόσμου. Το εμπόριο του πετρελαίου, παρέχει περίπου το 62% των συνολικών εκπομπών του στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον της Βόρειας Αμερικής και το 47% του κόσμου. (R. C. Prince 2004)



Εικόνα 1: Χάρτης των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων.

Οι καταστροφικές διαρροές από δεξαμενόπλοια και άλλα πλοία είναι γνωστά, αλλά στην πραγματικότητα η συμβολή τους στη συνολική εισροή πετρελαίου στους ωκεανούς είναι σχετικά μικρή, περίπου το 8% της παγκόσμιας εισροής, και το 2% των εισροών στη Βόρειο Αμερική. (R. C. Prince 2004)

1.1.3 Σύνθεση Crude oil

Τα ακατέργαστα έλαια είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων με σημαντικές ποσότητες (τυπικά περίπου 15%) ενώσεων που περιέχουν επιπλέον ετεροάτομα όπως οξυγόνο, θείο ή άζωτο.

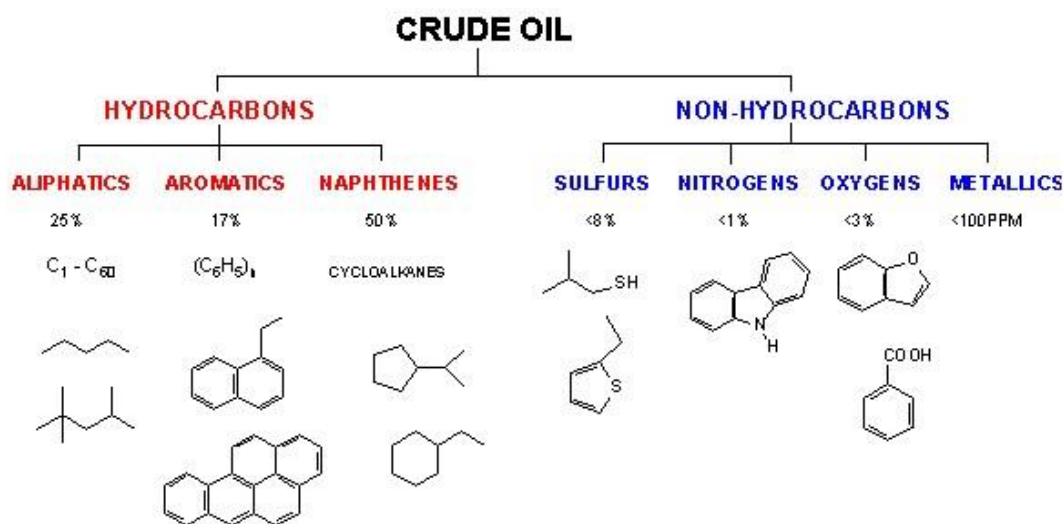
Η αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα των υδρογονανθράκων είναι τυπικά μεταξύ 1,5 και 2, γεγονός που υποδεικνύει ένα μίγμα αλειφατικών (οι κύριοι άνθρακες είναι $-CH_2-$ είτε ως γραμμικά μόρια, γνωστά ως παραφίνες είτε ως δακτύλιοι γνωστά ως ναφθενικά) και αρωματικά είδη (κύριοι άνθρακες είναι $-HC=CH-$ στους δακτυλίους). Τα αλκένια και τα αλκίνια, γραμμικά ακόρεστα μόρια, είναι σπάνια στα ακατέργαστα έλαια, αν και μπορούν να είναι άφθονα σε ορισμένα εκλεπτυσμένα προϊόντα όπως η βενζίνη. Η μέση σύνθεση για πάνω από 525 ακατέργαστα έλαια είναι ως κορεσμένα 58,2%, 28,6% αρωματικά και 14,2% πολικές ενώσεις, σημειώνοντας ότι οι απόλυτες τιμές ποικίλλουν ευρέως σε διαφορετικά έλαια. Κατά μέσο όρο, υπάρχει έντονη ισοτιμία μεταξύ παραφινών, ναφθενών και αρωματικών υδρογονανθράκων σε ακατέργαστα έλαια. (R. C. Prince 2004)(Liu et al. 2016)

Αρκετά εκατοντάδες διαφορετικά είδη αργού πετρελαίου παράγονται σήμερα, και η χημική τους σύνθεση και ιδιότητες ποικίλουν αρκετά. Τυπικά ταξινομούνται ανάλογα με την πυκνότητα τους. Τα ελαφρά έλαια έχουν υψηλότερες αναλογίες υδρογονανθράκων. Τα βαριά έλαια είναι πλούσια σε πολικά και ασφαλτικά. Ειδικότερα, το ορυκτό πετρέλαιο, ή **αργό πετρέλαιο** όπως λέγεται, μπορεί να ποικίλει στην εμφάνιση, τη σύνθεση, και την καθαρότητα. Λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση των πετρελαίων, αυτά κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Παραφινικά πετρέλαια. Αυτά περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς. Και τα μεν πρώτα της σειράς αυτής μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο παρατηρούνται και στα αέρια που συνοδεύουν το πετρέλαιο στην εξόρυξή του.
2. Ασφαλτικά πετρέλαια. Αυτά δίνουν περισσότερο βαρέα κλάσματα όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα των πετρελαίων αυτών αποτελούνται κυρίως από κεκορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια) της πολυμεθυλενικής σειράς, και

3. Ασφαλτοπαραφινικά πετρέλαια. Αυτά αποτελούν μίξη των παραπάνω κατηγοριών όπου η μία σειρά δεν υπερτερεί της άλλης.

Το αργό πετρέλαιο μεταφέρεται σε μεγαλύτερους όγκους, τόσο στους υποθαλάσσιους αγωγούς όσο και στα δεξαμενόπλοια. Εξαγόμενα προϊόντα αποστέλλονται επίσης, και φυσικά όλα τα πλοία περιέχουν μεγάλες ποσότητες καυσίμων για τη δική τους προώθηση.(R. C. Prince 2004)



Εικόνα 2 :Σύνθεση Crude Oil

Ο καθαρισμός του αργού πετρελαίου για εμπορικές εφαρμογές ξεκινά με απόσταξη και η απλούστερη διάκριση των διαφόρων ραφιναρισμένων προϊόντων μπορεί να σχετίζεται με αυτή τη διαδικασία. Το πιο πτητικό υγρό προϊόν είναι βενζίνη αεροπορίας, ακολουθούμενη από βενζίνη αυτοκινήτου, πετρέλαιο ντίζελ και θέρμανσης, και στη συνέχεια τα βαριά έλαια που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία πλοίων και κάποια ηλεκτρική παραγωγή.

1.2.Φυσική τύχη του ακατέργαστου πετρελαίου

Όταν το πετρέλαιο εισέρχεται στους ωκεανούς από διαρροή, αστική απορροή ή διαρροή από μονάδα παραγωγής, αγωγό ή δεξαμενόπλοιο, υπόκειται σε μια ομάδα φαινομένων που συνήθως ομαδοποιούνται με τον όρο "weathering". Σχεδόν όλα τα έλαια επιπλέουν, επιτρέποντας στα μικρότερα μόρια να εξατμιστούν. Αυτά τα μόρια είτε αποικοδομούνται φωτοχημικά είτε πλένονται από την ατμόσφαιρα σε βροχή και στη συνέχεια υποβάλλονται σε βιοαποικοδόμηση.(R. C. Prince 2004)

Δύο ανταγωνιστικές διαδικασίες γαλακτωματοποίησης εμφανίζονται ως μίγμα νερού και ελαίου. Το νερό μπορεί να παρασύρεται στο λάδι για να σχηματίσει ένα γαλάκτωμα γνωστό ως μους, ή το πετρέλαιο μπορεί να διασκορπιστεί στη στήλη ύδατος ως αιώρημα μικρών σταγονιδίων. Τα μους είναι αξιοσημείωτα επίμονα και θεωρούνται πρόδρομοι των μπαλών πίσσας που μπορούν να διαρκέσουν για δεκαετίες. Τα χημικά μέσα διασποράς που διασπών τα γαλακτώματα και διεγείρουν τη φυσική διεργασία διασποράς, είναι αποτελεσματικά εργαλεία στην "εργαλειοθήκη" αντίδρασης πετρελαιοκηλίδας.

Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι αξιοσημείωτα αδιάλυτοι, αλλά τα μικρά αρωματικά, ιδιαίτερα τα περιβόητα BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια) και τα μικρά πολικά μόρια όπως ναφθενικά οξέα διαλύονται από επιπλέουσες κηλίδες ή διασκορπισμένα έλαια και ακόμη από έλαια ακινητοποιημένα σε ιζήματα και σωματίδια ακτογραμμής. Και πάλι, η τελική τους τύχη είναι η βιοαποικοδόμηση. (R. C. Prince 2004)

1.2.1. Πραγματική τύχη του πετρελαίου

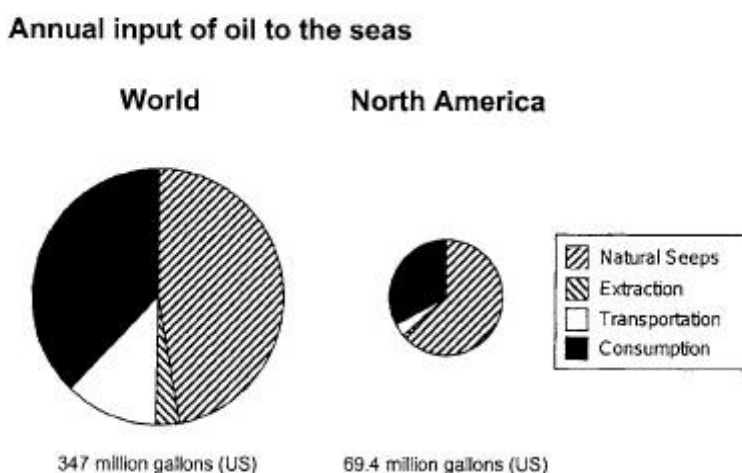
Μόνο δύο διαδικασίες, η καύση και η βιοαποικοδόμηση, στην πραγματικότητα εξαλείφουν το πετρέλαιο μετατρέποντάς το σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η βιοαποικοδόμηση απομακρύνει το πετρέλαιο από το περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μια ποικιλία ομάδων μικροοργανισμών έχει εξελιχθεί για να αποικοδομεί τους υδρογονάνθρακες, πολλοί από τους οποίους μπορούν να ζήσουν με υδρογονάνθρακες ως μοναδική πηγή άνθρακα. Είναι πιθανώς πανταχού παρόν, έχουν βρεθεί σε όλα σχεδόν τα φυσικά περιβάλλοντα όπου έχουν αναζητηθεί και προφανώς είναι πολύ αποτελεσματικά, αφού καταναλώνουν τη συντριπτική πλειοψηφία του πετρελαίου που εισέρχεται στους ωκεανούς του πλανήτη από φυσικές εκρήξεις για εκατομμύρια χρόνια (600.000 τόνοι $>$ 600 εκατομμύρια λίτρα, ετησίως). Αυτό που διαχωρίζει αυτούς τους οργανισμούς είναι η ικανότητά τους να μετατρέπουν υδρογονάνθρακες σε οργανικές αλκοόλες και οξέα που εισέρχονται στον κυτταρικό μεταβολισμό. (R. C. Prince 2004)

Έτσι, τα εξευγενισμένα προϊόντα, όπως η βενζίνη, τα πετρελαιοειδή και τα καύσιμα, που είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου υδρογονάνθρακες, είναι ουσιαστικά πλήρως βιοαποικοδομήσιμα. Μια σημαντική διάκριση μεταξύ μικροοργανισμών που αποικοδομούν υδρογονάνθρακες είναι ότι διαλυτοποιούν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα ζώα και τα φυτά μπορούν επίσης να ενεργοποιήσουν αυτά τα μόρια, αλλά το κάνουν με ενζυμικά συστήματα που σχηματίζουν σταθερές μεταβολές των πολυκυκλικών υδρογονανθράκων.

Την τελευταία δεκαετία κατέστη σαφές ότι οι υδρογονάνθρακες υποβαθμίζονται επίσης υπό αναερόβιες συνθήκες. Οι μικρές υδατοδιαλυτές αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο, υποβάλλονται σε βιοαποικοδόμηση υπό συνθήκες με μειωμένα θειικά, νιτρικά αλάτια, Μεγαλύτεροι υδρογονάνθρακες, όπως ν-αλκάνια έως $\text{nC}_{34}\text{H}_{70}$ και αρωματικούς υδρογονάνθρακες δύο και τεσσάρων δακτυλίων επίσης βιοαποικοδομούνται υπό αναερόβιες συνθήκες. (R. C. Prince 2004)

1.3. Ατυχήματα στους ωκεανούς και ο ρόλος που παίζουν οι μικροοργανισμοί

Η πρώτη μεγάλη θαλάσσια πετρελαιοκηλίδα σημειώθηκε το 1907 με τη βύθιση του Thomas W. Lawson, που απελευθέρωσε 7400 τόνους παραφινέλαιου στα ανοικτά των ακτών του Ηνωμένου Βασιλείου. Έκτοτε, οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι περισσότεροι από 7 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον από πάνω από 140 μεγάλες διαρροές, με την καταστροφή του Deepwater Horizon (DWH) να απελευθερώνει πάνω από 700 000 τόνους αργού πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού. Ενώ τα ατυχήματα όπως το DWH είναι ευρέως γνωστά, περισσότερο από το 90% της πετρελαϊκής ρύπανσης προέρχεται από μη φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, συμπεριλαμβανομένης της απόρριψης από χερσαίες πηγές και συνήθεις εργασίες πλοίων. Οι πετρελαιοκηλίδες μπορεί να έχουν εκτεταμένες περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. (R. C. Prince 2004)



Εικόνα 3: Ετήσια εισροή πετρελαίου στους ωκεανούς

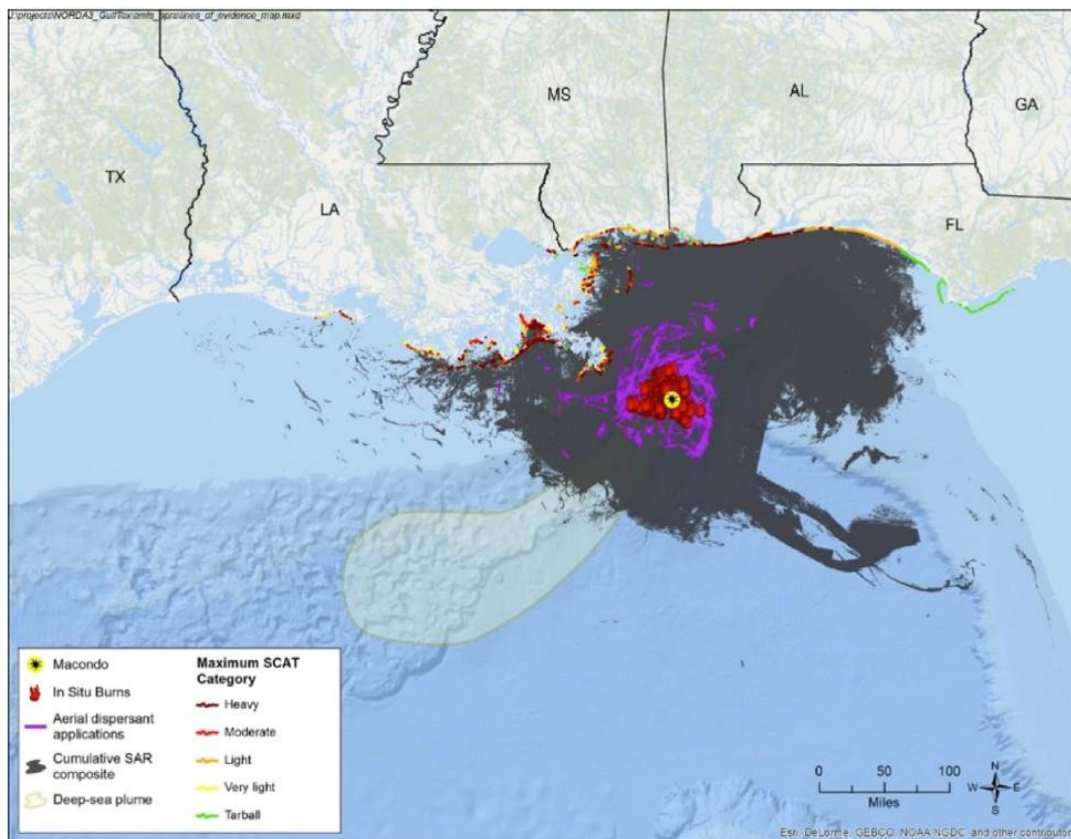
1.3.1 DeepWater Horizon

Λίγο μετά την έκρηξη του Deepwater Horizon εμφανίστηκαν στην επιφάνεια μεγάλες ποσότητες πετρελαίου, λόγω του μεγάλου βάθους, μια άγνωστη αλλά δυνητικά μεγάλη ποσότητα πετρελαίου είχε παγιδευτεί σε βαθιά νερά. Ήταν μια πρόκληση να βρεθεί αυτό το είδος πλούμιου και να χαρακτηριστεί πώς η σύνθεσή του άλλαξε με το χρόνο ως αποτέλεσμα των φυσικών και μικροβιακών διεργασιών. (Beyer et al. 2016)

Το πλούμιο εμπλουτίστηκε κατά προτίμηση με υδατοδιαλυτά συστατικά, υποδεικνύοντας ότι η υδατική διάλυση παίζει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό του πλουμίου, ενώ οι τύποι των σχετικά αδιάλυτων συστατικών πετρελαίου ελέγχονταν αρχικά με άλλες μεθόδους. Αν και οι εύκολοι διαλυτοί υδρογονάνθρακες αποτελούσαν περίπου το 25% του διαρρέοντος μίγματος κατά μάζα, τα υπόγεια χημικά δεδομένα έδειξαν ότι αυτές οι ενώσεις αποτελούσαν περίπου το 69% της μάζας του πλουμίου. Μόνο το 31% περίπου της μάζας του πλουμίου μεταφέρθηκε αρχικά με τη μορφή παγιδευμένων σταγονιδίων ελαίου. (Ziervogel and Arnosti 2016)



Η διαρροή πετρελαίου Deepwater Horizon (DWH) τον Απρίλιο του 2010, ήταν το μεγαλύτερο ατύχημα στην ιστορία της βιομηχανίας ανοικτής θαλάσσης πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ήταν επίσης το πρώτο ατύχημα αυτού του μεγέθους που επηρέασε τα θαλάσσια περιβάλλοντα βαθέων υδάτων, καθώς μεγάλες ποσότητες αερίου και διαλυμένων υδρογονανθράκων απελευθερώνονταν από τον σπασμένο σωλήνα ανύψωσης, σχηματίζοντας διαλυμένα διαλύματα υδρογονανθράκων σε βάθη μεταξύ 1000m και 1300m. (Ziervogel and Arnosti 2016)



Εικόνα 4: Το αθροιστικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα του DWH

1.3.2. Επιπτώσεις του Deepwater Horizon

Το πετρέλαιο ήταν τοξικό για ένα ευρύ φάσμα οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου του πλαγκτόν, των ασπόνδυλων, των ψαριών, των πτηνών και των θαλάσσιων θηλαστικών, προκαλώντας ένα ευρύ φάσμα ανεπιθύμητων ενεργειών όπως μειωμένη ανάπτυξη, ασθένεια, μειωμένη αναπαραγωγή, εξασθενημένη φυσιολογική υγεία και θνησιμότητα. (Beyer et al. 2016; Liu et al. 2016)

Οι συγκεντρώσεις του πετρελαίου που υπερβαίνουν το κατώτατο όριο τοξικότητας παρατηρήθηκαν σε επιφανειακά ύδατα, ιζήματα και βιότοπους σε λίγες περιοχές, παρόλο που η έκταση και ο βαθμός του λαδιού ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με το χρόνο και τη θέση. Η χρήση παραγόντων διασποράς πετρελαίου στα υπεράκτια ύδατα ενίσχυσε την βακτηριακή υποβάθμιση του πετρελαίου, αλλά αύξησε επίσης τη βιοδιαθεσιμότητα (και κατά συνέπεια την οικοτοξικότητα) του πετρελαίου σε ορισμένους υπεράκτιους οικοτόπους. (Beyer et al. 2016; Liu et al. 2016; Ziervogel and Arnosti 2016)

Η έκθεση σε πετρέλαιο προκάλεσε τραυματισμούς σε ένα ευρύ φάσμα οικοτόπων, ειδών και οικολογικών λειτουργιών σε μεγάλη έκταση αν και η κατάσταση βελτιώθηκε σημαντικά από το 2010 μέχρι σήμερα.



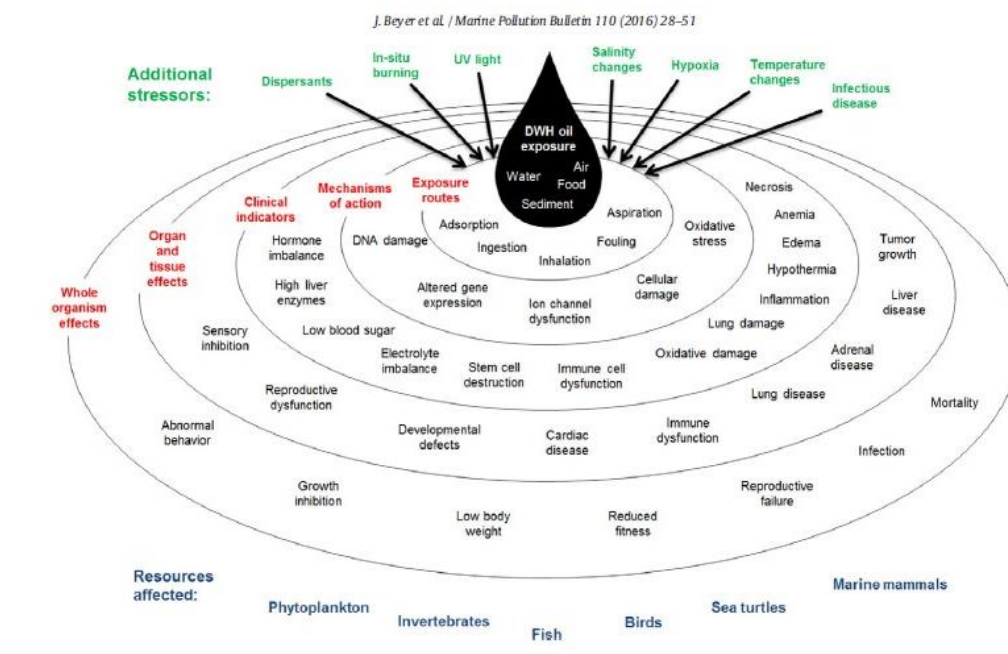
Εικόνα 5: Πτηνό που έχει μολυνθεί από το πετρέλαιο του DWH

Οι οικολογικοί πόροι που επηρεάστηκαν ιδιαίτερα από το πετρέλαιο του DWH περιλαμβάνουν βαθιά οικοσυστήματα θαλάσσιου βυθού και κοράλλια βαθέων υδάτων, οικοσυστήματα με αλατούχα εδάφη, οργανισμούς που ζουν στα ιζήματα ακτών και αμμόλοφους παραλίας, ψάρια κοντά στην ξηρά, πλωτά ποτάμια, παράκτιες περιοχές, θαλάσσιες χελώνες, δελφίνια και άλλα κητοειδή.

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλά κενά γνώσης και ερευνητικές ανάγκες που εξακολουθούν να υπάρχουν, η ευρεία συλλογή περιβαλλοντικών ερευνών που διεξήχθησαν μετά το DWH συμβάλλει σημαντικά στην κατανόηση των οικολογικών επιπτώσεων των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων τόσο πριν όσο και μετά τη διαρροή, προκειμένου να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις τέτοιων γεγονότων.



Εικόνα 6: Πτηνό που έχει μολυνθεί από το πετρέλαιο του DWH



Εικόνα 7: Βιολογικές Επιπτώσεις του DWH.

1.4. Αντιμετώπιση διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα

Όταν το πετρέλαιο χυθεί στη θάλασσα, η ανάπτυξη μηχανικού εξοπλισμού σχεδιασμένου για συγκράτηση και ανάκτηση είναι συχνά αργή και αναποτελεσματική αντίδραση. Η ταχεία εξάπλωση του πετρελαίου, ο αργός ρυθμός με τον οποίο ο μηχανικός εξοπλισμός μπορεί να συναντήσει το πετρέλαιο και οι παρεμβολές από τα κύματα και τα ρεύματα συχνά περιορίζουν την αποτελεσματικότητα ανάκτησης σε λιγότερο από 20% του πετρελαίου, πολύ λιγότερο σε συνθήκες ισχυρού ανέμου και καιρού. Το μη ανακτώμενο πετρέλαιο παραμένει στο περιβάλλον και υφίσταται διάφορες διεργασίες, με τις πιο σοβαρές περιβαλλοντικές συνέπειες που προκαλεί στις

ακτές. Το πετρέλαιο αυξάνει την πιθανότητα μόλυνσης για τα διάφορα νοσήματα και για τα ζώα. Η καύση πετρελαιοκηλίδας σε ένα σε ελεγχόμενες, ώστε να μην τεθεί σε κίνδυνο ο όγκος του εναπομείναντος φορτίου ή άλλων περιουσιακών στοιχείων απόκρισης, μπορεί να απομακρύνει γρήγορα το πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού. (R. C. Prince 2004)

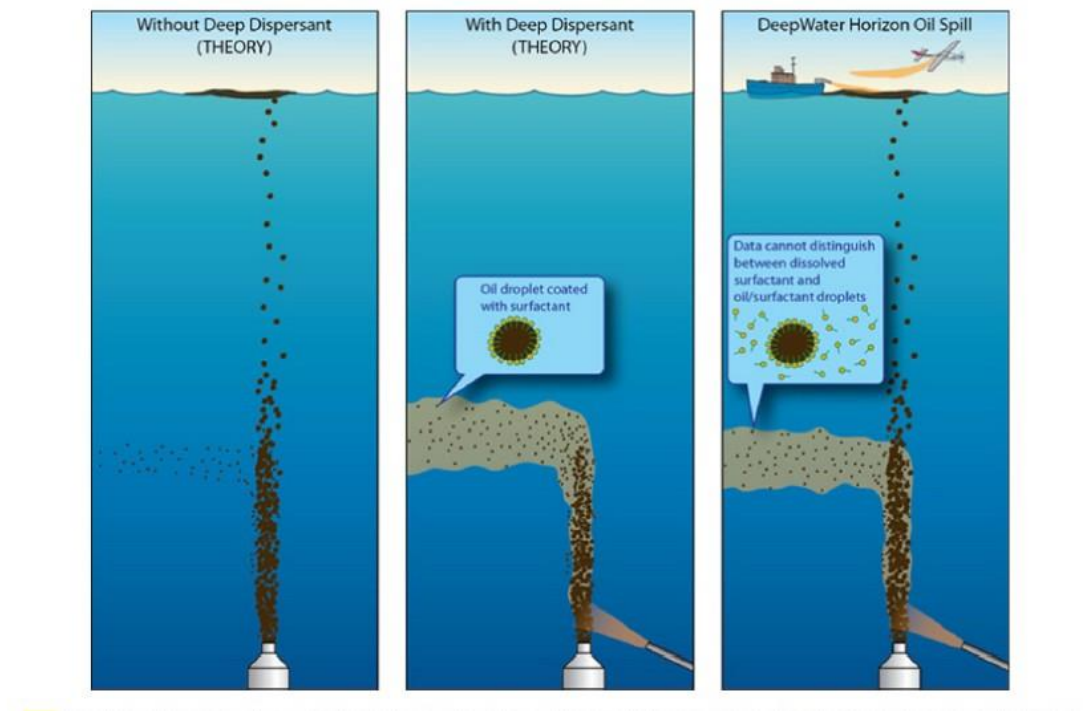


Mechanical skimmers working inside boom. Source: U.S. Coast Guard, Credit: Patrick Kelley

Εικόνα 8: Μηχανικός τρόπος ανάκτησης πετρελαίου.

Μια πολλά υποσχόμενη λύση είναι οι διασκορπιστές. Αναγνωρίζονται ευρέως από πολλούς ρυθμιστικούς οργανισμούς ως αποτελεσματική αντίδραση στη θάλασσα που παρέχουν ένα καθαρό περιβαλλοντικό όφελος σε σύγκριση με την εξάρτηση μόνο από την μηχανική ανάκτηση.

Οι διασκορπιστές υπήρξαν μια αποτελεσματική πτυχή της απόκρισης πετρελαιοκηλίδας τα τελευταία 30 χρόνια, με εφαρμογές σε μεγάλα και μικρότερα περιστατικά πετρελαιοκηλίδας σε πολλούς από τους ωκεανούς του πλανήτη, οι οργανώσεις ιδιωτικών και κυβερνητικών ερευνητικών οργανισμών, συχνά οργανώνουν κρίσιμες εκτιμήσεις των επιδόσεων διασποράς, χρησιμοποιώντας ελεγχόμενες απελευθερώσεις μεγάλων ποσοτήτων πετρελαίου και διασποράς σε πραγματικές συνθήκες. (R. C. Prince 2004)



Εικόνα 9: Διάφορα σενάρια συμπεριφοράς του πετρελαίου αναλόγως τον τρόπο με τον οποίο τοποθετείται ο διασκορπιστής



Unloading oil containment boom.
Source: U.S. Coast Guard, Credit:
Patrick Kelley

Εικόνα 10: Απελευθέρωση μηχανισμού συγκράτησης.

Μια σειρά προϊόντων διασποράς αποθηκεύονται και διατηρούνται για άμεση απόκριση από τη διαρροή και μερικά έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά σε ένα ευρύ φάσμα τύπων πετρελαίου και περιβαλλοντικών συνθηκών. Ένας σημαντικός

περιβαλλοντικός προβληματισμός που συνδέεται με τη χρήση διασκορπισμού είναι, η εκτίμηση των συνεπειών του ανεπεξέργαστου πετρελαίου στο περιβάλλον τόσο στα φυτά και ζώα όσο και στην θάλασσα και ακτές του.(Beyer et al. 2016; R. C. Prince 2004)



Εικόνα 11: Ελεγχόμενη καύση πετρελαίου.

Οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι του διεσπαρμένου πετρελαίου μειώνονται περαιτέρω λόγω της ταχείας αποικοδόμησης των μικρών, διεσπαρμένων σταγονιδίων πετρελαίου που κινούνται μέσω της στήλης ύδατος, σε σύγκριση με την παραμονή που παρατηρείται για το πετρέλαιο συσσωρεύεται στις ακτές και ενσωματώνεται στα ιζήματα. (Stout et al. 2017)



Εικόνα 12: Ρίψη διασκορπιστή μέσω αεροπλάνου.

Και επειδή τα μικρά σταγονίδια πετρελαίου είναι ευρέως διασκορπισμένα στη στήλη νερού το άζωτο και ο φώσφορος που απαιτούνται για την υποστήριξη της βακτηριακής αποικοδόμησης του αραιωμένου πετρελαίου επαρκεί για να διατηρηθεί μια βιώσιμη αποικοδομητική κοινότητα σε συνδυασμό με τα σταγονίδια πετρελαίου. Επιπλέον, οι εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι μερικοί διασκορπιστές μπορούν να ενισχύσουν τον αρχικό ρυθμό αποικοδόμησης του πετρελαίου λόγω της παρουσίας συστατικών που χρησιμεύουν ως αρχικά υποστρώματα για τη δημιουργία βακτηριακής ανάπτυξης. (Mapelli et al. 2017) (Μαρία Π. Νικολοπούλου et al, 2005)(Εμμανουελα Κορκάκακη et al, 2012)

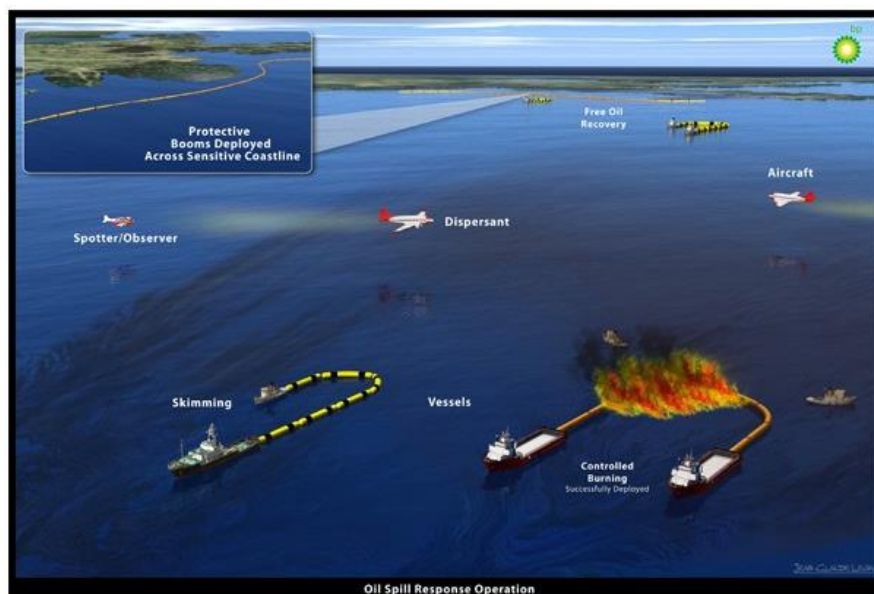
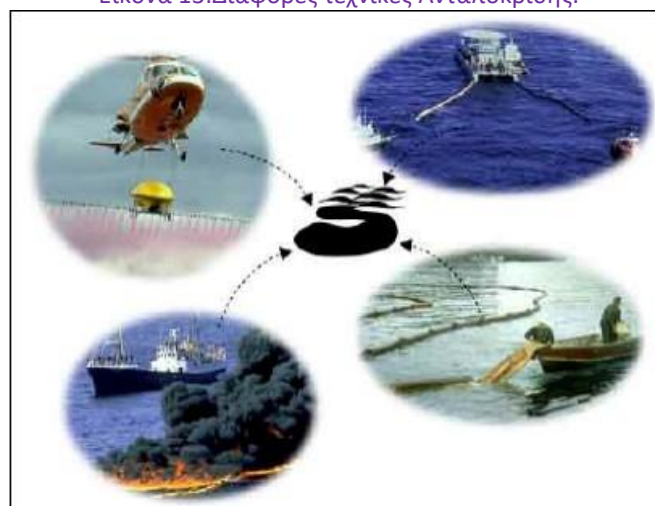


Diagram of different response efforts. Source: British Petroleum

Εικόνα 13:Διάφορες τεχνικές Ανταπόκρισης.



Εικόνα 14 Τεχνικές αντιμετώπισης-καθαρισμού των Πετρελαιοκηλίδων

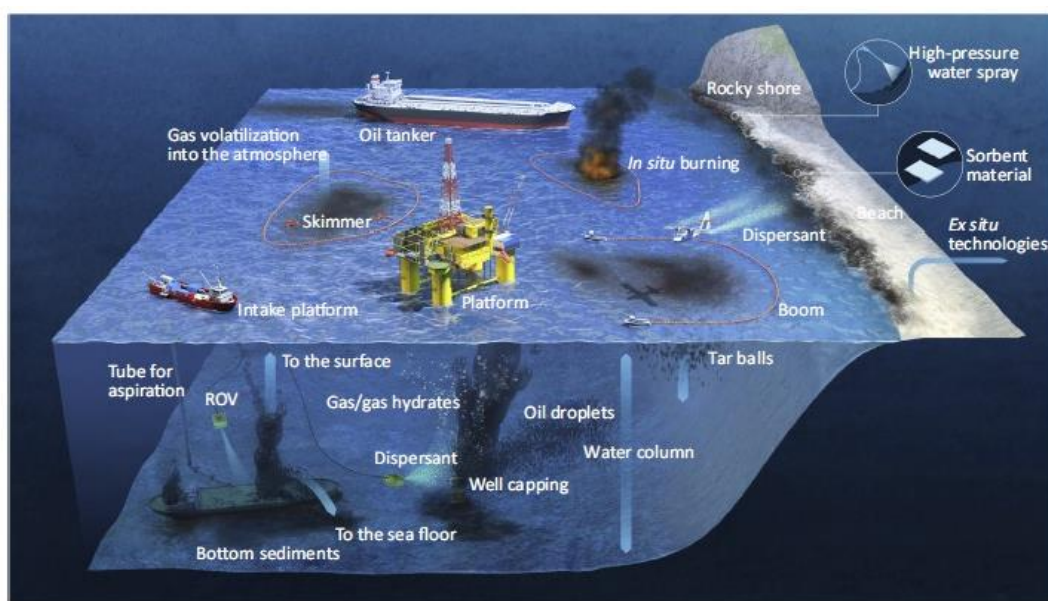
1.5. Τεχνικές Τρέχουσας Ανταπόκρισης σε πετρελαιοκηλίδες σε θαλάσσια περιβάλλοντα

Η εκμετάλλευση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (HCs) συνοδεύτηκε από τυχαίες διαρροές και χρόνια ρύπανση στα θαλάσσια οικοσυστήματα, συμπεριλαμβανομένου του ωκεανού. Οι φυσικοχημικές τεχνολογίες είναι διαθέσιμες για τον καθαρισμό των πετρελαιοκηλίδων, αλλά οι υδρογονάνθρακες πρέπει τελικά να ανοργανοποιούνται από μικροοργανισμούς. (Mapelli et al. 2017)

Οι τρέχουσες απαντήσεις έκτακτης ανάγκης περιλαμβάνουν μηχανική συγκράτηση και ανάκτηση πετρελαιοκηλίδων, προσθήκη χημικών διασκορπιστικών και φυσικό καθαρισμό ακτογραμμών. Όταν συμβαίνει διαρροή πετρελαίου σε θαλάσσιο περιβάλλον, αξιολογείται το μέγεθος της διαρροής για τον προσδιορισμό της καταλληλότερης δράσης απόκρισης. Η εικόνα 15 υπογραμμίζει τις διάφορες προσεγγίσεις καθαρισμού που χρησιμοποιούνται σήμερα για τα ύδατα, τις ακτές και τα ιζήματα. Η πρωταρχική στρατηγική μάχης περιέχει μηχανικά και ανακτά το πετρέλαιο χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους όπως βραχίονες, φράγματα και skimmers, καθώς και την εφαρμογή φυσικών ή συνθετικών ροφητικών υλικών. Οι βραχίονες συγκράτησης χρησιμοποιούνται συνήθως στα επιφανειακά ύδατα ως εμπόδια για τον έλεγχο της εξάπλωσης του πετρελαίου και επηρεάζουν τις ακτές ή άλλους θαλάσσιους πόρους όπως οι εγκαταστάσεις υδατοκαλλιέργειας. Με τη βοήθεια διαφορετικών τύπων βραχιόνων (φράκτες, κουρτίνες ή φουσκωτά βραχίονες), το πετρέλαιο συγκεντρώνεται σε παχύτερα στρώματα, διευκολύνοντας την επακόλουθη αφαίρεση με skimmers. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι σκίμερ (φράγμα) που είναι κατάλληλοι για συγκεκριμένους τύπους λαδιού και παρουσία πάγου ή συντριμμάτων.

Οι διασπορείς είναι μείγματα επιφανειοδραστικών ουσιών και διαλυτών που διαλυτοποιούν το έκχυτο πετρέλαιο σε μικρά σταγονίδια (μεγέθους μικρότερα από 100 mm) με τη δράση κυμάτων και ρευμάτων. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ανοικτά και βαθιά νερά. Σταγονίδια πετρελαίου απλώνονται από την επιφάνεια του θαλασσινού νερού στη στήλη νερού, εμποδίζοντας έτσι την πετρελαιοκηλίδα να φτάσει στην ακτογραμμή. Τα σταγονίδια πετρελαίου έχουν υψηλότερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο από ό,τι οι πετρελαιοκηλίδες που επιτρέπουν την έκθεση περισσότερων επιφανειών πετρελαίου σε μικροοργανισμούς. Οι διασκορπιστές είναι αποτελεσματικοί όταν εφαρμόζονται αμέσως μετά τη διαρροή, πριν εξατμιστούν τα ελαφρύτερα

συστατικά του HC και η απόδοση τους εξαρτάται από την αλατότητα του νερού, τη θερμοκρασία και την ενέργεια των κυμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη την τοξικότητα των συστατικών των μέσων διασποράς, συμπεριλαμβανομένων των μικροοργανισμών, ο επόμενος τεχνολογικός στόχος της αποκατάστασης των πετρελαιοκηλίδων είναι η αντικατάσταση των χημικών επιφανειοδραστικών ουσιών με μη τοξικές βιοεπιφανειοδραστικές ουσίες.



Εικόνα 15: Τεχνολογίες για επείγουσα αντιμετώπιση έκχυσης πετρελαίου σε θαλάσσια συστήματα.

Έχει αναπτυχθεί μια σειρά φυσικών μεθόδων για διαφορετικούς τύπους μόλυνσης πετρελαίου. Όταν οι πετρελαιοκηλίδες φθάνουν σε αμμώδεις παραλίες ή βραχώδεις ακτές, συλλέγονται με το χέρι ή ψεκάζονται με νερό για να τους επιστρέψουν στο νερό, όπου απορροφούνται από απορροφητικά υλικά (Εικόνα 15). Μια άλλη τεχνική για την απομάκρυνση λαδιού είναι η καύση *in situ*, η ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου για να μειωθεί η ποσότητα του πετρελαίου στην επιφάνεια. Η επί τόπου καύση, η οποία πρέπει να συσχετίζεται με εκτιμήσεις τοξικότητας των καμένων υπολειμμάτων, έχει χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα, συμπεριλαμβανομένου του ατυχήματος DWH, όπου η ποσότητα του πετρελαίου που είχε υποστεί καύση ήταν υψηλότερη από την ποσότητα του μηχανικώς συλλεγμένου πετρελαίου παρά τις αβεβαιότητες των εκτιμήσεων.

Η φυσική εξασθένηση καθορίζεται από τα πολύπλοκα μεταβολικά δίκτυα που δημιουργούνται από μικροοργανισμούς και από τις αλληλεπιδράσεις τους με άλλους οργανισμούς όπως τα φύκη. Στο θαλασσινό νερό, ένας από τους κύριους παράγοντες που περιορίζουν την ταχύτητα αποικοδόμησης του HC είναι η χαμηλή διαλυτότητα του

HC. Με την παραγωγή βιοεπιφανειοδραστικών ουσιών και την τροποποίηση της υδροφοβικότητας της κυτταρικής μεμβράνης, οι μικροοργανισμοί αυξάνουν και διαμορφώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα του HC σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες διαβενουν. (Mapelli et al. 2017)

1.6. Συμπεριφορά πετρελαίου στο βάθος της θάλασσας

Έπειτα από το ατύχημα του DWH έγινε φανερό ότι πολλοί άνθρωποι δεν κατάλαβαν αρκετά πώς συμπεριφέρονται το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο όταν απελευθερώνονται από μια τοποθεσία βαθέων υδάτων. Γενικά, όταν το πετρέλαιο και το αέριο απελευθερώνονται από μια βαθιά θέση νερού, αναμένεται να σπάσουν σε φυσαλίδες ή σταγονίδια διαφόρων μεγεθών. Τα τυπικά μεγέθη φυσαλίδων / σταγονιδίων κυμαίνονται από 1 έως 10 mm σε μείγματα ελαίου και αερίου που εκλύονται σε βαθιά νερά. Τα μεγέθη φυσαλίδων που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια του Deepwater spill ήταν επίσης στο ίδιο εύρος. Τα μεγέθη σταγονιδίων ελαίου παίζουν πολύ μικρό ρόλο στη μεταφορά. Ο λόγος για αυτό είναι ότι αρχικά όλα τα στάδια (πετρέλαιο, αέριο, νερό, και ενδεχομένως ένυδρα) συγκεντρώνονται μαζί και κινούνται ως ένα ενιαίο μείγμα. Ωστόσο, τα μεγέθη φυσαλίδων αερίου θα διαδραματίσουν ένα ρόλο από την αρχή, καθώς ο ρυθμός διάλυσης και ο ρυθμός σχηματισμού των ενυδατωμάτων εξαρτώνται από τα μεγέθη των φυσαλίδων. Μόλις περάσει η αρχική δυναμική, κάθε φάση αρχίζει να κινείται με τη δική της ταχύτητα πλεύσης που εξαρτάται από την πυκνότητα, το μέγεθος και το σχήμα των φυσαλίδων.

Επομένως, σταγονίδια διαφόρων μεγεθών μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια του νερού σε διαφορετικές θέσεις. Τα σταγονίδια μόλις φτάσουν στην επιφάνεια μπορεί να σχηματίζουν μια κηλίδα, όπως παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των απελευθερώσεων στα βαθέα ύδατα (π.χ. DWH). Επίσης μπορεί να φτάσουν στην επιφάνεια σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Εάν υπάρχουν σταγονίδια πολύ λεπτής κλίμακας, όπως τα 100 ή 500 mm, μπορεί να χρειαστούν μέρες ή και εβδομάδες για να φτάσουν στην επιφάνεια. Εάν υπάρχει ακόμη και μια μικρή ταχύτητα προς τα κάτω, τότε αυτό μπορεί να αναιρεί την αυξητική ταχύτητα των μικρότερων φυσαλίδων και μπορεί να παραμείνει κάτω από το νερό για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

- Υψηλή αναταραχή στο σημείο απελευθέρωσης: Υψηλή ανατάραξη μπορεί να συμβεί λόγω των αυξημένων ταχυτήτων εκφόρτισης. Με αυτές τις συνθήκες οι μεγάλες

φυσαλίδες δεν είναι σταθερές και τείνουν να διασπώνται σε λεπτότερα μεγέθη (λιγότερο από 1 mm).

- Προσθήκη χημικών ουσιών διασποράς: Η προσθήκη διασποράς προκαλεί αλλαγή στις ιδιότητες του λαδιού, όπως η διεπιφανειακή τάση, που διευκολύνει το λάδι να διασπάται σε σταγονίδια λεπτότερων μεγεθών.

Το πετρέλαιο, το οποίο παραμένει βυθισμένο για μεγάλες χρονικές περιόδους, είναι ευρέως γνωστό "Under Water Plume". Όσο πιο λεπτά τα σταγονίδια ελαίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα σχηματισμού υποβρύχιων πελμάτων. Ο διασκορπιστής που εγχέεται στο πετρελαϊκό ρεύμα σε υποβρύχια θέσεις, ειδικά στην πηγή, είναι ένας καλός τρόπος για να σπάσει το λάδι σε λεπτότερα σταγονίδια. Λόγω της υψηλής αναταραχής σε αυτό το επίπεδο, τα διασκορπιστικά αναμιγνύονται αποτελεσματικά με το πετρέλαιο. Η επίδραση του μέσου διασποράς σε αυτή τη διεργασία διαχωρισμού εξαρτάται επίσης από την ποσότητα και τον τύπο του χρησιμοποιούμενου μέσου διασποράς. Στη διαρροή του DWH διασκορπίστηκαν 65 εκατομμύρια λίτρα πετρελαίου χρησιμοποιώντας 6,98 εκατομμύρια λίτρα διασποράς που προστίθενται τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια πετρέλαια. (Yara et al. 2012)

1.7. Ο Ρόλος των Επιφανειοδραστικών Ενώσεων Βιολογικής Προέλευσης (biosurfactants)

Τα βιολογικά επιφανειοδραστικά συντίθενται ως μεταβολικά προϊόντα διαφόρων μικροοργανισμών, κυρίως αερόβιων, όπως τα βακτήρια, τις ζύμες και τους νηματώδεις μύκητες χρησιμοποιώντας διάφορα υποστρώματα όπως υδατάνθρακες, υδρογονάνθρακες, έλαια και λίπη, βιομηχανικά και γεωργικά υπολείμματα ή ένα μίγμα από αυτά .

Οι κύριες κατηγορίες που σήμερα είναι γνωστές είναι τα γλυκολιπίδια (ραμνολιπίδια, σοφορολιπίδια, λιποειδή τρεαλόζης), λιποπεπτίδια και λιποπρωτεΐνες (πεπτίδιο, βισκοσίνη, σεραουετίνη, surfactin, subtilisin, gramicidin, polymyxin), λιπαρά οξέα, ουδέτερα λιπίδια και φωσφολιπίδια, και πολυμερικές επιφανειοδραστικές ουσίες (γαλακτοσάκχαρο, βιοδιασπορά, λιποσάνη, πρωτεΐνη υδατάνθρακα-λιπιδίου, πρωτεΐνη μαννάνης-λιπιδίου).

Τα βιολογικά ενεργά συστατικά παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με συνθετικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως η υψηλή βιοδιασπασιμότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η βιοσυμβατότητα, η βιοδιατροφική ικανότητα (η οποία επιτρέπει την εφαρμογή τους στα καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα και ως πρόσθετα τροφίμων), δυνατότητα παραγωγής από πηγές χαμηλού κόστους και βιομηχανικά απόβλητα, (Pirôllo, 2006), η βιολογική αποικοδόμηση και η αποτοξίνωση των βιομηχανικών αποβλήτων, εκτός από την αποτελεσματικότητα σε συνθήκες ακραίων θερμοκρασιών, pH και αλατότητας.

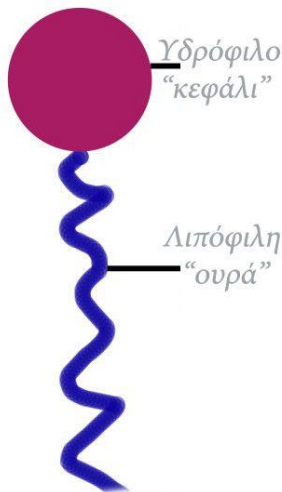
Με την προώθηση βιώσιμων τεχνολογιών, η αναζήτηση φυσικών, βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων για την αποκατάσταση μολυσμένων με υδρογονάνθρακα περιοχών αυξάνεται. Αυτή η έρευνα έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη ότι πολλές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να είναι φυσικής προέλευσης, που είναι μέρος πολλών κυτταρικών δομών και βιολογικών μεμβρανών.

Αυτές οι ενώσεις είναι επιφανειοδραστικές ουσίες και έχουν αμφίφυλα μόρια με υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα που δρουν μεταξύ υγρών διαφορετικών πολικών ιδιοτήτων (πετρέλαιο / νερό και νερό / έλαιο) επιτρέποντας την πρόσβαση σε υδρόφοβα υποστρώματα και προκαλώντας αλλαγές όπως μείωση της επιφανειακής τάσης και αύξηση της περιοχής επαφής αδιάλυτων ενώσεων (όπως οι υδρογονάνθρακες), της κινητικότητά τους, της βιοδιαθεσιμότητας και, αργότερα, της βιοαποικοδόμησής τους.

Τα βιολογικά επιφανειοδραστικά έχουν λιπόφιλες ομάδες πρωτεϊνών και / ή πεπτιδίων με υδρόφοβα τμήματα ή ανθρακικές αλυσίδες και υδρόφιλες ομάδες που χαρακτηρίζονται από εστέρες, υδροξύλιο, φωσφορικό, καρβοξύλιο ή υδατάνθρακες. Συνήθως παράγονται στην εκθετική φάση ή στην στατική φάση της μικροβιακής ανάπτυξης, όταν υπάρχει υψηλή κυτταρική πυκνότητα. Η βιοαποικοδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων συμβαίνει με δύο μηχανισμούς. Η πρώτη περιλαμβάνει την αύξηση της βιολογικής διαθεσιμότητας του υδρόφοβου υποστρώματος σε μικροοργανισμούς, με επακόλουθη μείωση της επιφανειακής τάσης του μέσου γύρω από το βακτήριο και μείωση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος και των μορίων υδρογονανθράκων.

Ο άλλος μηχανισμός περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ της βιοσυσσωματικής και της κυτταρικής επιφάνειας, προάγοντας τροποποιήσεις στη μεμβράνη, διευκολύνοντας την προσκόλληση των υδρογονανθράκων (αύξηση της υδροφοβίας) και μειώνοντας τον δείκτη λιποπολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος χωρίς να καταστρέφουν τη μεμβράνη.

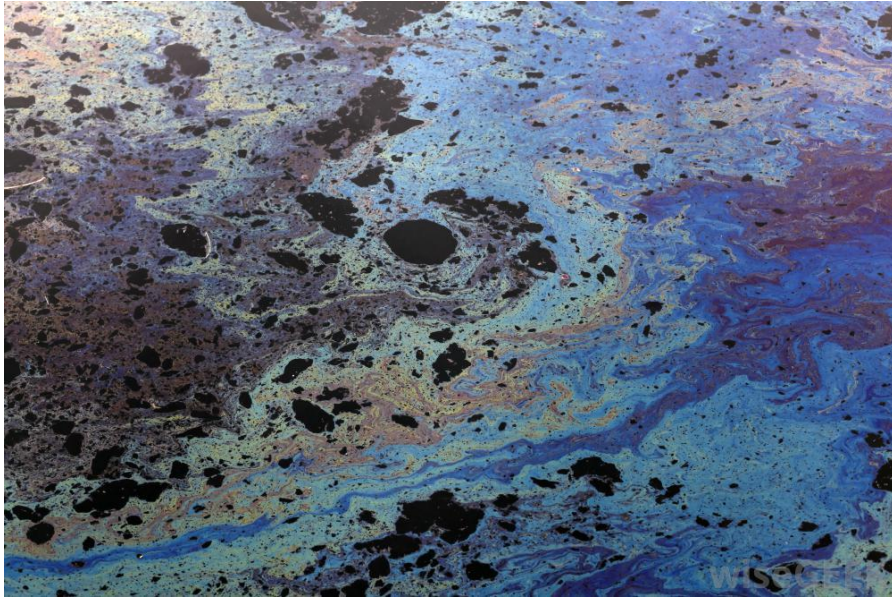
ΜΟΡΙΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ



Εικόνα 16: Δομή μορίου επιφανειοδραστικής ουσίας

Έτσι, τα βιολογικά επιφανειοδραστικά αναστέλλουν το σχηματισμό γεφυρών υδρογόνου και επιτρέπουν τις υδρόφοβες υδροϋδροφιλικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες προκαλούν μοριακή αναδιάταξη και μειώνουν την επιφανειακή τάση του υγρού, αυξάνοντας την επιφάνεια και προωθώντας τη βιοδιαθεσιμότητα και την επακόλουθη βιοδιασπασιμότητα. (Cameotra and Singh 2008; Fernandes et al. 2016; Kleindienst et

al. 2015; Mapelli et al. 2017; R. C. Prince 2004; Souza, Vessoni-Penna, and De Souza Oliveira 2014)



Εικόνα 17: Πετρέλαιο αναμειγμένο στη θάλασσα.

1.7.2. Μηχανισμός δράσης και αποδοτικότητα των βιοτασιενεργών ουσιών

Σε περίπτωση ατυχήματος, με την απελευθέρωση των βιοτασιενεργών ουσιών στο περιβάλλον, οργανώνονται τα μονομερή τους σφαιρικά (μικκύλια), κατά τέτοιο τρόπο ώστε το υδρόφοβο τμήμα να στραφεί στο κέντρο, συνθέτοντας τον πυρήνα και το υδρόφιλο τμήμα να στραφεί προς την επιφάνεια της σφαίρας, καθιστώντας μια επαφή με το νερό. Έτσι, η επιφανειοδραστική ουσία μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και ελαίου και συμβάλλει στον σχηματισμό μικκυλίων, αυξάνοντας την έκθεση σε υδρογονάνθρακες στα βακτήρια και το οξυγόνο και ευνοώντας τη βιοαποικοδόμηση των υδρογονανθράκων (Soberón-Chávez and Maier, 2010).

Οι τροποποιήσεις στη μεμβράνη, όπως η αλλαγή στη σύνθεση των πρωτεϊνών ή η αύξηση της υδροφοβικότητας του κυτταρικού τοιχώματος με τη μείωση των λιποπολυσακχαριτών, που προκαλείται από το βιο-επιφανειοδραστικό, προάγουν μεγαλύτερη πρόσβαση σε υδρογονάνθρακες από ότι μικροβιακά κύτταρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της διασποράς του υδρογονάνθρακα μέσω της ενθυλάκωσης του σε μικκύλια, σφαιρικά ή ακανόνιστα κυστίδια και ελασματοειδείς δομές (Aparna et al., 2012).

Σε ένα μικκύλιο, στο υδρόφιλο άκρο του βιοενεργού παράγοντα, το οποίο δημιουργεί μια επαφή με το νερό, σχηματίζεται ένα διπλό, συμπαγές, ηλεκτρικό στρώμα που περιβάλλει την εξωτερική επιφάνεια της σφαίρας των μικκυλίων και ονομάζεται Stern Layer (Tondo et al., 2010). Η αποτελεσματικότητα του βιο-επιφανειοδραστικού προσδιορίζεται από το κρίσιμο μικύλλιο συγκέντρωση (CMC), το σημείο στο οποίο αρχίζουν να σχηματίζονται μικκύλια (Soberón-Chávez και Maier, 2010). Αυτά τα συσσωματώματα παράγονται ως αποτέλεσμα αρκετών αδύναμων χημικών αλληλεπιδράσεων, όπως οι Van der Waals και οι γέφυρες υδρογόνου.

Ο μηχανισμός κινητοποίησης μορίων, προκαλεί μείωση της επιφανειακής τάσης μεταξύ αέρα / νερού και εδάφους / νερού, και παρατηρείται σε συγκεντρώσεις βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών κάτω από το κρίσιμο μικύλλιο (CMC). Η διαδικασία διαλυτοποίησης αρχίζει σε συγκεντρώσεις πάνω από CMC λόγω του σχηματισμού μικκυλίων που αυξάνουν τη διαλυτότητα του ελαίου (Urum and Pekdemir, 2004). Η διαδικασία γαλακτωματοποίησης ξεκινά με το σχηματισμό ενός διαλύματος που περιέχει μικροσκοπικά σταγονίδια ελαίου αιωρούμενα σε υδατικό μέσο. Το υψηλό

μοριακό βάρος των βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών τα καθιστά αποτελεσματικούς παράγοντες γαλακτωματοποίησης.

Χρησιμοποιούνται επίσης ως πρόσθετα για την τόνωση της βιοανάδρασης υδρογονανθράκων και την απομάκρυνση από το περιβάλλον (Franzetti et al., 2010).

Καταληκτικά οι βιοτασιενεργές ουσίες πρέπει να μελετηθούν περισσότερο και να κατανοηθούν προκειμένου να υπάρξει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά την παραγωγή αυτών των ενώσεων με χαμηλότερο κόστος. Το ελπιδοφόρο μέλλον των βιοτασιενεργών ουσιών εξαρτάται από τη χρήση πρώτων υλών χαμηλού κόστους και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάπτυξης, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση στην παραγωγή του προϊόντος.

(Souza, Vessoni-Penna, and De Souza Oliveira 2014)(“AMOP,” 2017)

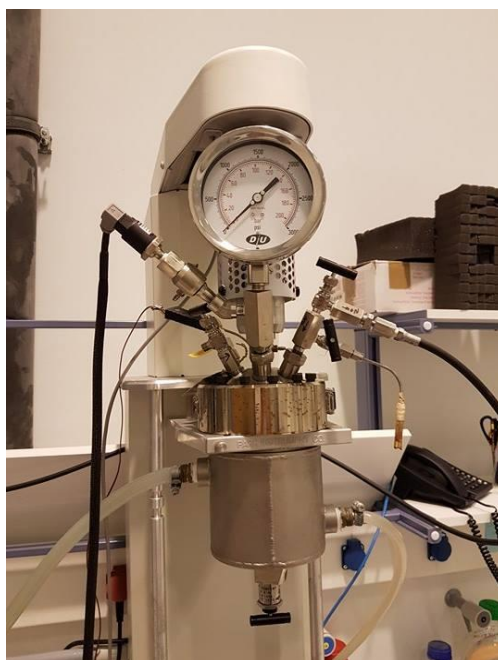
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Πειραματική διάταξη (set up)

Εξετάστηκε σε βάθος περίπου 1km από την επιφάνεια της θάλασσας, σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου, πόσο αποτελεσματικά αντιδρούν οι βιοτασιενεργές ουσίες στην διαλυτοποίηση του πετρελαίου. Το πείραμα επιτεύχθηκε με την πειραματική προσομοίωση των συνθηκών βαθιάς θάλασσας με τη χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης προσαρμόζοντας το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής που ακολουθείται στη ατμοσφαιρική πίεση.

Το βασικό όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή του πειράματος σε συνθήκες υψηλής πίεσης ήταν ο αντιδραστήρας υψηλής πίεσης, τύπου bench top (επί πάγκου), της εταιρείας Parr Instrument Company, μοντέλο 4525, με τις εξής τεχνικές προδιαγραφές:

- Μέγιστη πίεση: 200 bar/ 3000 psi
- Μέγιστη χωρητικότητα αντιδραστήρα: 0.970 L
- Μαγνητικός αναδευτήρας μέγιστων στροφών: 600 rpm
- Θερμοκρασιακό εύρος: -10°C / 350°C
- Έτος κατασκευής: 2015



Εικόνα 18: Ο αντιδραστήρας της Parr Instruments



Εικόνα 19: Η συσκευή ελέγχου του αντιδραστήρα και οι φιάλες με την παροχή αέρα και αζώτου



Εικόνα 20: Ολόκληρη η διάταξη του αντιδραστήρα

Η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα αυξήθηκε με την εισαγωγή πεπιεσμένου μίγματος αέρα και πεπιεσμένου αζώτου, σε ίσες ποσότητες αντίστοιχα, διατηρώντας έτσι την πίεση στα 100 bar. Επίσης, βασικό χαρακτηριστικό του βάθους των 1000m είναι οι 14°C, οπότε για την σταθερή ψύξη του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε water bath της εταιρείας Witeg.



Εικόνα 21: Water bath της Witeg

Κατά την πειραματική διαδικασία, οι χημικές αναλύσεις που έγιναν στα δείγματα του πετρελαίου συμπεριελάμβαναν εκχύλιση υγρού σε υγρό, φωτομέτρηση στα 340, 370, και 400nm με σκοπό τον προσδιορισμό της απόδοσης της κάθε βιοτασιενεργής ουσίας.

2.2 Εκχύλιση - *Liquid to liquid Extraction*

Αρχικά για την ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης. Η εκχύλιση γίνεται με διαλύτη DCM (διχλωρομεθάνιο Σύμφωνα με το πρωτόκολλο στα 30 ml δείγματος χρησιμοποιήθηκαν 15 ml DCM συνολικά , δηλαδή 5 ml κάθε φορά. Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του DCM, η οργανική φάση είναι βαρύτερη από την υδατική και απομακρύνεται πρώτη ($\rho_{DCM} = 1.3266 \frac{g}{m^3} > \rho_{H_2O} = 1.000 \frac{g}{m^3}$).

Υλικά

1. Χοάνη εκχύλισης των 250 mL
2. Σφαιρικές φιάλες 50 mL

Μέθοδος

- Το διάλυμα μαζί με 5 ml ποσότητα διαλύτη αναδεύεται πολύ καλά σε χοάνη εκχύλισης.
- Αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει και να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (υδατική-οργανική).
- Με αργό ρυθμό αφήνουμε την οργανική φάση να διαπεράσει την χοάνη.
- Η ίδια διαδικασία γίνεται 3 φορές με την ίδια ποσότητα διαλύτη κάθε φορά.
- Στη συνέχεια, τοποθετούμε το δείγμα σε νέα φιαλίδια χωρητικότητας 30 ml
- Αραιώνουμε το κάθε δείγμα με DCM μέχρι ο όγκος του να είναι 20 ml συνολικά
- Φωτομετράται το κάθε δείγμα στο Spectrophotometer στα μήκη κύματος 340nm, 370nm, 400nm αντίστοιχα για κάθε δείγμα ώστε έπειτα να προσδιοριστεί η απόδοση.



Εικόνα 22: Liquid-to-liquid Extraction

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πρωτόκολλο αποτελεσματικότητας τασιενεργών ουσιών

Στην εργασία αυτή εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα βιολογικών τασιενεργών ουσιών με τη χρήση του πρωτοκόλλου της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ειδικότερα, αξιολογήθηκαν οι βιοτασιενεργές ουσίες ως προς την ικανότητά τους να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο στην υδατική φάση. Αναπτύχθηκε αντίστοιχο πρωτόκολλο για συνθήκες υψηλής πίεσης στον αντιδραστήρα, με στόχο την καλύτερη και όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη προσομοίωση.

3.1 Διαδικασία προσδιορισμού καμπύλης βαθμονόμησης για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του αργού πετρελαίου στη υδατική φάση.

Σκοπός της δημιουργίας καμπύλης βαθμονόμησης, είναι να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του crude oil μέσα στο θαλασσινό νερό, με χρήση φωτομετρίας.

Χρησιμοποιώντας διάλυμα 10v/v% αργό πετρέλαιο σε διχλωρομεθάνιο (DCM), παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα αργού πετρελαίου σε τεχνητό θαλασσινό νερό (Saline water): 1 ml διαλύματος αργού πετρελαίου σε DCM (Δ) (1000 μ l), 0.1 ml Δ (100 μ l), 0.05 ml Δ (50 μ l), 0.025 ml Δ (25 μ l) , 0.01 ml Δ (10 μ l), 0.005 ml Δ (5 μ l) σε 30 ml Saline water.

Τα διαλύματα εκχυλίστηκαν ως εξής:

- Τοποθετούμε το διάλυμα σε χοάνη εκχύλισης.
- Εκχυλίζουμε χρησιμοποιώντας 5 ml DCM.
- Αναδεύουμε καλά 3 φορές.
- Αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει και να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (υδατική-οργανική).
- Με αργό ρυθμό αφήνουμε την οργανική φάση να διαπεράσει την χοάνη.
- Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές (συνολικά 3).

- Ακολουθώντας, αραιώνουμε το εκχύλισμα στα 20 ml και μετράμε την απορρόφηση στο φωτόμετρο, στα 340, 370, και 400nm.

Με το πέρας των πειραμάτων στην ατμοσφαιρική πίεση, ακολούθησε ανάλυση των δειγμάτων μας στο Spectrophotometer. Για τον υπολογισμό της απόδοσης των επιφανειοδραστικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις όπως αναφέρονται στο πρωτόκολλο της EPA:

$$Area = \frac{(Abs_{340} + Abs_{370}) * 30}{2} + \frac{(Abs_{370} + Abs_{400}) * 30}{2}$$

Αποτελεσματικότητα (%) = Σύνολο πετρελαίου διασκορπισμένα χ 100 / ($\rho_{oil} V_{oil}$)

$$Eff \% = \frac{total\ oil\ dispersed}{\rho_{oil} * V_{oil}} * 100$$

ρ_{oil} = πυκνότητα του ελαίου δοκιμής (g / L)

V_{oil} = όγκος του πετρελαίου που προστίθεται στην φιάλη δοκιμής (L)

Σύνολο πετρελαίου διασκορπισμένο = $Mass\ of\ oil * \frac{V_{tw}}{V_{ew}}$ μάζα του πετρελαίου x 120ml / 30mL

V_{tw} = ολικός όγκος νερου 120 ml

V_{ew} = όγκος νερού που λήφθηκε για το διαλυμένο πετρέλαιο 30 ml

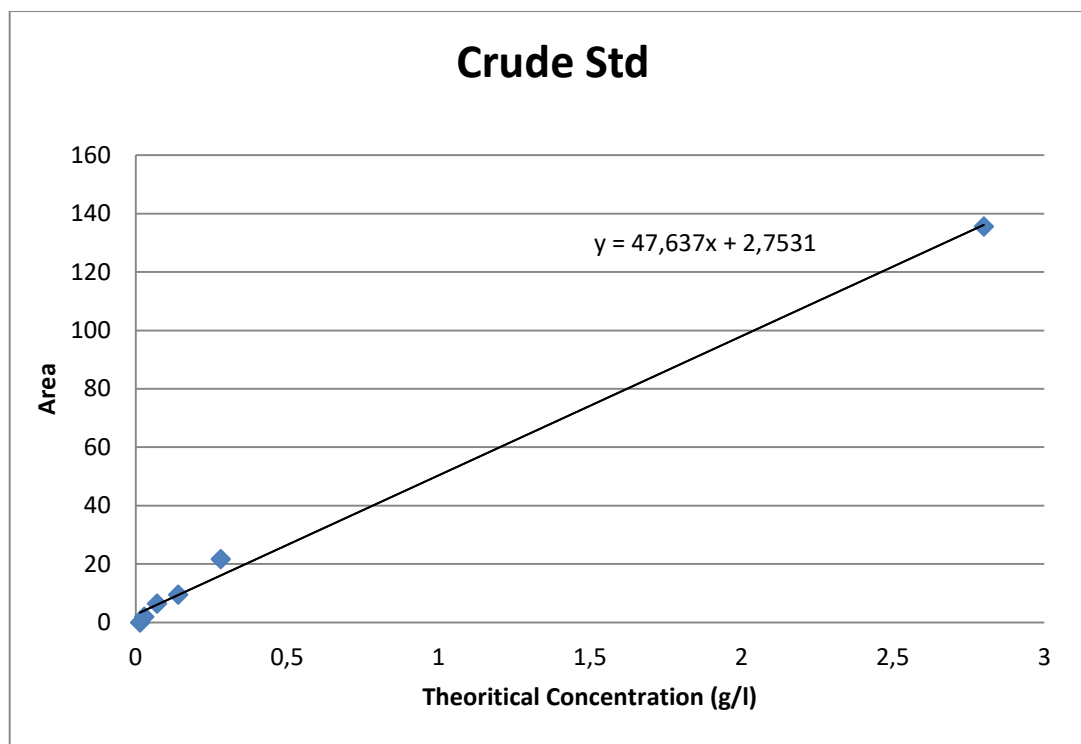
Μάζα του πετρελαίου = συγκέντρωση του πετρελαίου x V_{DCM}

V_{DCM} = τελικός όγκος του DCM εκχύλισμα του δείγματος νερού (0,020 L)

Η συγκέντρωση του πετρελαίου :

$$Concentration\ of\ oil\ g/l = \frac{Area}{συντελεστή\ γραμμής\ καμπύλης\ βαθμονόμησης}$$

Για τον υπολογισμό της απόδοσης της κάθε βιοτασιενεργής ουσίας, χρησιμοποιήθηκε η κλίση της γραφικής παράστασης της καμπύλης βαθμονόμησης, προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό. Η καμπύλη φαίνεται στο Γράφημα 1.



Γράφημα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης αργού πετρελαίου

3.2 Διαδικασία προσδιορισμού της απόδοσης των βιοτασιενεργών ουσιών με χρήση του πρωτοκόλλου Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA)

3.1.1 Εφαρμογή του πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.

Ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών (biosurfactant) έγινε με βάση το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, 120 ml συνθετικού θαλασσινού νερού σε κατάλληλη θερμοκρασία, προστίθενται σε ειδική κωνική φιάλη προσομοίωσης του κυματισμού της θάλασσας (baffled flask), 100 μl αργού πετρελαίου διανέμονται απευθείας πάνω στην επιφάνεια του συνθετικού θαλασσινού νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική πιπέτα Eppendorf. Έπειτα, 4 μl επιφανειοδραστικής ένωσης διανέμονται στο κέντρο της πετρελαιοκηλίδας, παρέχοντας μια αναλογία μέσου διασποράς και αργού πετρελαίου 25:1.



Εικόνα 23 Baffled Flask

Η φλάσκα τοποθετείται σε τροχιακό αναδευτήρα και αναμειγνύεται για 10 λεπτά με την επιθυμητή ταχύτητα περιστροφής 200 rpm στο τέλος της οποίας αφαιρείται από τον αναδευτήρα και αφήνεται ακίνητη στην επιφάνεια του πάγκου για άλλα 10 λεπτά.

Στο τέλος του χρόνου καθίζησης, τα πρώτα 2 ml του δείγματος απομακρύνονται και λαμβάνονται 30 ml για ανάλυση. Το δείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη , και εκχυλίζεται τρεις φορές με 5 ml DCM. Το εκχύλισμα στη συνέχεια αραιώνεται σε τελικό όγκο 20 ml και φωτομετράται στα 340, 370, και 400nm.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για 19 διαφορετικά biosurfactant σε 4 επαναλήψεις:

1. Oil Begone
2. Marichem (χημικό προϊόν)
3. New cherry
4. BB-1000
5. Experimental Biosurfactant
6. New Surfactant (χημικό προϊόν)
7. Rhamnolipids Actygea (Ραμνολιπίδια)
8. Oiler 60
9. Bio 2
10. Bio 4

11. Bio 10
12. Bio 13
13. Bio 15
14. Gemtek Sc1000
15. Gemtek Super Solv
16. Bio 10% Solv
17. #1 Concentrate
18. #2 Concentrate
19. #3 Super Concentrate

3.3 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.

3.3.1 Προσαρμογή του πρωτοκόλλου σε υψηλή πίεση- Αρχικό πείραμα, Επίδραση της συγκέντρωσης.

Το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον τροποποιήθηκε κατάλληλα για τη χρήση του σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Οι αναλογίες των συστατικών που συνθέτουν το διάλυμα είναι οι εξής:

- ❖ 600 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 1.2 ml crude oil (0,2% w/w)
- ❖ 0,048 ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)
- ❖ Surfactants: oil begone , marichem , experimental biosurfactant, New cherry , New surfactant , BB-1000, Rhamnolipidis Actygea

Κύριος στόχος ήταν η παρακολούθηση της επίδρασης των βιοτασιενεργών ουσιών στη διαλυτοποίηση του πετρελαίου στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Πρόκειται για μια παραλλαγή του πρωτοκόλλου, με κύρια διαφορά την αύξηση της συγκέντρωσης του πετρελαίου ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

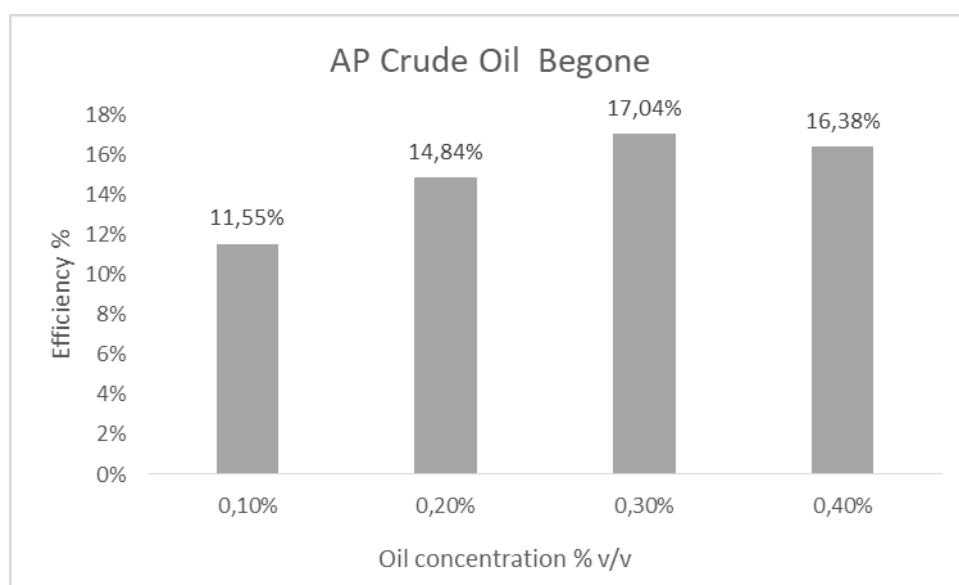
Για κάθε ένα biosurfactant, λάβαμε δείγμα για τιμές συγκεντρώσεων 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% v/v αργού πετρελαίου σε συνθετικό θαλασσινό νερό κρατώντας την αναλογία με το surfactant σταθερή. Το κάθε δείγμα λαμβάνεται αφού ο

βιοαντιδραστήρας λειτουργήσει στα 100bar και αναδεύσει σε 100 rpm για 10 λεπτά, και στη συνέχεια παραμένει σε ηρεμία χωρίς ανάδευση για άλλα 10 λεπτά.

Να σημειωθεί ότι, για κάθε διαφορετικό τύπο biosurfactant που τοποθετήσαμε, κάθε φορά καθαριζόταν ο αντιδραστήρας και τα συστατικά παρέμεναν ίδια με μόνη διαφορά το biosurfactant.

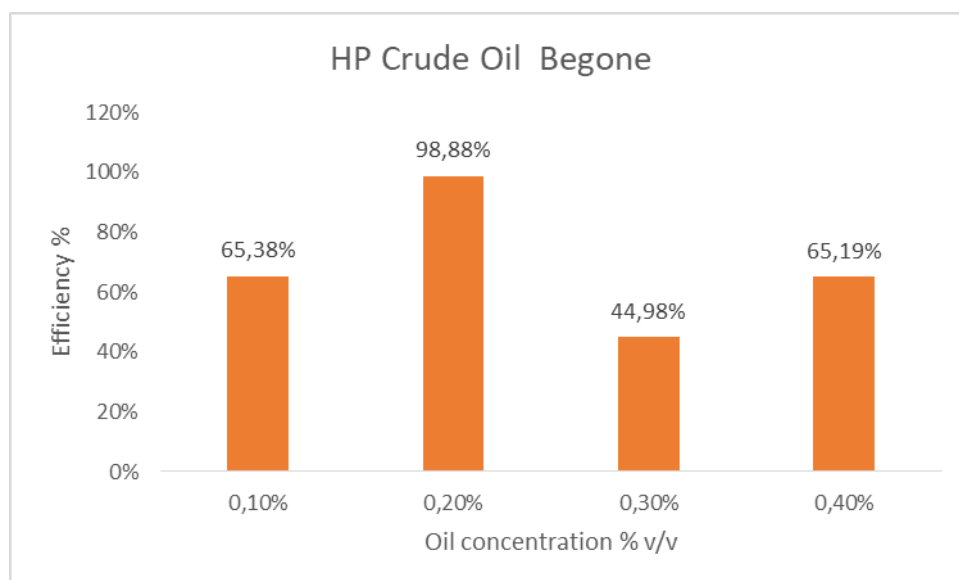
Στο τέλος του χρόνου ηρεμία, τα πρώτα 2 ml του δείγματος απομακρύνονται και λαμβάνονται 30 ml για ανάλυση. Το δείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκχυλίζεται τρεις φορές με 5 ml DCM. Έπειτα, το εκχύλισμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 20 ml. Στο μηχάνημα εισάγεται τυφλό δείγμα καθαρού DCM, ακολουθούμενο από τα 4 διαφορετικά δείγματα surfactant. Εισάγονται με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης και οι τιμές της απορρόφησης σημειώνονται για μήκη κύματος 340, 370, 400 nm.

Εξετάστηκαν 3 βιοτασιενεργές ουσίες σε συνθήκες υψηλής πίεσης και μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του αργού πετρελαίου στην απόδοση του surfactant, κρατώντας σταθερή την αναλογία των 2. Αρχικά έγινε πείραμα μέσα στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση, για να συγκριθεί με τα αποτελέσματα του πρωτότυπου πρωτοκόλλου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η απόδοση του Oil Begone σε ατμοσφαιρική πίεση μέσα στον αντιδραστήρα, είναι μειωμένη κατά ήμισυ σχεδόν με αυτή που προέκυψε από το πρωτόκολλο. Να σημειωθεί ότι στο πρωτόκολλο η τιμή του ήταν 36,23%.

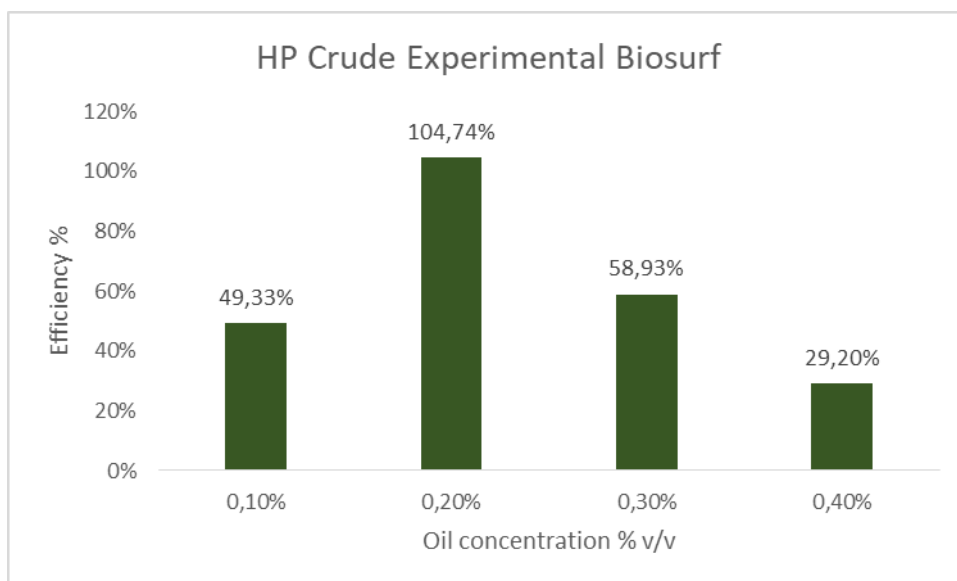


Γράφημα 2 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε ατμοσφαιρική πίεση) Oil Begone

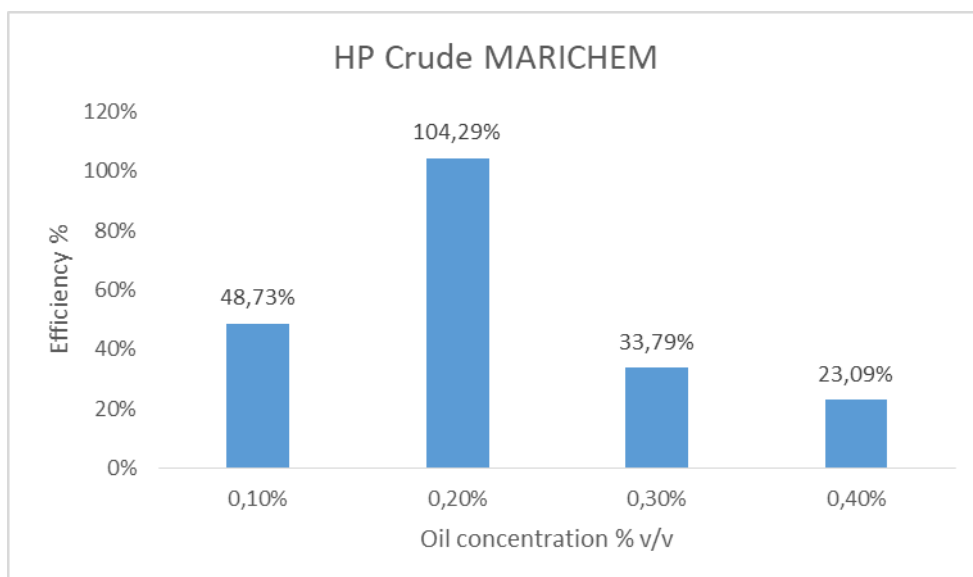
Στη συνέχεια, εξετάστηκαν το Oil Begone, το Marichem και το Experimental Biosurfactant μέσα στον βιοαντιδραστήρα σε συνθήκες υψηλής πίεσης και η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του πετρελαίου της επιφανειοδραστικής ουσία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα γραφήματα 3,4, και 5 . Ειδικότερα, στο πρώτο διάγραμμα παρατηρούμε ότι, η απόδοση της ουσίας αυξάνεται με αύξηση τη συγκέντρωσης του πετρελαίου στο 0,2%v/v. Έπειτα, εμφανίζει μια αισθητή πτώση. Και τα τρία παρουσιάζουν αντίστοιχη απόδοση σε αυτή τη συγκέντρωση, το οποίο είναι σημαντικό για την περίπτωση αντικατάστασης των χημικών από βιολογικής προέλευσης επιφανειοδραστικές ουσίες.



Γράφημα 3 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση) Oil Begone

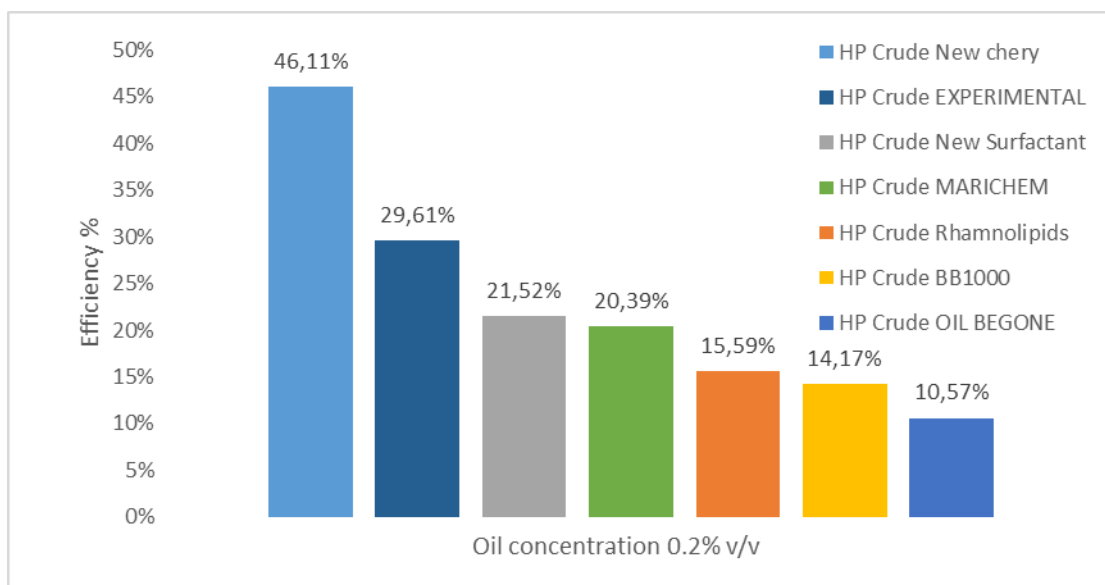


Γράφημα 4 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση)
Experimental

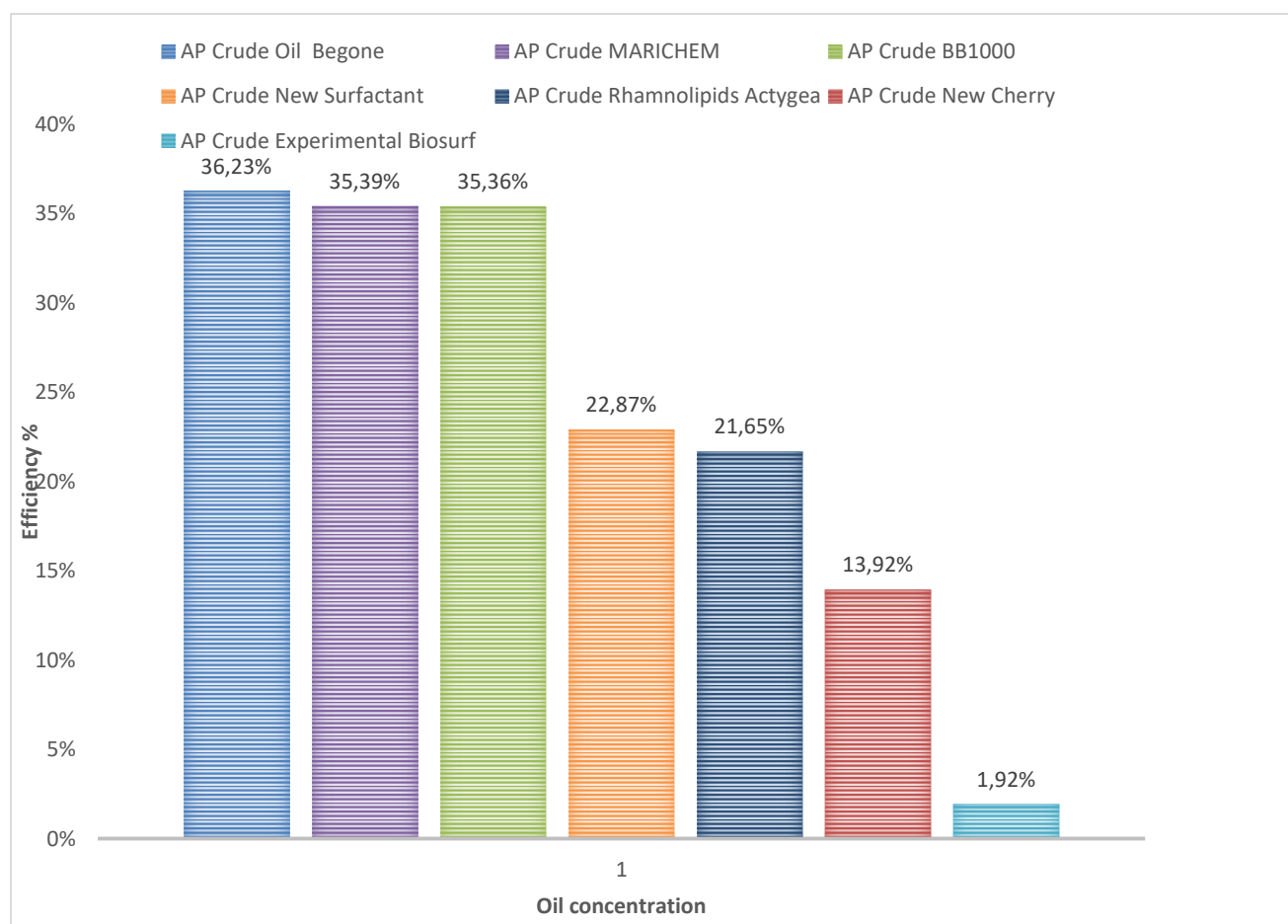


Γράφημα 5 Επίδραση της συγκέντρωσης πετρελαίου στην απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών(σε υψηλή πίεση)
Marichem

Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα στα οποία παρατηρήθηκε η υψηλότερη απόδοση όταν η συγκέντρωση του πετρελαίου είναι 0,2%, μελετήσαμε όλες τις βιοτασιενεργές ουσίες, εκ νέου. Η απόδοση του New Cherry είναι η μεγαλύτερη, ακολουθούμενη από το Experimental, αφήνοντας πίσω το New Surfactant και το εμπορικά, ήδη εκμεταλλεζόμενο, Marichem. Παρατηρείται αυξημένη απόδοση των 2 πρώτων σε σχέση με την απόδοσή τους σε ατμοσφαιρική πίεση. Αξίζει να τονισθεί ότι, η απόδοση των λιγότερο αποδοτικών ουσιών σε ατμοσφαιρική πίεση αυξήθηκε αισθητά.



Γράφημα 6 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών (υψηλή πίεση) με βάση το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής.



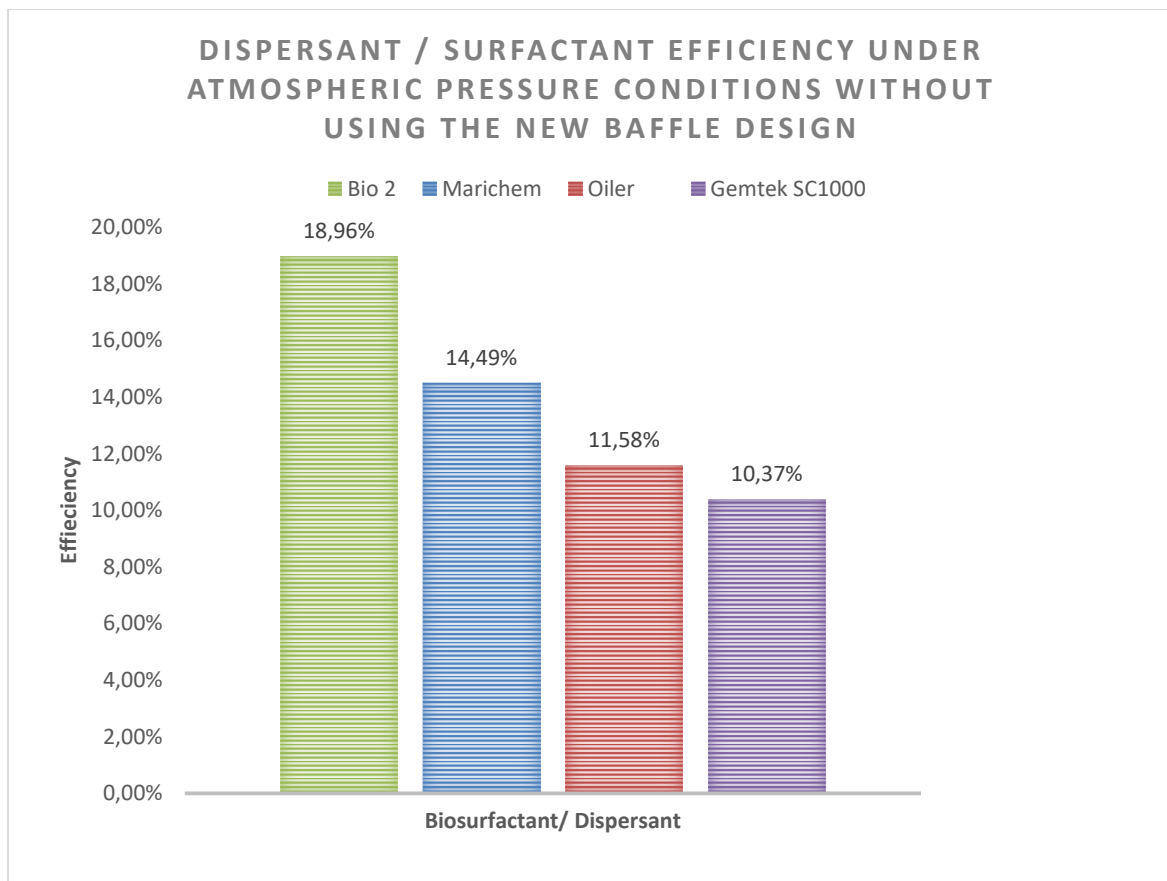
Γράφημα 7: Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση

3.4 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με αναλογίες πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.

Το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον, τροποποιήθηκε κατάλληλα, για τη χρήση του σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Οι αναλογίες των συστατικών που συνθέτουν το διάλυμα είναι οι εξής:

- ❖ 650 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 540 μ l crude oil (0,2% w/w)
- ❖ 24 μ l ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)
- ❖ Surfactants: Marichem, BIO 2 , Gemtek SC1000 , Oiler 60

Τοποθετήθηκαν 650 ml διάλυμα Saline Water στον αντιδραστήρα, συλλέχθηκε δείγμα για το λεγόμενο background και στη συνέχεια τοποθετήθηκε το πετρέλαιο και το biosurfactant. Το κάθε δείγμα λαμβάνεται αφού ο βιοαντιδραστήρας λειτουργήσει στα 100 bar και αναδεύσει σε 200 rpm για 10 λεπτά και κατόπιν παραμένει σε ηρεμία χωρίς ανάδευση για άλλα 10 λεπτά. Το δείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και εκχυλίζεται τρεις φορές με 5 ml DCM. Έπειτα, το εκχύλισμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 20 ml και φωτομετράται στα 340, 370 και 400nm.



Γράφημα 8: Μέση απόδοση αποδόμηση των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) χωρίς χρήση baffle.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρήθηκε ότι η απόδοση των ουσιών είναι αρκετά μειωμένη συγκριτικά με το πρωτόκολλο. Ειδικότερα μεγαλύτερη απόδοση έχει η βιολογικής προέλευσης ουσία BIO 2 με 18,96%. Ακολουθεί η χημική επιφανειοδραστική ουσία Marichem με 14,49%, το Oiler με 11,58% και τέλος το Gemtek SC1000.

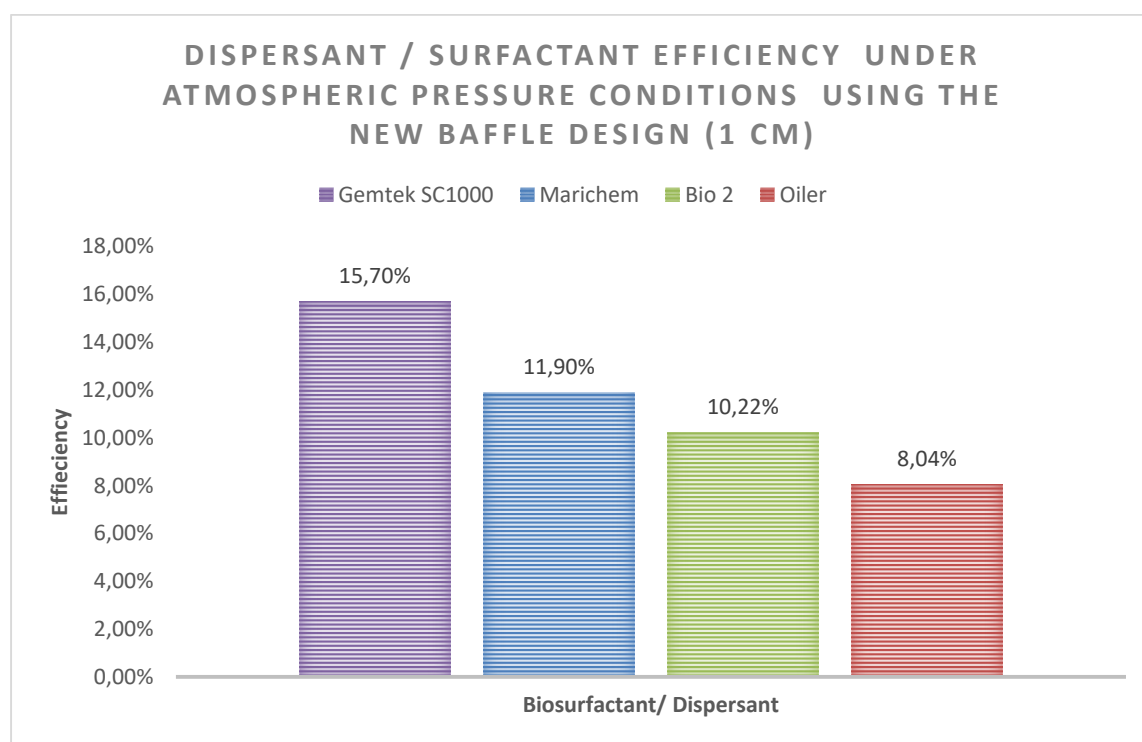
3.5 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Χρήση baffle στον αντιδραστήρα.

Ακολούθησε η τοποθέτηση ενός baffle μέσα στον αντιδραστήρα, κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι, με λεπτοκομμένες λεπίδες προσκολλημένες σε γωνία 45 μοιρών, επάνω σε δύο ανοξείδωτους κύκλους. Στόχος είναι να προστεθεί στο σύστημα επιπλέον μηχανική ενέργεια. Να σημειωθεί ότι, κατασκευάστηκαν δυο διαφορετικά baffle 0,6 cm και 1 cm. Ακολουθήθηκαν οι αναλογίες πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα για όσο

το δυνατόν καλύτερη σύγκριση των πειραμάτων. Ειδικότερα, οι αναλογίες των συστατικών που συνθέτουν το διάλυμα είναι οι εξής:

- ❖ 650 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 540 μl crude oil (0,2% w/w)
- ❖ 24 μl ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)
- ❖ Surfactants: Marichem, BIO 2 , Gemtek SC1000 , Oiler 60
- ❖ 0,6 / 1 cm Baffles (διάμετρος)

Συγκεκριμένα, τοποθετήθηκε το baffle μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα, προστίθενται 650 ml συνθετικού θαλασσινού νερού σε κατάλληλη θερμοκρασία και 540 μl αργού πετρελαίου διανέμονται απευθείας πάνω στην επιφάνεια του συνθετικού θαλασσινού νερού, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική πιπέτα Eppendorf. Κατόπιν, 24 μl επιφανειοδραστικής ένωσης διανέμονται στο κέντρο της πετρελαιοκηλίδας, παρέχοντας μια αναλογία μέσου διασποράς και αργού πετρελαίου 25:1.



Γράφημα 9 Μέση απόδοση αποδόμηση των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) με χρήση baffle (1cm)

Ακολουθεί ανάδευση στον αντιδραστήρα για 10 λεπτά στις 200 στροφές και έπειτα, 10 λεπτά ηρεμία. Το κάθε δείγμα λαμβάνεται και μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και

εκχυλίζεται τρεις φορές με 5 ml DCM. Το εκχύλισμα στη συνέχεια αραιώνεται σε τελικό όγκο 20 ml και φωτομετράται στα 340, 370 και 400nm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα παρατηρούνται όχι τόσο ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην απόδοση των 2 χημικών ουσιών και των 2 βιοτασιενεργών ουσιών. Σημειώνεται η υψηλότερη απόδοση από το Gemteck SC1000 15,70%, ακολουθεί το Marichem με 11,90% και τέλος, όχι τόσο απόμακρα το BIO 2 και το Oiler 60 με 10,225% και 8,04%, αντίστοιχα. Το θετικό έκβασμα του πειράματος είναι ότι η βιολογικής προέλευσης ουσία, έχει καλύτερη απόδοση από τις χημικές ουσίες.

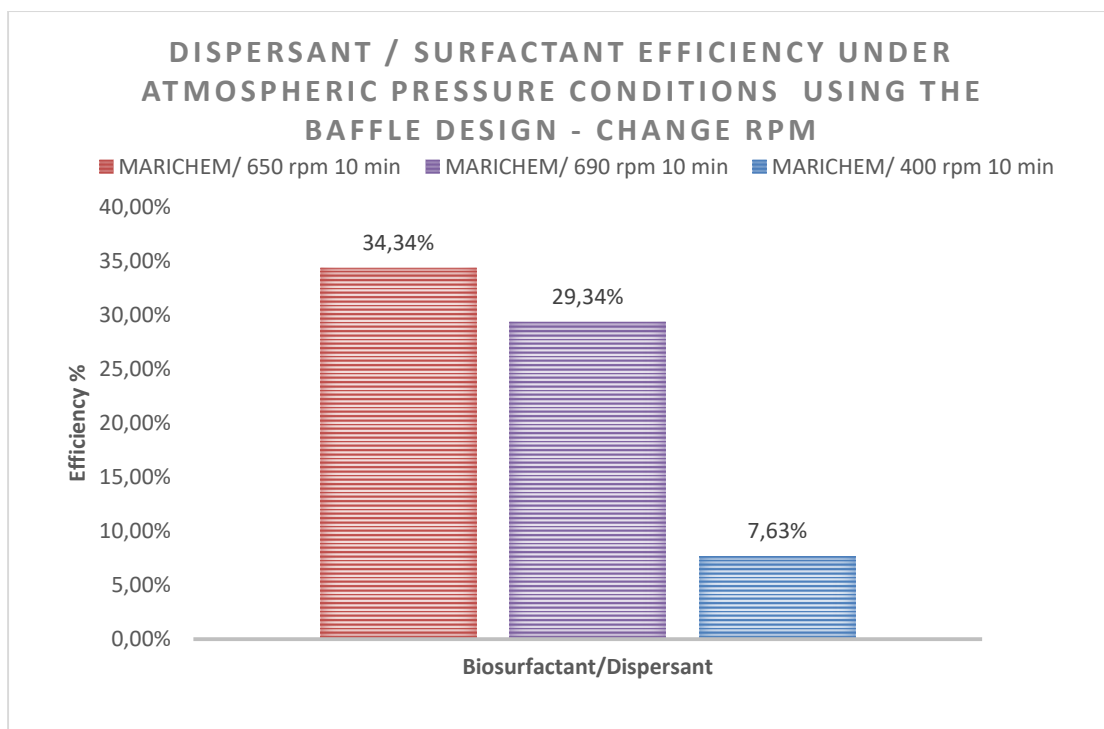
3.6 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιλογή καταλληλότερης ταχύτητας στροφών.

Στο συγκεκριμένο στάδιο εξετάστηκε κατά πόσο οι στροφές μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα στην απόδοση των βιοτασιενεργών ουσιών. Ειδικότερα, το πείραμα εφαρμόστηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με τις παρακάτω αναλογίες:

- ❖ 650 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 540 µl crude oil (0,2% w/w)
- ❖ 24 µl ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)
- ❖ Surfactants: Marichem
- ❖ 0,6 cm Baffles (διάμετρος)

Ακολουθεί ανάδευση στον αντιδραστήρα για 10 λεπτά στις 400, 650 και 690 στροφές και έπειτα 10 λεπτά ηρεμία.

Το κάθε δείγμα (30 ml) λαμβάνεται και μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και επείτα εκχυλίζεται τρεις φορές με 5 ml DCM. Στη συνέχεια, το εκχύλισμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 20 ml και φωτομετράται στα 340, 370 και 400nm.



Γράφημα 10 Μέση απόδοση αποδόμησης Marichem σε διαφορετικές στροφές ανάδευσης στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση)

Διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός των στροφών επηρεάζει αρκετά την απόδοση των διαφόρων ουσιών. Έτσι, ακολουθήσε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό την καλύτερη επιλογή στροφών στον αντιδραστήρα. Αναλυτικά, το πείραμα εφαρμόστηκε για το Marichem, στις 400, 650, 690 στροφές. **Υπερίσχυσαν οι 650 στροφές**, καθώς παρατηρείται μια άνοδος στην απόδοση της χημικής επιφανειοδραστικής ουσίας μέχρι τις 650 στροφές, από όπου ακολούθως επήλθε μια ελαφρά μείωση.

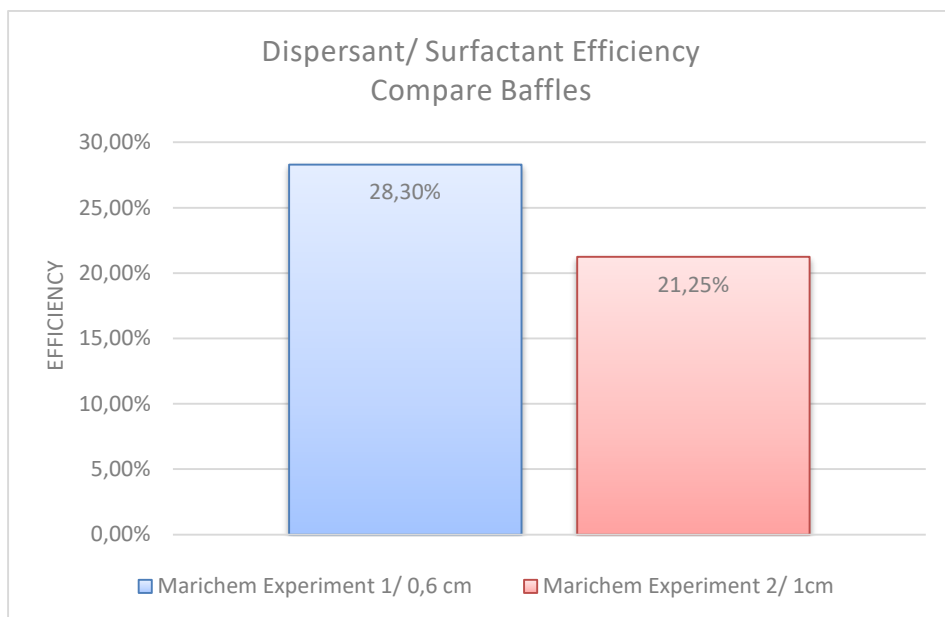
3.7 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Σύγκριση των baffles.

Ακολουθήθηκαν αναλογίες πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα για όσο το δυνατόν καλύτερη σύγκριση των πειραμάτων. Ειδικότερα, οι αναλογίες των συστατικών που συνθέτουν το διάλυμα είναι οι εξής:

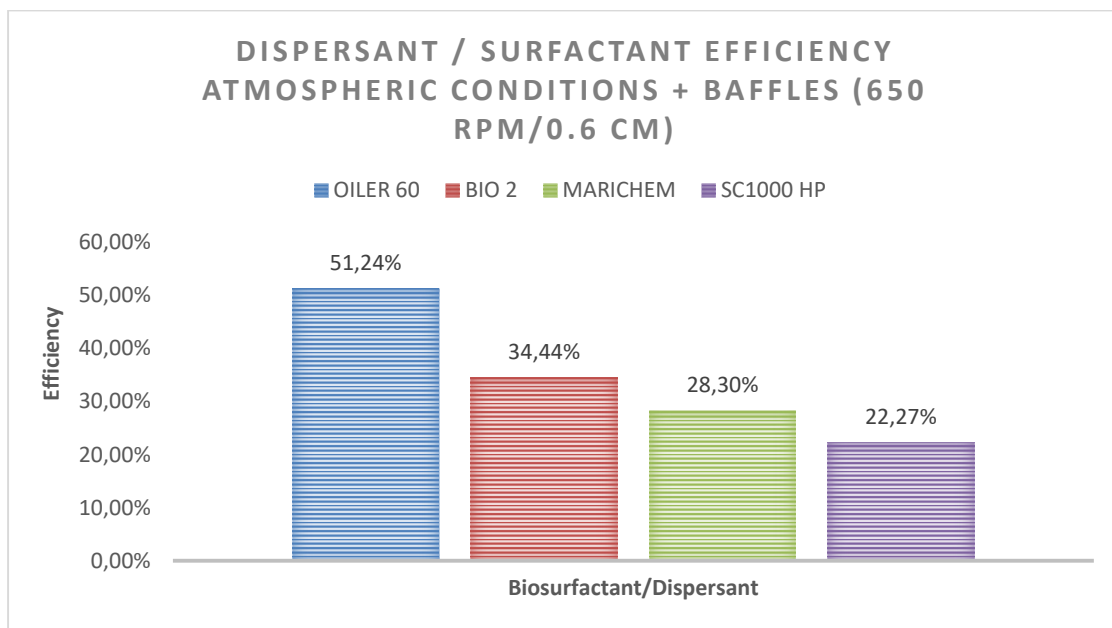
- ❖ 650 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 540 µl crude oil (0,2% w/w)
- ❖ 24 µl ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)

- ❖ Surfactants: Marichem, BIO 2 , Gemtek SC1000 , Oiler 60
- ❖ 0,6 cm Baffles (διάμετρος)



Γράφημα 11 Μέση απόδοση αποδόμησης Marichem στον αντιδραστήρα με τη χρήση των 2 baffle (comparison)

Εφαρμόστηκε το πείραμα και για τα δυο baffle ξεχωριστά, κάνοντας χρήση της χημικής επιφανειοδραστικής ουσίας Marichem, με στόχο να αναδειχθεί το καλύτερο baffle που προσδίδει την καταλληλότερη μηχανική ενέργεια. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν το baffle με διάμετρο 0,6 cm, οπότε στα επόμενα πειράματα προτιμήθηκε μόνο αυτό.



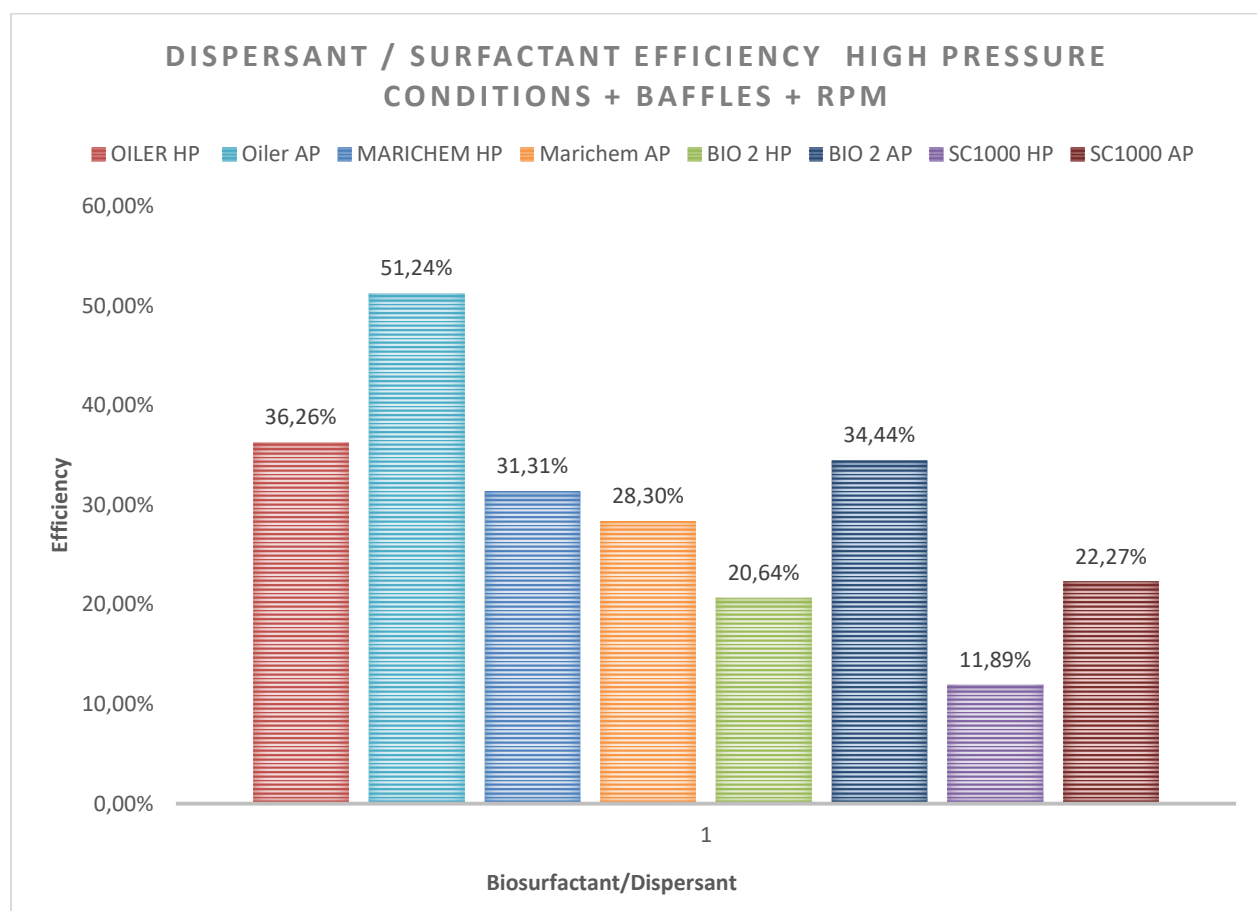
Γράφημα 12 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (ατμοσφαιρική πίεση) σε 650 rpm με baffle (0.6 cm)

Με τη χρήση του 0,6 cm baffle και των 650 rpm, παρατηρήθηκε ότι μέσα στον αντιδραστήρα, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, οι αποδόσεις των ουσιών αυξήθηκαν. Συγκεκριμένα, πρώτο με ποσοστό 51,24% είναι το Oiler 60, ενώ πριν είχε απόδοση 8,04%. Ακολουθεί η βιολογική ουσία BIO 2 με 34,44 %, έπειτα το Marichem με 28,30%, και τέλος το Gemtek με 22,27%.

3.8 Διαδικασία προσδιορισμού της αποτελεσματικότητας των βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε υψηλές συνθήκες.

Ακολουθήθηκαν αναλογίες πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα για όσο το δυνατόν καλύτερη σύγκριση των πειραμάτων. Ειδικότερα, οι αναλογίες των συστατικών που συνθέτουν το διάλυμα είναι οι εξής:

- ❖ 650 ml διάλυμα Saline Water
- ❖ 540 µl crude oil (0,2%w/w)
- ❖ 24 µl ml biosurfactant (25:1 πετρέλαιο : βιοεπιφανειοδραστική ουσία)
- ❖ Surfactants: Marichem, BIO 2 , Gemtek SC1000 , Oiler 60
- ❖ 0,6 cm Baffles (διάμετρος)



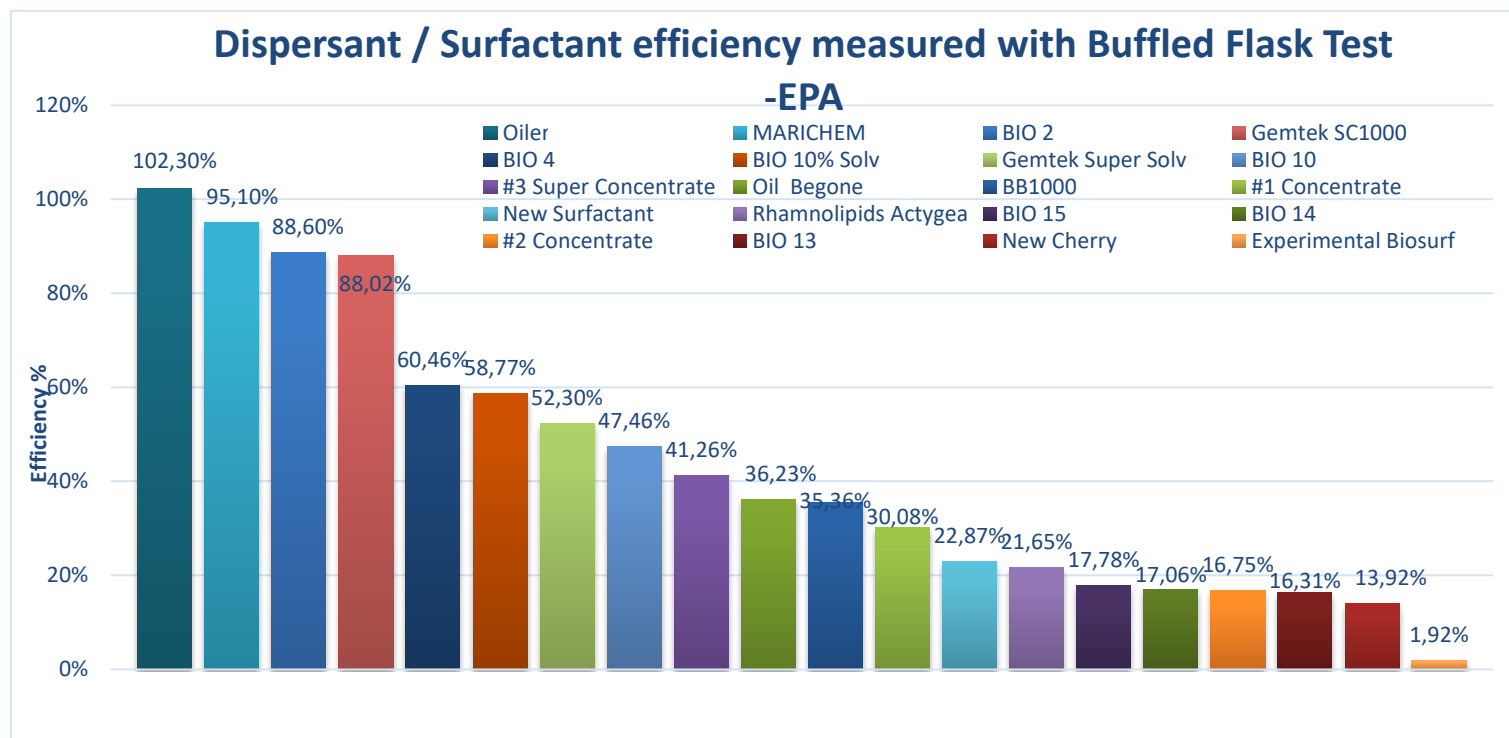
Γράφημα 13 Μέση απόδοση βιοτασιενεργών ουσιών στον αντιδραστήρα (υψηλή πίεση) με τις νέες συνθήκες.

Τα αποτελέσματα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ήταν αρκετά ενθαρρυντικά. Με το ίδιο μοτίβο στον αντιδραστήρα, αλλά πλέον σε υψηλή πίεση, παρατηρήθηκε ότι οι αποδόσεις και των τεσσάρων μειώθηκαν, αλλά το Oiler 60 παρουσίασε απόδοση 36,26% αρκετά υψηλή. Ακολουθεί το Marichem με 31,31%, το οποίο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είχε 28,30%, και τέλος οι βιολογικές ουσίες BIO 2 και Gemtek SC1000 με 20,64% και 11,89%, αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Διαδικασία προσδιορισμού της απόδοσης των βιοτασιενεργών ουσιών με χρήση του πρωτοκόλλου Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA).

4.1.1 Εφαρμογή του πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση.

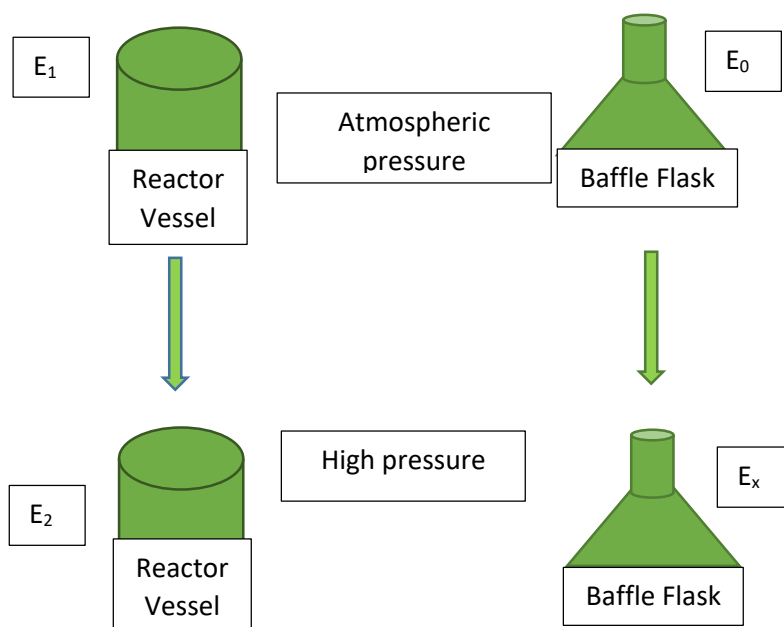


Γράφημα 14 Μέση απόδοση αποδόμηση βιοτασιενεργών ουσιών (ατμοσφαιρική πίεση) με βάση το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής.

Σύμφωνα με το διάγραμμα, εξετάστηκαν 20 συνολικά ουσίες. Από τις 20 ουσίες, οι δύο πρώτες, το Oiler 60 και το Marichem, έδειξαν την καλύτερη απόδοση της τάξεως του 102% και 95% αντίστοιχα, συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Όλες οι ουσίες εξετάστηκαν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Ακολουθούν με πολύ καλή απόδοση το BIO 2 και Gemtek SC1000, τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά. Έπειτα, σημειώνεται μια σχετική πτώση στην απόδοση σε όλα τα υπόλοιπα, από το BIO 4 μέχρι το Experimental Biosurfactant, το οποίο σημείωσε την ελάχιστη απόδοση. Να τονισθεί το γεγονός ότι, το Oiler και το Marichem είναι χημικές ουσίες και όχι βιολογικές, όπως οι υπόλοιπες. Το BIO 2 που αποτελεί βιολογική ουσία, είναι αρκετά κοντά με το Marichem, επομένως θα μπορούσε να το αντικαταστήσει.

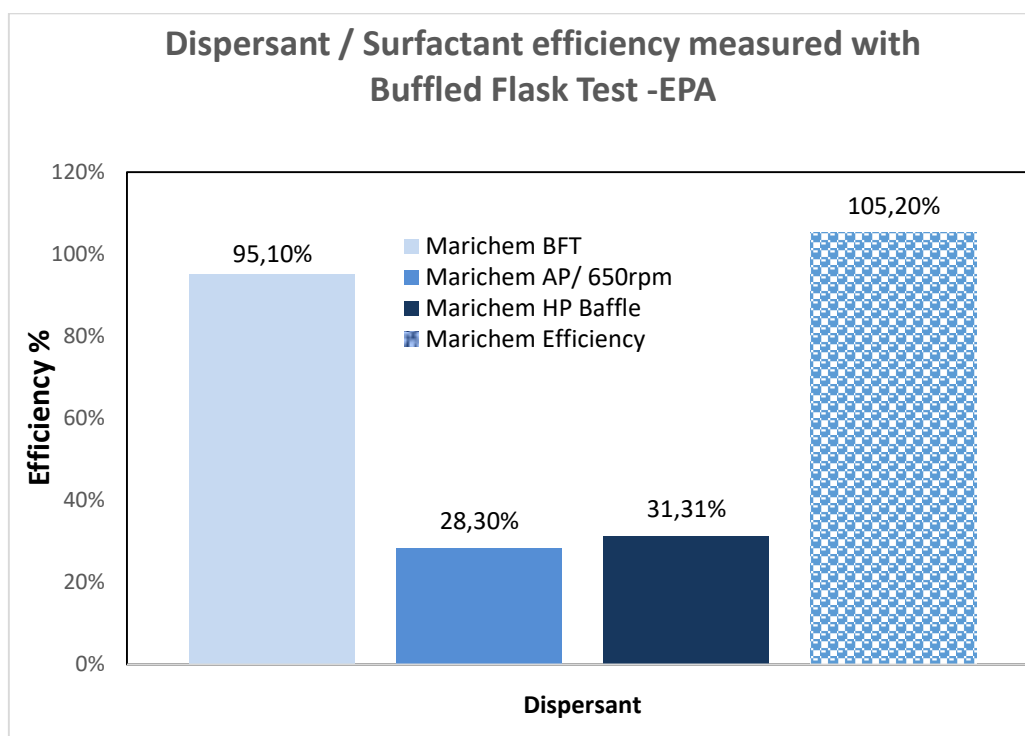
4.1.2 Υπολογισμός της θεωρητικής απόδοσης του πρωτοκόλλου της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (EPA)) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον σε υψηλή πίεση.

Στη συνέχεια, οι αποδόσεις από κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της θεωρητικής απόδοσης του πρωτοκόλλου σε συνθήκες 100bar. Η απόδοση από το πείραμα στον αντιδραστήρα με το baffle σε συνθήκες υψηλής πίεσης διαιρέθηκε με την απόδοση από το πείραμα με τον αντιδραστήρα με το baffle σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Το αποτέλεσμα από κάθε διαίρεση πολλαπλασιάστηκε με την απόδοση από το κανονικό πείραμα του πρωτοκόλλου στις φιάλες, όπου και αποτελεί την θεωρητική απόδοση αυτού σε πίεση 100bar .



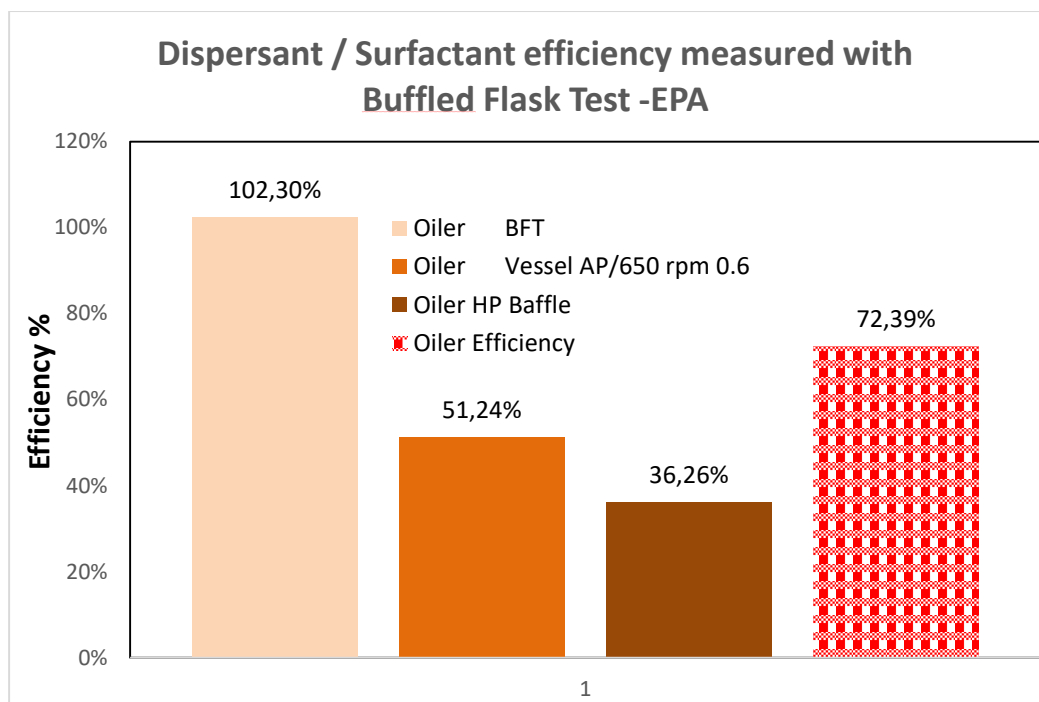
Γράφημα 15 Θεωρητική απόδοση πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα σε υψηλή πίεση.

Συνοπτικά, παρατίθενται παρακάτω τα διαγράμματα για την κάθε ουσία. Ειδικότερα, για το Marichem παρατηρείται, μια αρκετά υψηλή απόδοση της τάξεως του 95,10% όσον αφορά το πείραμα του πρωτοκόλλου. Στον αντιδραστήρα σε συνθήκες ατμόσφαιρας, με το baffle και σε 650 στροφές έχουμε μειωμένη απόδοση συγκριτικά με του πρωτοκόλλου της τάξεως του 28,30% ενώ σε συνθήκες υψηλής πίεσης στον αντιδραστήρα παρατηρείται ελάχιστα αυξημένη απόδοση σε σχέση με τις συνθήκες ατμόσφαιρας της τάξεως του 31,31%. Η θεωρητική απόδοση του πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα είναι 105,20% γεγονός που υποδεικνύει ότι η χημική ουσία μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα σε υψηλή πίεση.



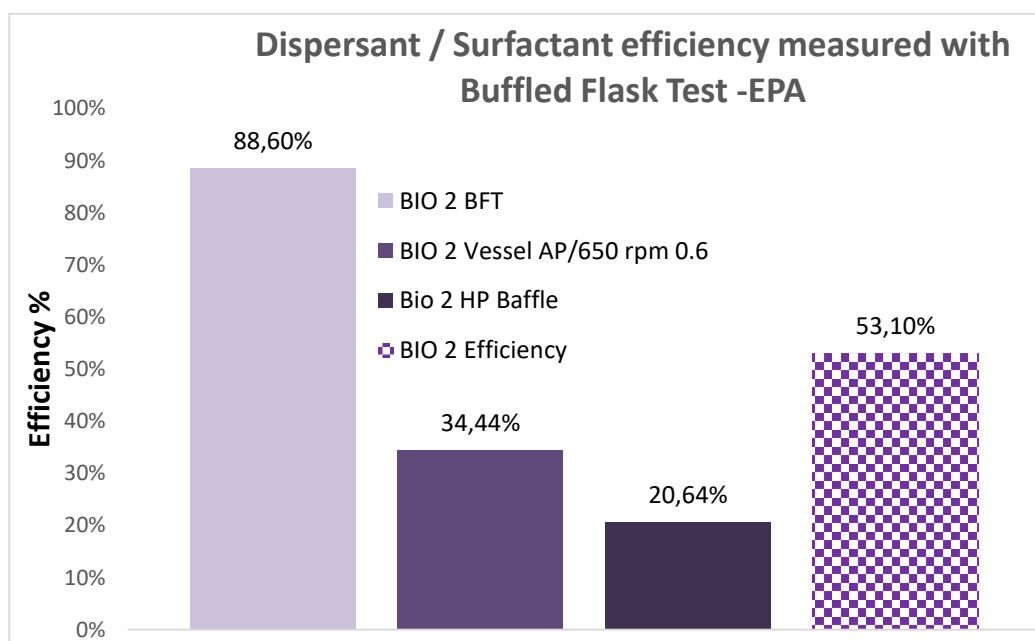
Γράφημα 16: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Marichem

Όσον αφορά το Oiler, εμφανίζει πιο υψηλή απόδοση τόσο στο πείραμα του πρωτοκόλλου όσο και στον αντιδραστήρα σε συνθήκες ατμόσφαιρας (Baffle/650 rpm). Να τονισθεί όμως ότι η απόδοση σε υψηλή πίεση συγκριτικά με το πείραμα στον αντιδραστήρα σε συνθήκες ατμόσφαιρας εμφανίζει μεγάλη απόκλιση και έχει σαν αποτέλεσμα η θεωρητική απόδοση του πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα να είναι μειωμένη σε σχέση με το Marichem. Το Oiler αν και είναι χημική ουσία, όπως το Marichem, παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό θεωρητικής απόδοσης.

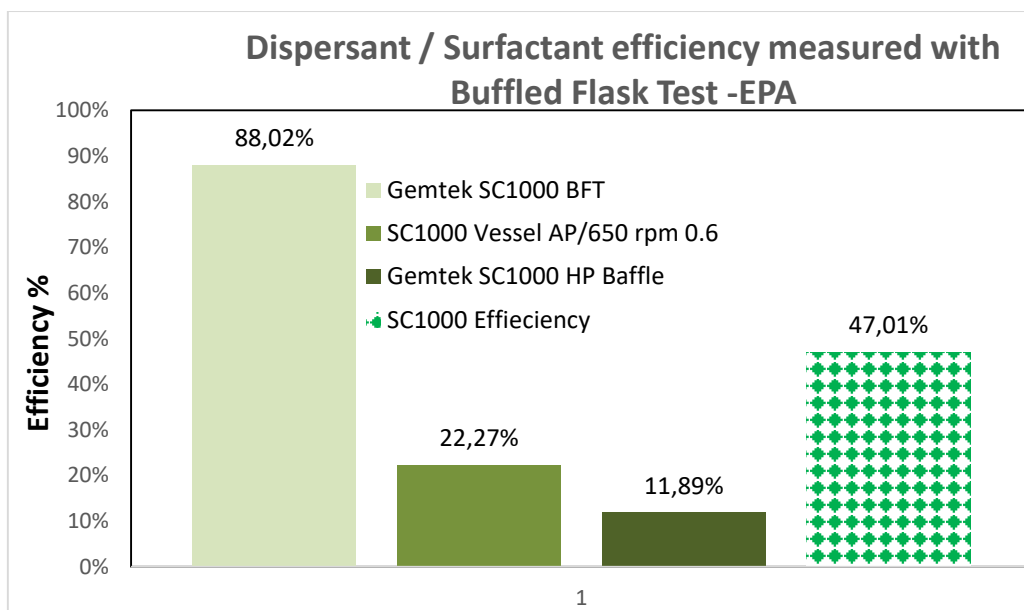


Γράφημα 17: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Oiler

Η βιολογικής προέλευσης ουσία BIO 2 εμφάνισε υψηλή απόδοση στο πείραμα του πρωτοκόλλου της τάξεως του 88,60%. Στον αντιδραστήρα σε συνθήκες ατμόσφαιρας έδειξε απόδοση 34,44% ενώ σε υψηλή πίεση 20,64%. Η θεωρητική απόδοση του πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα έχει μειωθεί αρκετά συγκριτικά με το Marichem και Oiler με 53,10%. Θεωρητικά όμως έχει απόδοση πάνω από 40% και θα μπορούσε να αντικαταστήσει έστω και σε πειραματικό στάδιο τα χημικά επιφανειοδραστικά.



Γράφημα 18: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το BIO 2



Γράφημα 19: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μέσης απόδοσης του πετρελαίου για το Gemtek SC1000

Καταληκτικά, το Gemtek SC1000, βιολογικής προέλευσης και αυτό έδειξε τις χαμηλότερες αποδόσεις σε όλα τα πειράματα. Στο πρωτόκολλο είχε απόδοση 88,02% αρκετά υψηλή. Από την άλλη όμως, η απόδοση τόσο σε ατμοσφαιρική πίεση και σε υψηλή πίεση στον αντιδραστήρα είναι αρκετά χαμηλή της τάξεως του 22,27% και 11,89% αντίστοιχα. Η θεωρητική απόδοση του πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα σε πίεση 100 bar είναι κάτω από το 50%, η χαμηλότερη από τις τέσσερις ουσίες αλλά μεγαλύτερη από το 40%. Επομένως, θεωρητικά θα μπορούσε να αντικαταστήσει έστω και σε πειραματικό στάδιο τα χημικά επιφανειοδραστικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συζήτηση και Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της απόδοσης βιοτασιενεργών ουσιών, με χρήση του πρωτοκόλλου Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA). Τα αποτελέσματα του πρωτοκόλλου έδειξαν ότι, ότι η απόδοση των επιφανειοδραστικών ουσιών, τόσο των χημικών όσο και των βιολογικών, είναι αρκετά υψηλή και χαρακτηρίζεται από ένα τεράστιο φάσμα τιμών, με μεγαλύτερη το 102% που ακολουθείται από 95% και 88% και φτάνει έως και το 1,92%. Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η καταλληλότερη προσαρμογή του πρωτοκόλλου σε υψηλή πίεση. Η προσαρμογή μπορεί να θεωρηθεί ότι έγινε με επιτυχία και παρατηρήθηκε μια αρκετά ικανοποιητική απόδοση των βιοτασιενεργών ουσιών σε υψηλή πίεση, σε σχέση με το πρωτόκολλο που εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρική. Η επίδραση της κάθε επιφανειοδραστικής ουσίας, στη διάσπαση αργού πετρελαίου σε συνθήκες υψηλής πίεσης, παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, ιδίως η ουσία Oiler, καθώς η απόδοση διασποράς έφτασε το 72%. Αξίζει να τονισθεί πως, η θεωρητική απόδοση της κάθε επιφανειοδραστικής ουσίας βρέθηκε πάνω από το όριο που έχει ορίσει το πρωτόκολλο υπηρεσίας του περιβάλλοντος της Αμερικής και σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως στο Marichem και το Oiler, έφτασε 105% και 72%, αντίστοιχα. Το κυριότερο, όμως, εύρημα από την προσομοίωση του πρωτοκόλλου στον αντιδραστήρα ήταν ότι, οι βιολογικές επιφανειοδραστικές ουσίες, και συγκεκριμένα το BIO 2 και το Gemtek SC1000, παρουσίασαν αρκετά ικανοποιητική απόδοση, σε σημείο όπου θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα ήδη υπάρχοντα στην αγορά, χημικά. Να σημειωθεί ότι, το πείραμα αντιμετώπισε προβλήματα, τα οποία μπορεί να επηρέασαν σε κάποιο βαθμό, τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, δεν έχουμε εικόνα του εσωτερικού δοχείου του αντιδραστήρα. Στην ιδανική συνθήκη όπου το δοχείο είναι διάφανο, θα μπορούσε να παρατηρηθεί και η διαλυτοποίηση του πετρελαίου στην υδατική φάση. Επιπρόσθετα, μεγάλο πρόβλημα αποτέλεσαν οι μεταβολές της πίεσης στον αντιδραστήρα κατά τη δειγματοληψία.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Είναι αναγκαίο να παραθέσουμε μερικές προτάσεις για την περαιτέρω βελτίωση της έρευνας. Ειδικότερα , θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποιου είδους μικροσκοπικής κάμερας, τοποθετημένη μέσα στον αντιδραστήρα ώστε να έχουμε εικόνα για το τι γίνεται επακριβώς και κατά πόσο πανομοιότυπες είναι οι συνθήκες με το πρωτόκολλο.

Επιπλέον, θα μπορούσε να εισαχθεί στον αντιδραστήρα δείγμα ενώ το σύστημα είναι υπό υψηλή πίεση. Ακόμα σαν προτάσεις μπορούν να θεωρηθούν οι διαφορετικές τιμές στην πίεση, διαφορετική ποσότητα αλατιού , και διαφορετικό εύρος στροφών ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή προσομοίωση του πρωτοκόλλου.

Θα ήταν χρήσιμο να μπορούσαμε με κάποιο να τρόπο να δούμε κατά πόσο επηρεάζεται το πείραμα με τις αυξομειώσεις της πίεσης στον αντιδραστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Beyer, Jonny et al. 2016. “Environmental Effects of the Deepwater Horizon Oil Spill: A Review.” *Marine Pollution Bulletin* 110(1): 28–51.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.027>.
- Cameotra, Swaranjit Singh, and Pooja Singh. 2008. “Bioremediation of Oil Sludge Using Crude Biosurfactants.” *International Biodeterioration and Biodegradation* 62(3): 274–80.
- E. Antoniou, M. Nikolopoulou, M. Daskalakis, N. Pasadakis, N. Kalogerakis¹. 2015. “No Title Emulating Deep-Sea Hydrocarbon Releases in a High Pressure Bioreactor: Challenges and Innovations.” : 1–15.
- Fernandes, P. L. et al. 2016. “Biosurfactant, Solvents and Polymer Production by *Bacillus Subtilis* RI4914 and Their Application for Enhanced Oil Recovery.” *Fuel* 180: 551–57.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.080>.
- Kleindienst, Sara et al. 2015. “Chemical Dispersants Can Suppress the Activity of Natural Oil-Degrading Microorganisms.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112(48): 14900–905. <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1507380112>.
- Liu, Zhanfei et al. 2016. “The Impact of Deepwater Horizon Oil Spill on Petroleum Hydrocarbons in Surface Waters of the Northern Gulf of Mexico.” *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 129: 292–300.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.01.013>.
- Mapelli, Francesca et al. 2017. “Biotechnologies for Marine Oil Spill Cleanup: Indissoluble Ties with Microorganisms.” *Trends in Biotechnology* 35(9): 860–70.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.04.003>.
- Nikolopoulou, Maria P . 2005. “Ενισχυμένη Βιοδιέγερση Εγγενών Θαλάσσιων Μικροοργανισμών Με Τη Χρήση Λιπόφιλων Λιπασμάτων Σε Συνδυασμό Με Επιφανειοδραστικές Βιολογικές Ουσίες Για Αποικοδόμηση Πετρελαιοκηλίδων.”
- R. C. Prince, J. R. Clark. 2004. “Bioremediation of Marine Oil Spills.” Chapter 18: 495–512.
- Souza, Ellen Cristina, Thereza Christina Vessoni-Penna, and Ricardo Pinheiro De Souza Oliveira. 2014. “Biosurfactant-Enhanced Hydrocarbon Bioremediation: An Overview.” *International Biodeterioration and Biodegradation* 89: 88–94.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.007>.

- Stout, Scott A. et al. 2017. "Assessing the Footprint and Volume of Oil Deposited in Deep-Sea Sediments Following the Deepwater Horizon Oil Spill." *Marine Pollution Bulletin* 114(1): 327–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.046>.
- Yapa, Poojitha D., Malinda R. Wimalaratne, Anusha L. Dissanayake, and Jeffrey A. DeGraff. 2012. "How Does Oil and Gas Behave When Released in Deepwater?" *Journal of Hydro-Environment Research* 6(4): 275–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jher.2012.05.002>.
- Ziervogel, Kai, and Carol Arnosti. 2016. "Enhanced Protein and Carbohydrate Hydrolyses in Plume-Associated Deepwaters Initially Sampled during the Early Stages of the Deepwater Horizon Oil Spill." *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 129: 368–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.09.003>.
- Εμμανουέλα, Κορκακακη. 2012. "Απομονωση Μικροβιακών Κοινοτήτων Που Αποικοδομουν Τα Πετρελαιοειδή Και Παραγουν βιοεπιφανειοδραστικές Ουσίες."