



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Αξιολόγηση βιο-τασιενεργών ουσιών με την μέθοδο Baffled Flask  
Test»**

**Κοντογιάννης Αλέξανδρος**

**Εξεταστική Επιτροπή**

Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης

Καθ. Νικόλαος Πασαδάκης

Δρ. Ελευθερία Αντωνίου

**Χανιά, Ιούλιος 2019**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τους συντελεστές που ήταν απαραίτητοι στην διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας. Αρχικά τον επιβλέπων καθηγητή μου κύριο Καλογεράκη, που μου έδωσε την δυνατότητα να ασχοληθώ με το παρόν θέμα και για την καθοδήγησή του στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Πασαδάκη, καθηγητή της σχολής Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τον χρόνο που διέθεσε στην διόρθωση και εξέταση της εργασίας αυτής, αλλά και για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ελευθερία Αντωνίου και Δρ. Μαρία Νικολοπούλου, για την άψογη συνεργασία μας και καθοδήγηση τους στην εκπόνηση των πειραμάτων και τις ανεκτίμητες συμβουλές που μου έδωσαν κατά την διάρκεια τους και μετά το πέρας τους. Τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στα πρόσωπα της οικογένειάς μου, για την στήριξη τους στην διάρκεια των σπουδών μου και όχι μόνο.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	7
ABSTRACT .....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ .....	9
1.1 Εισαγωγή .....	9
1.2 Σύσταση αργού πετρελαίου .....	9
1.3 Ιδιότητες αργού πετρελαίου .....	10
Φυσικές Ιδιότητες .....	11
Χημική Σύσταση .....	12
1.4 Συμπεριφορά πετρελαίου στο θαλασσινό περιβάλλον.....	13
1.5 Δημιουργία πετρελαιοκηλίδων.....	17
1.6 Περιστατικά πετρελαιοκηλίδων.....	18
1.7 Συνέπειες θαλάσσιας πετρελαϊκής ρύπανσης.....	20
1.7.1 Επιπτώσεις στο περιβάλλον .....	21
1.7.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο .....	22
1.7.3 Κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις .....	22
1.8 Τεχνικές αντιμετώπισης – μέθοδοι βιοεξυγίανσης πετρελαιοειδών .....	23
1.8.1 Μηχανικές Μέθοδοι.....	23
1.8.2 Βιοεξυγίανση (Bioremediation).....	27
1.8.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την βιοεξυγίανση του πετρελαίου .	27
1.9 Διασκορπιστικές ουσίες (Dispersants) .....	28
1.9.1 Βιο-τασιενεργές ουσίες (bio-surfactants) .....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	32
Swirling Flask Test Effectiveness Test (SFT).....	32
Baffled Flask Test (BFT).....	32
2.1 Υλικά και Μέθοδοι .....	33
2.1.1 Υλικά .....	34
2.1.2 Γυαλικά .....	34
2.1.3 Όργανα .....	34
2.1.4 Αντιδραστήρια.....	34
2.2 Μέθοδος Baffled Flask Test.....	35
2.2.1 Διαδικασία παραγωγής oil Standard Δειγμάτων .....	35
2.2.2 Διαδικασία πειράματος BFT .....	36
2.3 Ανάλυση δειγμάτων .....	37

2.3.1 Δημιουργία του six-point calibration καμπύλης. ....	37
2.3.2 Υπολογισμός αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσίων .....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	40
3.1 Καμπύλες βαθμονόμησης (Calibration Curve Slopes).....	40
3.2 Αποτελέσματα αποδοτικότητας dispersant.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4– ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	46
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	49
Βιβλιογραφία .....	65

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1 Παράδειγμα οργανικών ενώσεων που μπορούν να βρεθούν στο αργό πετρέλαιο	12
Εικόνα 2 Διεργασίες γήρανσης πετρελαίου.....	13
Εικόνα 4 Εξάπλωση πετρελαιοκηλίδας.....	14
Εικόνα 5 Φλεγόμενη πετρελαιοκηλίδα του πολέμου του περσικού κόλπου.....	19
Εικόνα 6 Πετρελαιοκηλίδα κόλπου Μεξικό όπως φαίνεται από δορυφόρο της NASA .....	20
Εικόνα 7 Έκρηξη πλατφόρμας Deepwater Horizon, κόλπος Μεξικού .....	20
Εικόνα 8 Προσκόλληση πετρελαίου στα φτερά πτηνών .....	22
Εικόνα 9 Παράδειγμα πλωτών φραγμάτων .....	24
Εικόνα 10 Μόρια τασιενεργών και συμπεριφορά σε πετρελαιοκηλίδα .....	29
Εικόνα 11 Εφαρμογή διασκορπιστικού με χρήση αεροπλάνων.....	30
Εικόνα 12 Τροποποιημένο Baffled Flask .....	33

## Κατάλογος γραφημάτων

Γράφημα 1 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - No Dispersant .....	40
Γράφημα 2 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - No Dispersant .....	40
Γράφημα 3 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - New Cherry .....	41
Γράφημα 4 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - New Cherry .....	41
Γράφημα 5 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - Oil Be Gone .....	42
Γράφημα 6 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - Oil Be Gone .....	42
Γράφημα 7 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - BB 1000 .....	43
Γράφημα 8 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO BB 1000 .....	43
Γράφημα 9 Αποδοτικότητα Weathered Crude Oil – Dispersants .....	44
Γράφημα 10 Αποδοτικότητα IFO – Dispersants .....	45
Γράφημα 11 Σύγκριση αποδοτικότητας εξεταζόμενων διασκορπιστών σε W.Crude και IFO	47
Γράφημα 12 Ποσότητα των κορεσμένων, των δύο εξεταζόμενων πετρελαίων .....	48

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την πάροδο των χρόνων αυξάνεται όλο και περισσότερο, η χρήση του πετρελαίου και των προϊόντων του, αλλά και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να προκληθούν. Παρόλο που γίνεται προσπάθεια για εναλλακτικές πηγές ενέργειας, το πετρέλαιο παραμένει η κυριότερη πηγή. Οι συνέπειες των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον ήταν και παραμένουν ανησυχητικές λόγω των σοβαρών και μακροχρόνιων συνεπειών τους. Πρόσφατο ακόμα είναι το περιστατικό του Deerwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού, που μας υπενθύμισε πως πρέπει να βρισκόμαστε σε εγρήγορση και ετοιμότητα, καθώς ο κίνδυνος παραμένει. Η αποτελεσματικότητα των χημικών διασκορπιστών ως τρόπο αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων, είναι γνωστή. Παραμένουν όμως χημικές προέλευσης και αφού ολοκληρώσουν τον σκοπό τους, μπορούν να γίνουν τοξικοί προς τη θαλάσσια ζωή και το περιβάλλον που εφαρμόστηκαν. Οι βιοτασιενεργές ουσίες, δηλαδή βιολογικά παραγόμενοι διασκορπιστές, αποκτούν όλο και περισσότερη προσοχή. Μπορούν να λειτουργήσουν ως αντικαταστάτες των ήδη χρησιμοποιούμενων χημικών διασκορπιστών και είναι πολύ πιο φιλικόι προς το περιβάλλον που θα εφαρμοστούν. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά γίνεται βιβλιογραφική καταγραφή της συμπεριφοράς, εξέλιξης και των επιπτώσεων των πετρελαιοκηλίδων, καθώς και περίληψη των βασικών μηχανισμών εξυγίανσης τους. Κυρίως όμως αφορά την πειραματική διεργασία Baffled Flask Test, που έχει ως σκοπό τον έλεγχο της αποδοτικότητας συγκεκριμένων βιοτασιενεργών ουσιών, στην αφαίρεση πετρελαιοκηλίδων. Συγκεκριμένα γίνεται ο έλεγχος δύο ειδών πετρελαίου του Weathered Crude και IFO 180, ενώ τα βιοτασιενεργά που εξετάζονται είναι τα New Cherry, Oil Be Gone, BB 1000, Experimental Dispersant και New Dispersant καθώς και το χημικό τασιενεργό Marichem, που είναι μη τοξικό προς το θαλάσσιο περιβάλλον.

## ABSTRACT

As years pass, the use of petroleum and its byproducts continues to increase. And so does the potential environmental damage. Even though petroleum is tried to be replaced as an energy source, it still remains as the main energy source. The consequences of oil spills in marine environment were and still are very troubling, as they can be severe and long term. The Deepwater Horizon oil spill, also called Gulf of Mexico oil spill, is still very recent and reminds us that we must be ready and vigilant as the danger of oil spills persists. The effectiveness of dispersants is well known, in treating oil spills. Still dispersants remain of chemical origin and after they are used to treat oil spills, they could be dangerous to marine life and their environment. So, biodispersants, dispersants that are biologically produced, gain further and further attention. They act as replacements of their chemical counterparts but are much friendlier to the environment that they will be applied. In this thesis, the properties, fate and consequences of oil spills are recorded, as well as the basic mechanisms of dealing with them. The thesis main purpose is the test of effectivity of certain bio-dispersants, with the Baffled Flask Test method, as a mean of oil spill removal. Two types of oil are being tested, the Weather Crude and IFO, while the bio-dispersants that are being tested are New Cherry, Oil be Gone, BB 1000, Experimental Dispersant and New Dispersant and the chemical Marichem, which is non-toxic to marine environment.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

### 1.1 Εισαγωγή

Πετρέλαιο ονομάζουμε το ορυκτό υγρής μορφής, που συναντάται σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της γης. Εξάγεται για να χρησιμοποιηθεί ως διάφορα είδη καυσίμου. Η χρήση του δεν είναι πρόσφατη. Πριν 4000 χρόνια, σύμφωνα με τον Ηρόδοτο, άσφαλτος χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τοίχων και πύργων στην Βαβυλώνα καθώς και βρέθηκε να χρησιμοποιείται και στην Ζάκυνθο.

Ο σημερινός πρωταρχικός ρόλος του πετρελαίου στην πολιτική, κοινωνία και τεχνολογία έχει τις ρίζες του στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Με την εφεύρεση της μηχανής εσωτερικής καύσης η χρήση και ανάγκη του πετρελαίου μόνο ανέρχεται. Έτσι αποτελεί σήμερα την σημαντικότερη πηγή ενέργειας του πλανήτη. Η εκτενής χρήση του πετρελαίου σήμερα έχει κάνει απαραίτητη την μεταφορά του και ανταλλαγή του παγκοσμίως, με την μεγαλύτερη ποσότητά του να μεταφέρεται μέσω θαλάσσης.

Αυτό όμως έχει προκαλέσει προβλήματα με την σειρά του. Όπως κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα και σε αυτή υπάρχουν ατυχήματα και μπορεί να απελευθερωθούν μεγάλες ποσότητες πετρελαίου στη θάλασσα, τις ονομαζόμενες πετρελαιοκηλίδες. Οι θαλάσσιες πετρελαιοκηλίδες αποτελούν την μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης του θαλασσινού νερού. Αποτέλεσμα τους είναι η καταστροφή του περιβάλλοντος, ζημιά στην τοπική χλωρίδα και πανίδα και επεκτείνεται με την σειρά του και σε κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις.

Πετρελαιοκηλίδες δημιουργούνται με την απελευθέρωση πετρελαίου και παράγωγα προϊόντα του στο θαλάσσιο περιβάλλον, και συνήθως συμβαίνει λόγω ατυχημάτων σε πετρελαιοφόρα, πλοία, γεωτρήσεις πετρελαίου, αστοχίες σε σωλήνες μεταφοράς πετρελαίου κλπ.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και τεχνολογίες εξυγίανσης και συνεχώς γίνεται έρευνα στο κομμάτι αυτό για να βρεθεί η καλύτερη, πιο αποδοτική και λιγότερο επιβλαβής λύση.

### 1.2 Σύσταση αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα πολλών χημικών ενώσεων κυρίως υδρογονανθράκων, υγρό σκούρου χρώματος, αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών οργανικών υπολειμμάτων σε διάστημα χιλιετιών. Η σύσταση, οι ιδιότητες και φύση του ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό ανάλογα την προέλευση και επεξεργασία του, από ρευστή κατάσταση υγρού ή σχεδόν ακινησία σε θερμοκρασία δωματίου. Η πλειοψηφία των ενώσεων του είναι υδρογονάνθρακες, και σε μικρότερο βαθμό υδρογόνο άζωτο, οξυγόνο, θείο και άλλα μέταλλα.

Η κατάταξη του πετρελαίου μπορεί να γίνει σε 4 μεγάλες κατηγορίες, τα αλκάνια, κυκλοαλκάνια, αρωματικές ενώσεις και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. (Speight J. G., 1998) (Clark, 2001)

Όπως αναφέρθηκε, η ακριβής σύσταση του αργού πετρελαίου ποικίλει ανάλογα με την προέλευση την ηλικία του και το βάθος εξόρυξης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των στοιχείων που κυμαίνεται συνήθως το αργό πετρέλαιο. (Speight J. , 2008)

<b><u>ΣΤΟΙΧΕΙΑ</u></b>	<b><u>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ(%κ.β)</u></b>
Άνθρακας	83 - 87%
Υδρογόνο	10 - 14%
Άζωτο	0.1 - 2%
Όξυγόνο	0.05 – 1.5%
Θείο	0.05 - 6%
Μέταλλα	<0.1%

Πίνακας 1.1 Περιεκτικότητες συστατικών αργού πετρελαίου

### 1.3 Ιδιότητες αργού πετρελαίου

Το πετρέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους καθώς περιέχει υδρογονάνθρακες ποικίλων μοριακών μαζών, μορφών και μεγεθών. Τα μόρια στο αργό πετρέλαιο περιλαμβάνουν διάφορα άτομα όπως θείο και άζωτο, οι υδρογονάνθρακες όμως είναι η πιο συνηθισμένη μορφή μορίων, ποικίλων μεγεθών και πολυπλοκότητας αποτελούμενα από άτομα υδρογόνου και άνθρακα. Οι διαφορές στη δομή αυτών των μορίων είναι η αιτία για τις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και αυτή η ποικιλία είναι που κάνει το αργό πετρέλαιο χρήσιμο σε μια ευρεία περιοχή διαφόρων εφαρμογών.

Απόρροια όλων αυτών είναι ότι κάθε πετρέλαιο έχει τη δική του ταυτότητα στην σύσταση και συμπεριφορά. Στην εξυγίανση πετρελαιοκηλίδων, η επίγνωση των ιδιοτήτων του εξεταζόμενου πετρελαίου, είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να

καθορίσει ποια τεχνολογία θα χρησιμοποιηθεί για το καλύτερο αποτέλεσμα σε κάθε περίπτωση. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

### Φυσικές Ιδιότητες

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον που ρυπαίνει αποτελούν:

**Πυκνότητα :** Είναι υπεύθυνη για τη συμπεριφορά του πετρελαίου στο νερό, κυρίως αν το πετρέλαιο ή τα προϊόντα του θα επιπλέουν στο νερό, ώστε να μπορεί να υποστεί αέρια οξείδωση. Εκφράζεται μέσω της ειδικής πυκνότητας, με τιμές 0.73 έως  $1.04 \frac{gr}{cm^3}$ .

**Ιξώδες:** Είναι η ιδιότητα ενός υγρού που περιγράφει πόσο αντιστέκεται σε αλλαγές στη μορφή του ή μετακίνηση του. Όσο μικρότερο ιξώδες έχει τόσο εύκολα μπορεί να ρέει. Συνδέεται με την σύσταση του πετρελαίου και την θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Αποτελεί δείκτη εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας.

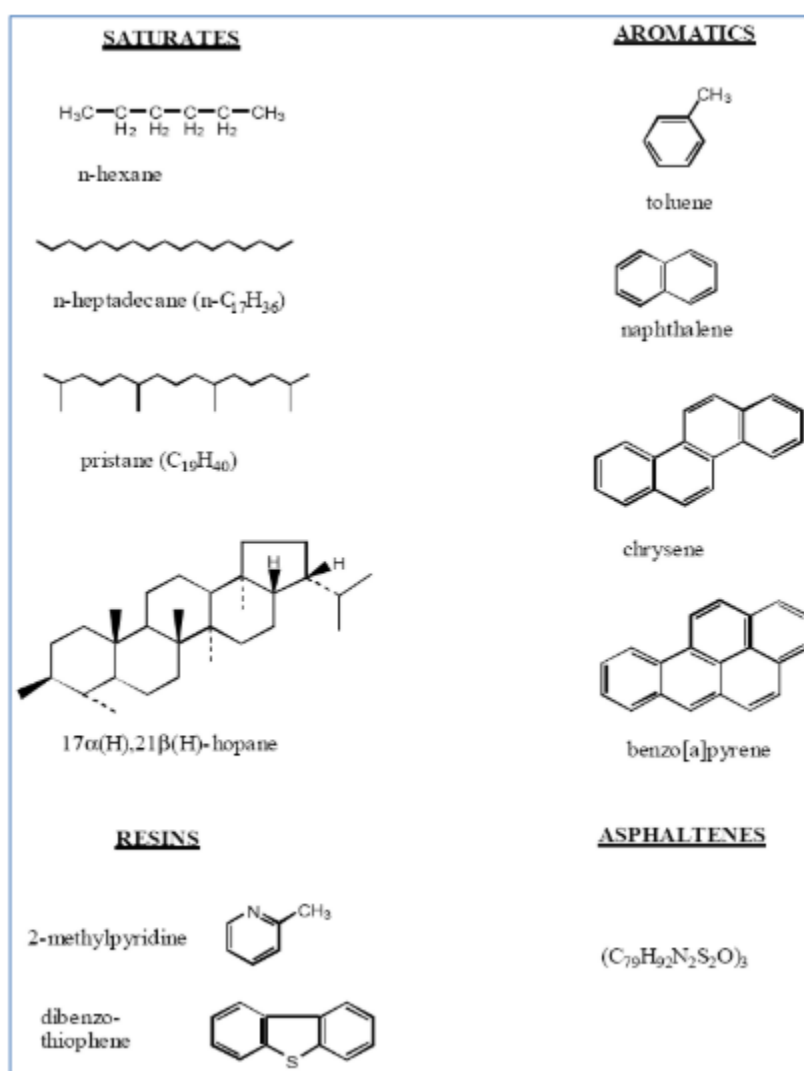
**Σημείο Ροής (Pour Point):** Είναι η θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο γίνεται ημιστέρεο ή σταματάει την ροή του. Κυμαίνεται από  $-57^{\circ}C$  με  $32^{\circ}C$ . Αποτελεί άλλος ένας σημαντικός παράγοντας στην στρατηγική εξυγίανσης μίας πετρελαιοκηλίδας.

**Διαλυτότητα στο νερό :** Η διαλυτότητα του αργού πετρελαίου είναι πολύ χαμηλή και συνδέεται από την χημική σύστασή του και την θερμοκρασία του. Η τιμή κυμαίνεται γύρω στα  $30 \frac{mg}{L}$

Άλλες ιδιότητες του αργού πετρελαίου, είναι το σημείο ανάφλεξης, η τάση ατμών, η επιφανειακή τάση, ο σχηματισμός γαλακτώματος και η προσκόλληση του. (Nikolopoulou, 2013)

## Χημική Σύσταση

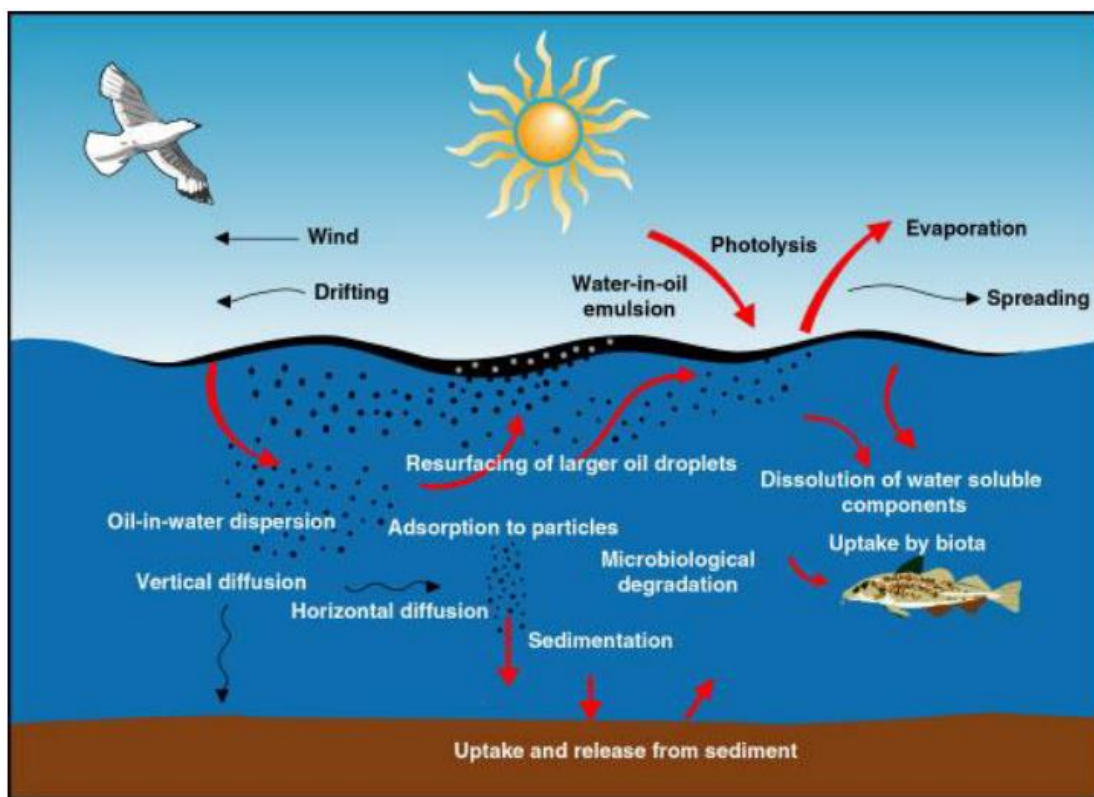
Το αργό πετρέλαιο αποτελεί ένα πολυσύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων (αλειφατικών και αρωματικών) και μη – υδρογονανθράκων (θειό, άζωτο, οξυγόνο και διάφορα ιχνοστοιχεία) (Nikolopoulou, 2013). Η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες ποικίλει ανάλογα το είδος και την προέλευση του πετρελαίου. Κάτω από 30% κατά βάρος σε υδρογονάνθρακες έχει η πίσσα που βρίσκεται στην άμμο, περίπου το 50% έχει το βαρύ αργό πετρέλαιο, και μπορεί να φτάσει μέχρι και 97% κατά βάρος στο συμβατικό παραφινικό αργό πετρέλαιο. Οι ενώσεις του πετρελαίου ποικίλουν στην πολυπλοκότητα τους από απλές και μικρές έως πολύπλοκες και μεγάλες. Η κατανομή αυτών στο πετρέλαιο είναι αυτό που ορίζει και τις ιδιότητες του, καθώς και την χρήση του στην αγορά. (Nikolopoulou, 2013)



Εικόνα 1 Παράδειγμα οργανικών ενώσεων που μπορούν να βρεθούν στο αργό πετρέλαιο (Nikolopoulou, 2013)

## 1.4 Συμπεριφορά πετρελαίου στο θαλασσινό περιβάλλον

Πετρελαιοκηλίδα ονομάζουμε το πετρέλαιο που έχει απελευθερωθεί στο περιβάλλον, κυρίως το θαλασσινό, ως μορφή ρύπανσης και εξ αιτίας ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Οι συνέπειες μπορεί να είναι καταστροφικές για το περιβάλλον, τη χλωρίδα και τη πανίδα της περιοχής. Όταν δημιουργηθεί μια πετρελαιοκηλίδα, εν καιρώ, θα διασπαστεί και θα εξαπλωθεί. Αυτό είναι αποτέλεσμα μιας σειράς διεργασιών, χημικών, φυσικών ή βιολογικών, που αλλάζουν την αρχική σύνθεση του πετρελαίου. Η συνολική αυτή διεργασία ονομάζεται γήρανση (weathering process). (Nikolopoulou, 2013)



Εικόνα 2 Διεργασίες γήρανσης πετρελαίου (<http://www.sintef.no>).

Ο ρόλος των διεργασιών αυτών, είναι καθοριστικός στην εξυγίανση των πετρελαιοκηλίδων, και κυρίως στην στρατηγική που θα ακολουθηθεί για την αντιμετώπισή τους. Οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στην γήρανση μιας πετρελαιοκηλίδας είναι οι εξής:

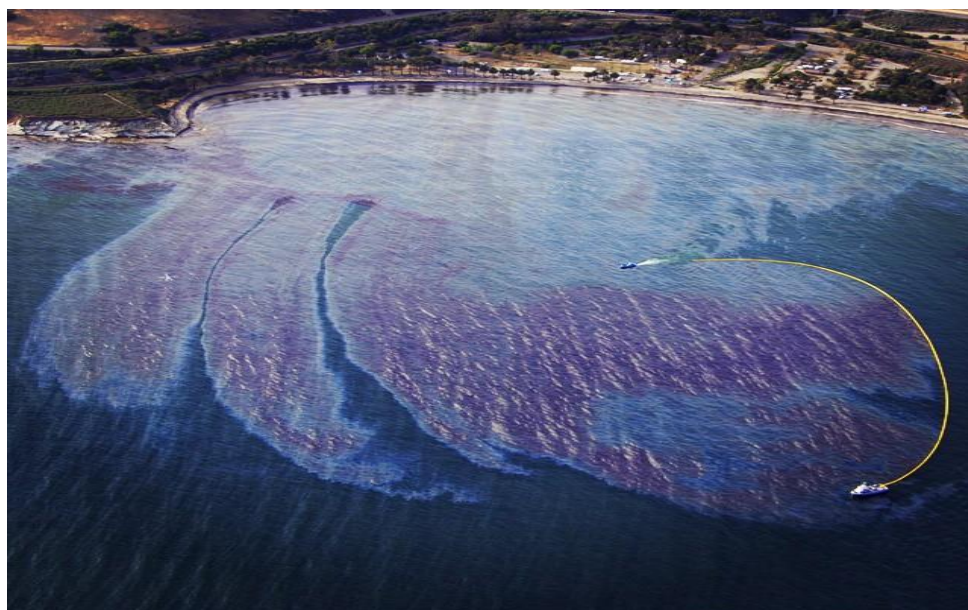
- **Εξάπλωση (Spreading):**

Η εξάπλωση του πετρελαίου είναι η πιο σημαντική διεργασία μεταφοράς που συμβαίνει σε περίπτωση πετρελαιοκηλίδας. Αφορά την τάση του πετρελαίου να εξαπλώνεται οριζόντια στην επιφάνεια του νερού. Επηρεάζεται κυρίως από τις

επικρατούσες καιρικές συνθήκες (ταχύτητα ανέμου, θερμοκρασία, κύματα, ρεύματα). Σημαντικό ρόλο παίζουν η βαρύτητα, η τριβή, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του νερού στο οποίο βρίσκεται. Οι ιδιότητες του εκάστοτε πετρελαίου είναι πολύ σημαντικές στην διαδικασία καθώς και ο όγκος της πετρελαιοκηλίδας. Πετρέλαια με χαμηλό ιξώδες τείνουν να εξαπλωθούν πιο γρήγορα. Μέσα σε 24 ώρες το σύννηθες πάχος μιας πετρελαιοκηλίδας πέφτει κάτω από 0.03 mm, πράγμα που δείχνει πόσο μπορεί να εξαπλωθεί. Η εξάπλωση κυριαρχεί στα πρώτα στάδια εμφάνισης μιας πετρελαιοκηλίδας και επικρατεί για τις πρώτες 7-10 μέρες. Η εξάπλωση δεν επηρεάζει καθόλου την χημική σύσταση του πετρελαίου.

Όταν η πετρελαιοκηλίδα έχει λεπτύνει αρκετά, τότε δεν είναι πλέον ομοιόμορφη και συνεχής, αλλά σπάει σε κομμάτια από τον άνεμο και τα κύματα. Καθώς συνεχίζεται η εξάπλωση το πάχος της γίνεται όλο και πιο μικρό και αλλάζει χρώμα από το μαύρο σκούρο καφέ χρώμα που είχε σε ιριδίζον και ασημένιο στα άκρα της κηλίδας.

Έτσι με την εξάπλωση, εάν μια μικρή ποσότητα πετρελαίου εισέλθει σε μια μάζα νερού θα πάρει την μορφή ενός κύκλου που με το πέρασμα του χρόνου συνεχίζει και λεπτύνει καθώς η επιφάνεια που καλύπτει συνεχώς και αυξάνει. Αυτό λειτουργεί θετικά στην απόδοση των τασιενεργών ουσιών καθώς όσο πιο λεπτό και μεγάλο είναι το στρώμα, τόσο είναι γρηγορότερη η διάλυση μέσα στο νερό. Αυτή η διεργασία κάνει μεγαλύτερη την επιφάνεια που καλύπτει μια πετρελαιοκηλίδα, οπότε πρέπει και να καλυφθεί μεγαλύτερη περιοχή με τασιενεργές ουσίες. Από την άλλη η μεγάλη επιφάνεια που πλέον καλύπτει λειτουργεί υπέρ της εξάτμισης, διάλυσης και αργότερα της βιοεξυγίανσης της πετρελαιοκηλίδας. (Speight, James & El-Gendy, 2017)



Εικόνα 3 Εξάπλωση πετρελαιοκηλίδας (<https://www.wilderutopia.com>)



- **Εξάτμιση (Evaporation):**

Η εξάτμιση είναι η από τις μεγαλύτερες διαδικασίες γήρανσης μιας πετρελαιοκηλίδας. Το πετρέλαιο διαχωρίζεται σε εμμένοντα (persistent) συστατικά και μη εμμένοντα (non persistent). Τα εμμένοντα είναι αυτά που όταν έρθουν σε επαφή με τη θάλασσα είναι δύσκολο να διασπαστούν και να αποδομηθούν, ενώ τα μη εμμένοντα είναι αυτά που μπορούν να εξατμιστούν ή να διασπαστούν στη θάλασσα, εύκολα και σχετικά γρήγορα χωρίς παρέμβαση. Έτσι η εξάτμιση αφορά τα μη εμμένοντα συστατικά του πετρελαίου με σημείο βρασμού μικρότερο των 200°C. Η ένταση του ανέμου και των κυμάτων, η θερμοκρασία της θάλασσας και η ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζουν τον ρυθμό εξάτμισης των υδρογονανθράκων. Επίσης με την εξάπλωση που υπόκειται η πετρελαιοκηλίδα με τη πάροδο του χρόνου, η επιφάνεια εξάτμισης αυξάνεται έτσι και η ταχύτητα εξάτμισης των ελαφρών συστατικών του πετρελαίου.

Η εξάτμιση είναι η πιο έντονη διαδικασία που συμβαίνει όσο η πετρελαιοκηλίδα είναι νέα σε ηλικία, δηλαδή τις πρώτες 48 ώρες, καθώς χαμηλά και μεσαία μοριακού βάρους σωματίδια εξατμίζονται στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι και 2 εβδομάδες αλλά με ολοένα και μικρότερο βαθμό. Η εξάτμιση και μόνο μπορεί να αφαιρέσει σχεδόν τους μισούς υδρογονάνθρακες από μια μεσαίου τύπου πετρελαιοκηλίδα. Καθώς εξατμίζονται οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες του πετρελαίου αυξάνουν. Έτσι το πετρέλαιο διασπάται σε μικρότερα κομμάτια. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- **Γαλακτωματοποίηση (Emulsification):**

Η τάση που έχει το πετρέλαιο στην επιφάνεια της θάλασσας σε συνθήκες ισχυρού ανέμου, να διασπάται σε σταγονίδια που έχουν παρασυρθεί από αυτόν, χωρίς όμως να αλλάζει η χημική τους σύσταση, ονομάζεται γαλακτωματοποίηση του πετρελαίου. Η πιο συχνή μορφή που εμφανίζεται είναι η γαλακτωματοποίηση του πετρελαίου στο νερό. Γίνεται με την ενσωμάτωση του νερού στο πετρέλαιο με αποτέλεσμα αυτό θα γίνεται πιο παχύ καθώς αυξάνεται ο συνολικός του όγκος. Ο όγκος του μπορεί να μεγαλώσει έως και πέντε φορές και το νερό που μπορεί να περιέχει ανέρχεται μέχρι και σε ποσοστό 80%. Η γαλακτωματοποίηση ξεκινάει από την πρώτη μέρα που σχηματίζεται μια πετρελαιοκηλίδα και μπορεί να συνεχιστεί για ένα χρόνο, σχηματίζοντας τον μεγαλύτερο όγκο του γαλακτώματος μέσα στην πρώτη της εβδομάδα. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων δυσκολεύει την εξυγίανση της πετρελαιοκηλίδας, το γαλάκτωμα γίνεται πολύ πιο επίμονο, έχει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες και δυσκολεύει τις μηχανικές διεργασίες εξυγίανσης κάνοντας επίσης πιο δύσκολη και αργή την φυσική γήρανση του πετρελαίου. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- **Διασπορά (Dispersion):**

Η διασπορά συμβαίνει με την ενσωμάτωση σταγονιδίων πετρελαίου μέσα στη στήλη του νερού που βρίσκεται. Αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό μεταφοράς πετρελαίου στα πρώτα στάδια μιας πετρελαιοκηλίδας κυρίως στην πρώτη εβδομάδα. Τα κύματα της θάλασσας είναι η κύρια κινητήριος δύναμη. Τα κύματα και οι διάφοροι στροβιλισμοί στην επιφάνεια της θάλασσας προκαλούν την διάσπαση της επιφάνειας της πετρελαιοκηλίδας σε μικρά σταγονίδια και έπειτα τα ανακατεύει μέσα στην στήλη του νερού, ενώ τα μεγαλύτερα σταγονίδια επιπλέουν πάλι προς την επιφάνεια όπου συσσωματώνονται ξανά είτε με άλλα σταγονίδια είτε εξαπλώνονται δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ. Τα σταγονίδια αυτά που δημιουργούνται φυσικά, είναι μεγαλύτερης διαμέτρου αυτών που σχηματίζονται με τασιενεργές ουσίες, και ανάλογα την διάμετρο τους είτε θα μείνουν μέσα στο νερό είτε θα επιπλεύσουν προς την επιφάνεια. Η διασπορά του πετρελαίου ξεκινάει πάλι από την πρώτη στιγμή και είναι πιο έντονη τις πρώτες 10 περίπου ώρες και αποτελεί την δεύτερη σημαντικότερη διαδικασία γήρανσης. Η διασπορά που θα γίνει με αυτόν τον τρόπο δεν είναι πολύ σταθερή, μπορεί όμως να παραμείνει σε ίδια κατάσταση με συνεχόμενη παροχή κινητικής ενέργειας, αλληλεπίδρασης με άλλα αιωρούμενα σωματίδια ή χρήση τασιενεργών ουσιών. Η διασπορά επηρεάζει τον βαθμό και ταχύτητα γήρανσης του πετρελαίου καθώς αυξάνει την επιφάνεια επαφής πετρελαίου και νερού όπου μπορούν μικροοργανισμοί να διασπάσουν πιο γρήγορα έτσι τον όγκο του πετρελαίου ή αλλιώς να αυξηθεί ο ρυθμός διάσπασης των πιο διαλυτών συστατικών. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- **Ιζηματοποίηση/Καταβύθιση (Sedimentation/Sinking):**

Ιζηματοποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία το πετρέλαιο προσκολλάται σε βαρέα αιωρούμενα στερεά όπως οργανικές ουσίες ή ακόμα και άμμο που αιωρούνται στην στήλη του νερού. Παρουσιάζεται όταν το πετρέλαιο έχει υποστεί γήρανση σε σημείο που έχει αυξηθεί η πυκνότητά του αρκετά. Με την πάροδο του χρόνου τα αιωρούμενα στερεά βυθίζονται στον πάτο της θάλασσας με το φαινόμενο της καταβύθισης. Παρατηρείται σχεδόν πάντα σε παράκτιες και ρηχές περιοχές, λόγω της αλληλεπίδρασης με την ακτή (σωματίδια άμμου κλπ). Η χρήση τασιενεργών ουσιών πριν το φαινόμενο αυτό προλαμβάνει αυτό το φαινόμενο κάνοντας το πετρέλαιο να διασκορπιστεί και να μην αυξηθεί η πυκνότητά του ώστε να μην υπάρχει καταβύθιση. Εάν η πετρελαιοκηλίδα υποστεί καύση, τα ελαφρά συστατικά του πετρελαίου καίγονται και υπάρχει συχνά καταβύθιση των υπόλοιπων βαρύτερων συστατικών. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- **Φώτο-Οξείδωση (Photo-Oxidation):**

Το φως του ηλίου μαζί με την παρουσία οξυγόνου, μπορεί να προκαλέσει χημική αντίδραση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται



φωτο-οξείδωση. Οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε ενώσεις οξυγόνου όπως αλδεΐδες, κετόνες και εν τέλει χαμηλού μοριακού βάρους οξέα. Τα προϊόντα αυτά είναι υδρόφιλα και έτσι αλλάζουν και αυξάνουν την διαλυτότητα της πετρελαιοκηλίδας. Η διαδικασία αυτή συμβαίνει στην επιφάνεια της θάλασσας όπου υπάρχει επαφή με την ατμόσφαιρα και επιταχύνεται εάν έχει δημιουργηθεί λεπτό στρώμα πετρελαίου δηλαδή φιλμ. Η φωτο-οξείδωση σαν διεργασία εξαρτάται από το ηλιακό φως, από την σύσταση των υδρογονανθράκων, τη θερμοκρασία και το πάχος του φιλμ.

- **Διάλυση (Dissolution):**

Η διάλυση είναι η φυσική διεργασία στην οποία υδρογονάνθρακες του πετρελαίου χαμηλού μοριακού βάρους αναμειγνύονται με την στήλη του νερού. Τα περισσότερα συστατικά του πετρελαίου είναι πολύ λίγο διαλυτά. Έτσι η διαδικασία αυτή αφορά μόνο τα ελαφρά συστατικά του. Η διεργασία λαμβάνει μέρος το πρώτο 24ωρο της ζωής μιας πετρελαιοκηλίδας. Η διάλυση ως διεργασία, είναι λιγότερο σημαντική όσο αφορά την απώλεια όγκου μιας πετρελαιοκηλίδας, σε σχέση με την εξάτμιση. Η διάλυση μεγάλου όγκου στο νερό δεν είναι κάτι συνηθισμένο. Παρόλο αυτά είναι σημαντική από άποψη τοξικότητας, καθώς τα ελαφρού μοριακού βάρους συστατικά (aromatics) είναι τα πιο διαλυτά και τα πιο τοξικά. Ο ρυθμός διάλυσης επηρεάζεται επίσης από φωτοχημικές και βιολογικές διαδικασίες. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- **Βιοδιάσπαση (Biodegradation) :**

Η βιοδιάσπαση είναι μια φυσική διαδικασία γήρανσης του πετρελαίου. Σε αυτήν, μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό και τα ένζυμά τους, διασπούν την οργανική ύλη του πετρελαίου σε απλούστερες χημικές ενώσεις. Η αποδοτικότητα της διεργασίας αυτής επηρεάζεται από διάφορες παράγοντες. Τον μεγαλύτερο ρόλο παίζει η συγκέντρωση θρεπτικών (κυρίως αζώτου, φωσφόρου), η θερμοκρασία και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Οι τασιενεργές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε πετρελαιοκηλίδες έχουν σκοπό την διασπορά του πετρελαίου στο νερό και εν τέλει να βιοαποικοδομηθεί από τους μικροοργανισμούς του νερού. Έτσι οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποδομίσουν ευκολότερα πετρέλαιο στο οποίο έχουν προστεθεί διασκορπιστές και έχουν ήδη διαλυθεί στην στήλη του νερού. (Venosa, 2007)

## **1.5 Δημιουργία πετρελαιοκηλίδων**

Οι πηγές ρύπανσης της θάλασσας με πετρελαιοκηλίδες ποικίλουν. Μπορούν να προκληθούν από διάφορα ατυχήματα, από μικρότερα όπως υπερπλήρωση δεξαμενών έως καταστροφές όπως βύθιση μεγάλων πετρελαιοφόρων. Στην περίοδο 1970 με 2012 πάνω από 5.75 τόνοι πετρελαίου απελευθερώθηκαν στο θαλάσσιο

περιβάλλον από ατυχήματα πετρελαιοφόρων. Ακόμα πρόσφατη είναι η καταστροφή στον κόλπο του Μεξικού του Deep Horizon, που μας υπενθυμίζει πως και σήμερα ο κίνδυνος είναι μεγάλος, με άμεσες αλλά και μακροχρόνιες συνέπειες στο περιβάλλον. (ITOPF, 2013). Στατιστική έρευνα έχει δείξει πως 5 εκατομμύρια τόνοι τον χρόνο πετρελαίου απελευθερώνονται στο περιβάλλον (Hinchee et al., 1995). Μία άλλη δείχνει πως το συνολικό ποσό πετρελαίου που έχει χυθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον ανέρχεται στους 1.3 εκατομμύρια τόνους. (Bao et al., 2012).

### **1.6 Περιστατικά πετρελαιοκηλίδων**

Περιστατικά πετρελαιοκηλίδων εμφανίστηκαν με την αρχή της χρήσης του πετρελαίου. Ήδη από τις αρχές του 18<sup>ου</sup> αιώνα υπήρξε το πρώτο ατύχημα, από ζημιά στο πλοίο που το μετέφερε. Το πρόβλημα γινόταν όλο και μεγαλύτερο ειδικά με την μετατροπή των μηχανών των πλοίων να χρησιμοποιούν πετρέλαιο αντί κάρβουνο στην δεκαετία του 1930. Έτσι με την πάροδο των χρόνων και την αυξανόμενη χρήση του ως πηγή ενέργειας ο αριθμός αλλά και η ένταση των ατυχημάτων αυτών όλο και αυξανόταν. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

### **Διαρροή πετρελαίου από τον πόλεμο του περσικού κόλπου**

Το μεγαλύτερο περιστατικό πετρελαιοκηλίδας στον κόσμο ήταν αποτέλεσμα πολέμου. Κατά την διάρκεια του πολέμου το 1991 στον περσικό κόλπο, αφού οι ιρακινές δυνάμεις αποσύρονται από το Κουβέιτ, φάνηκε να υπάρχει τεράστια ποσότητα πετρελαίου στην περιοχή. Σε μία προσπάθεια να μην αφήσουν τις αμερικανικές δυνάμεις να προσγειωθούν στο Κουβέιτ, ιρακινές δυνάμεις ρίχνουν επίτηδες πετρέλαιο στον περσικό κόλπο και του βάζουν φωτιά. Συνολικά 11 εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου απελευθερώνονται στον κόλπο, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη πετρελαϊκή ρύπανση στην ιστορία. (Laughlin, 2018)



Εικόνα 4 Φλεγόμενη πετρελαιοκηλίδα του πολέμου του περσικού κόλπου (Office of Response and Restoration)

### **Deepwater Horizon**

Το μεγαλύτερο και διασημότερο πετρελαϊκό ατύχημα έγινε στον κόλπο του Μεξικού. Τον Απρίλιο του 2010, μία φυσαλίδα φυσικού αερίου προκαλεί έκρηξη στην εξέδρα άντλησης πετρελαίου Deepwater Horizon. Η έκρηξη σκοτώνει 11 άτομα και οδηγεί στην μεγαλύτερο βιομηχανικό ατύχημα πετρελαιοκηλίδας στην ιστορία. Τρεις μέρες μετά η εξέδρα βυθίζεται. Με την καταστροφή της εξέδρας, δεν υπήρχε κάτι να σταματήσει το πετρέλαιο και έτσι ανερχόταν συνεχώς στον κόλπο. Υπολογίστηκε ότι η εκροή του κορυφώθηκε στα 60.000 βαρέλια ημερησίως. Συνολικά πέντε εκατομμύρια βαρέλια αργού πετρελαίου απελευθερώθηκαν σε διάστημα 87 ημερών στον κόλπο. Το πετρέλαιο που απελευθερώθηκε ήταν ακατέργαστο αργό, με μικρό μοριακό βάρος. Αυτό λειτούργησε θετικά στην διεργασία εξάτμισης της πετρελαιοκηλίδας που έφτασε το 24% της ποσότητα που διέρρευσε.

Οι συνέπειες ήταν καταστροφικές. Λόγω των καιρικών συνθηκών η πετρελαιοκηλίδα σύντομα κάλυψε μεγάλη επιφάνεια. Πάνω από το ένα τρίτο του κόλπου απαγορεύτηκε η αλιεία τον καιρό του ατυχήματος, περίπου 8.000 με 12.000 βρέθηκαν προσωρινά άνεργοι. Χιλιάδες ζώα καλύφθηκαν με πετρέλαιο ή οι συνθήκες επιβίωσης έγιναν πολύ δυσκολότερες. Άμεσα άρχισε η προσπάθεια για αποκατάσταση, με χρήση 47.000 ατόμων. Φράγματα χρησιμοποιήθηκαν για

περιορισμό της πετρελαιοκηλίδας, και έπειτα έγινε διασπορά και αφαίρεση όπου ήταν δυνατό (Trannum & Bakke., 2012)



Εικόνα 5 Πετρελαιοκηλίδα κόλπου Μεξικό όπως φαίνεται από δορυφόρο της NASA (<https://www.maritime-executive.com>)



Εικόνα 6 Έκρηξη πλατφόρμας Deepwater Horizon, κόλπος Μεξικού (<https://www.washingtonpost.com>)

### 1.7 Συνέπειες θαλάσσιας πετρελαϊκής ρύπανσης

Η ρύπανση από πετρέλαιο προκαλεί προβλήματα αναπαραγωγής και ανάπτυξης, καθώς και βλάβες στον εγκέφαλο, το ήπαρ και τα νεφρά των ψαριών, των θαλάσσιων θηλαστικών και των χερσαίων ειδών. Οι θαλάσσιες χελώνες βρίσκονται

σε κίνδυνο, καθώς τείνουν να μην απομακρυνθούν από τις περιοχές που έχουν μολυνθεί από πετρέλαιο όπου συσσωρεύεται μεγάλο μέρος του πετρελαίου. Έτσι, οι πετρελαιοκηλίδες μπορεί να αποτελέσουν απειλή για τα υδρόβια, τα ελώδη και τα παράκτια οικοσυστήματα που συχνά επηρεάζονται από το πετρέλαιο. Για παράδειγμα, η διαρροή πετρελαίου Ekhon Valdez είχε ως αποτέλεσμα τη ρύπανση του περιβάλλοντος των ψαριών μαζί με τα έμβρυά τους και τις νεαρές προνύμφες και οι χρόνιες επιδράσεις μεταξύ των ιζηματικών θαλάσσιων πτηνών που έφεραν ιζήματα οδήγησαν σε μείωση της αφθονίας τους. Η υγρή απόρριψη πετρελαίου είναι η κύρια αιτία για τη ρύπανση του θαλάσσιου νερού, που επηρεάζει τη ζωή στη ξηρά και τη θάλασσα. Θα επηρεάσει επίσης την ποιότητα του πόσιμου νερού επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία παράγοντες, επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, επηρεάζοντας τη βιοποικιλότητα και τους οικοτόπους των ζώων ειδών και βλάπτοντας τα πτηνά που εξαρτώνται από την υδρόβια ζωή για τα τρόφιμα. Επιπλέον, η ρύπανση επηρεάζει δυσμενώς τις περιοχές αναπαραγωγής ψαριών, γαρίδων, μαλακίων και άλλων ειδών. Αυτό προκαλεί εμπόδια στις θαλάσσιες δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας, της υποβάθμισης της κακής ποιότητας για τη χρήση του θαλασσινού νερού και της μείωσης των ανέσεων, βλάβες στα μοναδικά συστήματα κοραλλιογενών υφάλων. Εμποδίζει τη ναυτική κίνηση προκαλώντας σοβαρά προβλήματα σε λιμάνια και λιμάνια και επηρεάζει τις τουριστικές δραστηριότητες. (Spreight, James & El-Gendy, 2017)

#### **1.7.1 Επιπτώσεις στο περιβάλλον**

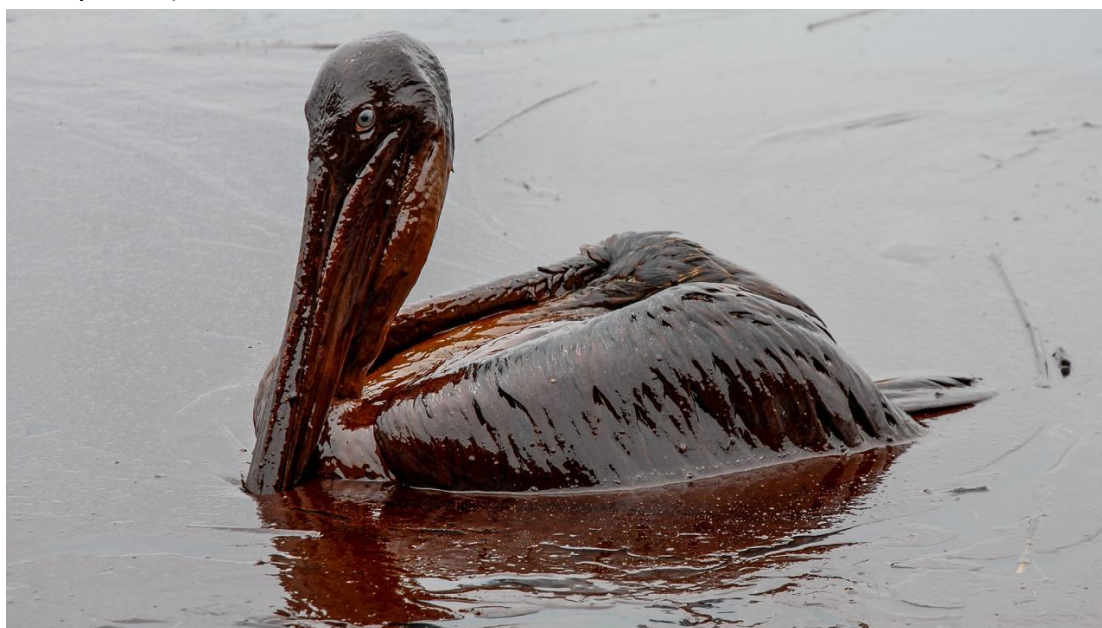
Οι πετρελαιοκηλίδες επηρεάζουν άμεσα το θαλάσσιο περιβάλλον. Η ποιότητα του θαλάσσιου νερού υποβαθμίζεται και πλήττεται η τοπική χλωρίδα και πανίδα. Γενικά μία πετρελαιοκηλίδα μπορεί να επηρεάσει ζώα και φυτά είτε άμεσα με επαφή με το πετρέλαιο, είτε από την διαδικασία εξυγίανσης. Δεν είναι απαραίτητο μέτρο σύγκρισης μόνο το μέγεθος μιας πετρελαιοκηλίδας. Σε λάθος χρόνο ή και ευαίσθητο περιβάλλον μπορεί να είναι καταστροφική για το οικοσύστημα.

Το πετρέλαιο εισχωρεί στα πούπουλα των πτηνών και το τρίχωμα των θηλαστικών, μειώνει την θερμομόνωση τους κάνοντας τα επιρρεπή στις αλλαγές θερμοκρασίας. Επηρεάζει επίσης την ικανότητα τους να κολυμπούν ή και να πετούν. Ζώα που βασίζονται στην όσφρηση δυσκολεύονται να επιβιώσουν, καθώς κατάποση του πετρελαίου (πχ καθώς καθαρίζουν το φτέρωμα τους τα πουλιά) μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ζημιά σε ζωτικά όργανα τους.

Συνεπώς η πλειοψηφία των πτηνών που έρθουν σε επαφή με μεγάλη ποσότητα πετρελαίου πεθαίνει εάν δεν βοηθηθούν. Υδρόβια θηλαστικά με έντονο τρίχωμα επηρεάζονται με παρόμοιο τρόπο. Στις φώκιες για παράδειγμα μειώνεται η μόνωση του τριχώματος και οδηγούνται στην υποθερμία και τον θάνατο. Εάν το πετρέλαιο καλύψει τα μάτια του ζώου μένει τυφλό και αβοήθητο. Η χλωρίδα του θαλάσσιου οικοσυστήματος περιλαμβάνει όλα τα φύκη, το φυτοπλαγκτόν καθώς και όλα τα φυτά που αναπτύσσονται κοντά στις ακτές. Με τη ρύπανση πετρελαίου στην θάλασσα η ανάπτυξη τους παρεμποδίζεται. Λόγω του φιλμ στην επιφάνεια της



θάλασσας το ηλιακό φως δεν το διαπερνάει, απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη των φυκών και φυτοπλαγκτόν. Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να επηρεάσει τα φυτά εάν αυτό προσκολληθεί στα φυλλώματά τους. Εάν το πετρέλαιο εισχωρήσει στην άμμο ή χώμα, τα φυτά θα τα απορροφήσουν καταστρέφοντάς τα. Επιπλέον με την καταστροφή της χλωρίδας επηρεάζεται άμεσα και η πανίδα που εξαρτάται από αυτήν, είτε για τροφή ή ακόμα βασικότερα για το οξυγόνο που θα παρήγαγε. Τέλος θα ζημιωθεί γενικά η τροφική αλυσίδα καθώς οι υδρογονάνθρακες θα μεταφέρονται μέσα σε αυτήν. Ένα ψάρι θα μεταφέρει τους υδρογονάνθρακες του στον γλάρο που θα το κυνηγήσει κλπ. (Speight, James & El-Gendy, 2017)



Εικόνα 7 Προσκόλληση πετρελαίου στα φτερά πτηνών (<https://www.sciencemag.org>)

### 1.7.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Το πετρέλαιο δεν είναι ακίνδυνο στην υγεία του ανθρώπου. Πολλές οργανικές ενώσεις του είναι καρκινογόνες. Εισχωρούν στον ανθρώπινο οργανισμό είτε με αναπνοή, είτε μέσω του δέρματος ή κατάποσης μέσω της τροφικής αλυσίδας. - Αμεσότερες επιπτώσεις είναι πονοκέφαλος, δύσπνοια, ναυτία και ερεθισμοί.

### 1.7.3 Κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις

Οι επιπτώσεις επεκτείνονται και στους τομείς της οικονομίας και της κοινωνίας. Μόνο για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος πρέπει να διατεθούν μεγάλα ποσά. Περιοχές με πλούσιες με πόρους, όπως αλιεία ίσως είναι πλέον αδύνατο να χρησιμοποιηθούν ενώ ο τουρισμός πλήττεται και αυτός. Αυτό συνεπάγεται οικονομικές απώλειες, μείωση εργασίας κλπ. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

## 1.8 Τεχνικές αντιμετώπισης – μέθοδοι βιοεξυγίανσης πετρελαιοειδών

Οι πετρελαιοκηλίδες και η μεγάλη θαλάσσια ρύπανση που προκαλούν επιβάλλουν την άμεση αντιμετώπισή τους. Αφού αξιολογηθεί το μέγεθος και η επικινδυνότητά τους, εφαρμόζονται στρατηγικές αντιμετώπισής τους. Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το μέγεθός τους ως μικρές διαρροές, μεσαίες διαρροές, μεγάλες διαρροές και καταστροφές. (Tewari, 2015) Η στρατηγική που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος του πετρελαίου, η περιοχή και η ευαισθησία της, οι καιρικές συνθήκες, το μέγεθος της πετρελαιοκηλίδας. Έτσι αναπτύσσεται στρατηγική με χρήση πολλαπλών ίσως μεθόδων, μηχανικών και χημικών ώστε να γίνει το πιο αποτελεσματικό, αμεσότερο και με λιγότερες συνέπειες αποτέλεσμα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιγράφονται παρακάτω:

### 1.8.1 Μηχανικές Μέθοδοι

- **Φράγματα (*booms*)**

Ένα από τα εργαλεία για περιορισμό των πετρελαιοκηλίδων είναι τα φράγματα. Είναι πλωτά συστήματα περιορισμού που χρησιμοποιούνται για να καθαριστεί η επιφάνεια του νερού και να σταματήσουν την κηλίδα από το να εξαπλωθεί περαιτέρω. Αποτελούν ένα μηχανικό τοίχος το οποίο αποτρέπει την εξάπλωση και διευκολύνει την συλλογή. Τα φράγματα μπορούν να τοποθετηθούν γύρω από κάποια πηγή πετρελαίου όπως κάποιο ατύχημα που πετρελαιοφόρου ή γύρω από κάποια ευαίσθητη περιοχή.

Λειτουργούν στα περισσότερα είδη πετρελαίου είτε μικρού η μεγαλύτερου μεγέθους και είναι πιο αποδοτικά όταν το πετρέλαιο επιπλέει και όταν τα φράγματα μπορούν να έχουν την σωστή κατεύθυνση σε σχέση με αυτό. Έτσι η χρησιμότητά τους είναι μεγαλύτερη όταν εφαρμόζονται άμεσα. Παρόλο αυτά σχεδόν πάντα έχουν διαρροές, ακόμα και σε ιδανικές συνθήκες και σε ταχύτητες ρευμάτων πάνω από 1 mile/hour αδυνατούν να συγκρατήσουν το πετρέλαιο και δεν συνίστανται. Ένα φράγμα δεν είναι στατικός εξοπλισμός και πρέπει να είναι υπό συνεχής επιτήρηση ώστε να είναι αποδοτικοί. (Speight, James & El-Gendy, 2017)



Εικόνα 8 Παράδειγμα πλωτών φραγμάτων (<https://msar.eu/>)

- **Πετρελαιοσυλλέκτες (oil skimmers)**

Αποτελεί διάταξη ανάκτησης πετρελαίου. Αυτή η μηχανική μέθοδος χρησιμοποιεί πετρελαιοσυλλέκτες για να αφαιρέσει πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού και το αποθηκεύει για περεταίρω επεξεργασία ή απλά για απόρριψη. Αυτά τα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με φράγματα (booms) για επανάκτηση πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού χωρίς να αλλάξουν οι ιδιότητες του έτσι ώστε μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ή να επεξεργαστεί. Τα διάφορα ήδη πετρελαιοσυλλεκτών λειτουργούν για διαφορετικά ήδη πετρελαίου. Μπορούν να είναι τριών κατηγοριών: οι τύπου weir, ελαιοφιλοι και απορρόφησης. Οι πετρελαιοσυλλέκτες λειτουργούν σωστά κυρίως σε ήρεμα νερά και είναι ευπαθείς στο να φράξουν από απορρίμματα που υπάρχουν στο νερό. Η μηχανική μέθοδος θεωρείται σαν την λιγότερο επιβλαβή προς το περιβάλλον μέθοδος. Αφαιρεί όμως πολύ μικρό ποσοστό της πετρελαιοκηλίδας. Είναι σπάνιο να υπάρχει ποσοστό αφαίρεσης πάνω από 20%. Ειδικά σε ανοιχτά νερά υπό την επήρεια δυνατών ανέμων ποσοστό αφαίρεσης 5%-10% δεν είναι καθόλου ασυνήθιστο. Για αυτό το λόγο η μέθοδος των πετρελαιοσυλλεκτών χρησιμοποιείται παράλληλα και με άλλες μεθόδους. (Spreight, James & El-Gendy, 2017)

- **Αντλίες (Pumps)**

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντλία ή κενό για την απομάκρυνση του πετρελαίου καθώς επιπλέει στο νερό. Οι αντλίες χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πετρελαιοκηλίδας για τη μεταφορά πετρελαίου, νερού, γαλακτωμάτων



και διασκορπιστικών. Τα ανακτηθέντα υγρά τυπικά πρέπει να μεταφερθούν από: ένα σκίμερ σε μια προσωρινή συσκευή αποθήκευσης, προσωρινή αποθήκευση σε μεγαλύτερο αποθηκευτικό / διαχωριστικό ή μεταφορικό σκάφος · , ένα μεταφορικό σκάφος σε μια τελική εγκατάσταση αποθήκευσης / διάθεσης. Ο εξοπλισμός μεταφοράς πρέπει να επιλέγεται ανάλογα με τις ποσότητες και τους τύπους υγρών που μετακινούνται. Παρόλο που ένα ευρύ φάσμα αντλιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φρέσκα, μη γαλακτωματοποιημένα έλαια, καθώς οι συνθήκες μεταφοράς γίνονται πιο δύσκολες, οι επιλογές της αντλίας μπορούν να περιοριστούν. Κατά συνέπεια, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή σε κάθε συγκεκριμένη κατάσταση μεταφοράς, ιδιαίτερα στην περίπτωση μακροχρόνιων μηχανικών εργασιών ανάκτησης, όταν με την πάροδο του χρόνου συλλέγονται οι καιρικές συνθήκες του πετρελαίου, η αύξηση του ιξώδους και τα συντρίμια. Οι αντλίες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την εκφόρτωση του πετρελαίου από τα σκάφη που επλήγησαν (που ονομάζεται "αναπνοή") και για τη μεταφορά των διασκορπιστικών από τύμπανα και άλλα δοχεία σε συστήματα εφαρμογής διασποράς. Γενικά, ο καθαρισμός των διαρροών δεν απαιτεί αντλίες με εξαιρετικές δυνατότητες. Η υδροστατική κεφαλή μέσω της οποίας η αντλία πρέπει να ωθεί υγρό είναι συνήθως περίπου 2-6 m ή 6-20 ft και η ανύψωση αναρρόφησης από το skimmer στην αντλία είναι συχνά πολύ μικρότερη από αυτήν (δηλ. Μόνο μερικά πόδια ή περίπου ένα μέτρο). Σε ορισμένες περιπτώσεις, απαιτείται μεγάλη υδροστατική κεφαλή, ειδικά όταν το πετρέλαιο αντλείται από έναν αποστειρωτή σε μια μεγάλη, μη φορτωμένη φορτηγίδα ή πλοίο αποθήκευσης. Στην περίπτωση αυτή η απαιτούμενη κεφαλή μπορεί να είναι 10 m 30 ft ή περισσότερο. Ορισμένες αντλίες δεν είναι κατάλληλες για εργασίες πετρελαιοκηλίδας επειδή δεν είναι αυτοπροστατευόμενες ούτε διατηρούν την πρώτη ύλη όταν ο σκίουρος κυλά: η ικανότητα αναρρόφησης είναι περιορισμένη. η ικανότητα άντλησης μειώνεται ακόμη και με ελαφρά αύξηση του ιξώδους του πετρελαίου. η σπηλαιώση εμφανίζεται σε θερμό ή υψηλού ιξώδους έλαιο. Εμφανίζεται γαλακτωματοποίηση ελαίου και νερού. τα υπολείμματα εμποδίζουν τον μηχανισμό άντλησης. οι ζημιές προκαλούνται από την ξηρότητα. Συνήθως, τέσσερις αντλίες είναι κατάλληλες και χρησιμοποιούνται ευρέως για καθαρισμό διαρροών: φυγοκεντρικό, περιστατικό, βίδα / σπειροειδές και παλινδρομικό διάφραγμα. (Spreight, James & El-Gendy, 2017)

- **Απορροφητικά Υλικά**

Τα υδρόφοβα απορροφητικά υλικά μπορούν και καθαρίζουν το υπολειπόμενο πετρέλαιο μετά από αποβουτύρωση. Μπορούν να είναι είτε φυσικά οργανικά (π.χ. πηλός, πριονίδι, φυτικές ίνες, γαλακτοκομικά, ίνες βαμβακιού και άχυρο κλπ.), φυσικά άργυρα (π.χ. πηλός, γυαλί, μαλλί, άμμος, βερμικουλίτης, υδρόφοβος περλίτης και βαλκανική τέφρα κλπ). είτε συνθετικά υλικά (π.χ.

πολυπροπυλένιο, αφρός πολυεστέρα, αφροί πολυουρεθάνης και πολυστυρένιο κλπ.).

Όπως είναι αναμενόμενα τα φυσικά απορροφητικά υλικά είναι και πιο οικονομικά, προσβάσιμα πάντα και οι απορροφητικές τους ιδιότητες είναι 3 έως 15 φορές το βάρος τους. Όμως απαιτείτε απαιτητική εργασία, απορροφούν νερό πέρα από πετρέλαιο που συχνά τα κάνουν και βυθίζονται και έτσι γίνεται δύσκολη η συλλογή τους μετά. Τα φυσικά ανόργανα απορροφητικά υλικά είναι επίσης οικονομικά και πάντα διαθέσιμα, απορροφούν 4 έως 20 φορές το βάρος τους. Τα περισσότερα είναι όμως λεπτά υλικά που τα κάνουν ευαίσθητα στους ανέμους και συχνά έχουν κινδύνους υγείας αν εισπνευστούν.

Τα συνθετικά υλικά μπορούν να έχουν μορφή , ρολών ή φραγμάτων και μπορούν να τοποθετηθούν στην επιφάνεια του νερού ως μορφή σκόνης. Η απορροφητική τους ικανότητα ανέρχεται σε 70 έως 100 φορές το βάρος τους, καθώς έχουν υδροφοβικές και πετρελαιοφίλες ιδιότητες. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα τους είναι πως δεν μπορούν να βιοδιασπαστούν σε αντίθεση με τα προηγούμενα υλικά, και η αποθήκευσή τους μετά τη χρήση τους.

Τα υλικά αυτά συνήθως αλλάζουν τη φύση της πετρελαιοκηλίδας από υγρό σε μια ημιστέρεη κατάσταση. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

- ***Ανάφλεξη στην ανοιχτή θάλασσα (in situ burning)***

Σε κάποιες περιπτώσεις η πετρελαιοκηλίδα απομακρύνεται με ελεγχόμενη ανάφλεξη. Μέσα σε μη εύφλεκτο φράγμα το πετρέλαιο καίγεται. Λειτουργεί βέβαια κάτω από συγκεκριμένες καιρικές συνθήκες κυρίως με παράγοντα τον αέρα. Είναι η τελευταία μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί καθώς όπως είναι προφανές δεν είναι καθόλου φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον καθώς δημιουργεί αέρα ρύπανση τα υπολείμματα της φωτιάς μπορεί να κατακαθίσουν στον πυθμένα της θάλασσας και υπάρχει πάντα ο κίνδυνος η πυρκαγιά να φύγει εκτός ελέγχου.

Με την μέθοδο αυτή μπορεί γρήγορα και αποτελεσματικά να αφαιρεθεί μεγάλη ποσότητα πετρελαίου από την θάλασσα. Υπάρχουν περιπτώσεις που η γρήγορη και άμεση αντιμετώπιση και λύση που προσφέρει η μέθοδος αυτή είναι απαραίτητη. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι πως αφαιρεί μεγάλες ποσότητες πετρελαίου γρήγορα και αποτελεσματικά, ελαχιστοποιεί την ποσότητα πετρελαίου που φτάνει τις ακτές, αποτελεί μια πολύ απλή θεωρητικά μέθοδος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις που δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν φράγματα και πετρελαιοσυλλέκτες. Πλέον μπορεί να γίνει με μεγάλο βαθμό ασφάλειας σε σχέση με παλαιότερα και ως μέθοδος είναι ίσως η απλούστερη και πιο αποτελεσματική, σε βαθμό έως 90% αφαίρεσης του πετρελαίου. Η χρήση φραγμάτων και συλλεκτών θα πρέπει πάντα να προτιμάται σε σχέση με τη μέθοδο αυτή όταν γίνεται να εφαρμοστούν με σωστό τρόπο και αποδοτικότητα.

### 1.8.2 Βιοεξυγίανση (Bioremediation)

Η μέθοδος της βιοεξυγίανσης είναι μία τεχνητή ενίσχυση της φυσικής βιοαποδόμησης, συνήθως με χρήση βακτηρίων και μυκήτων. Έχουν βρεθεί εκατοντάδες είδη μικροοργανισμών, που μπορούν να αποδομήσουν μέρη του πετρελαίου κυρίως το κορεσμένο μέρος του που περιέχει 12 με 20 άτομα άνθρακα σε άκυκλες αλυσίδες. Κάποια είδη μπορούν να αποδομήσουν και αρωματικό μέρος του πετρελαίου που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Γενικά όσο λιγότερα κορεσμένα υπάρχουν στο πετρέλαιο τόσο μικρότερη βιοαποδόμηση συμβαίνει. (MMS (Minerals Management Service), 2001).

Η διαδικασία αυτή όμως είναι αργή και δεν είναι πολύ αποτελεσματική σε μεγαλύτερα περιστατικά, και για τον λόγο αυτό δεν είναι η προτιμότερη λύση. Η μέθοδος αυτή πέρα ότι είναι πολύ οικονομική, είναι πολύ αποτελεσματική σε ευαίσθητα οικοσυστήματα και ακτές, καθώς δεν είναι καθόλου επιθετική στο περιβάλλον. Θεωρείται πως η χρήση της μεθόδου μετά από τις άλλες μεθόδους που προαναφέρθηκαν είναι η πιο αποτελεσματική λύση. (Spreight, James & El-Gendy, 2017)

Οι δύο κυριότεροι τρόποι προσέγγισης της μεθόδου βιοεξυγίανσης είναι οι εξής

- **Βιοενίσχυση (bioaugmentation)** : Με απλή προσθήκη συγκεκριμένων μικροοργανισμών, ενισχύεται η ήδη υπάρχουσα διαδικασία της βιοδιάσπασης σε μία ρυπασμένη περιοχή. (Agathos & Fantroussi, 2005)
- **Βιοδιέγερση (biostimulation)** : Με προσθήκη ενός ή περισσοτέρων θρεπτικών ουσιών, ώστε να επιταχυνθεί η δράση των ήδη υπαρχόντων μικροοργανισμών που βιοδιασπούν το πετρέλαιο. Σε περιβάλλον πετρελαιοκηλίδας υπάρχει τεράστιο απόθεμα άνθρακα για τους μικροοργανισμούς ενώ δεν υπάρχουν άλλα συστατικά όπως άζωτο και φώσφορος. Το οξυγόνο είναι άλλο ένα συστατικό που ίσως λείπει και μπορεί να προστεθεί για παράδειγμα με χρήση φυτών. Έτσι με την προσθήκη αυτών, οι μικροοργανισμοί έχουν τα συστατικά που τους λείπουν για να επιταχυνθεί η υπάρχουσα διεργασία. (Kalogerakis, 2013) (Nikolopoulou & Kalogerakis, 2008)

### 1.8.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την βιοεξυγίανση του πετρελαίου

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου βιοεξυγίανσης εξαρτάται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ανάπτυξη και τη δράση των μικροοργανισμών και συνεπώς την αποικοδόμηση του ρύπου. Οι κυριότεροι τέτοιοι παράγοντες είναι οι εξής:

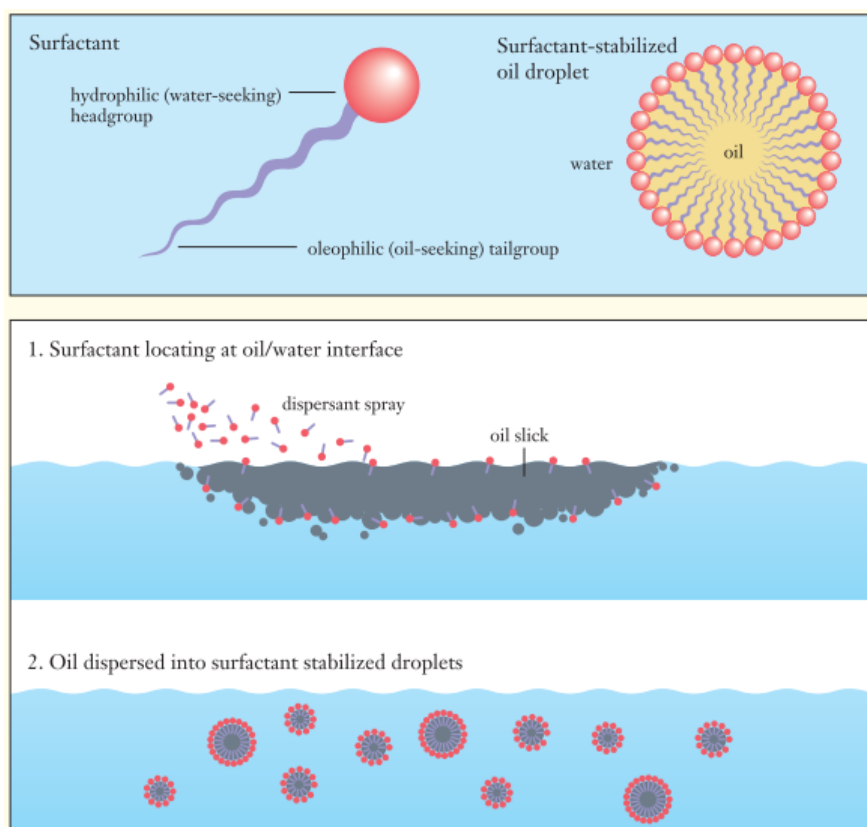
- **Θρεπτικές ουσίες :** Σε περιβάλλον πετρελαιοκηλίδας υπάρχει αφθονία άνθρακα. Έτσι περιοριστικοί παράγοντες της ανάπτυξης των μικροοργανισμών απαραίτητων για βιοεξυγίανση, είναι συνήθως το άζωτο και ο φώσφορος. Η επιθυμητή συγκέντρωση θρεπτικών C:N:P θα πρέπει να είναι περίπου στο 100:15:1.
- **Συγκέντρωση Πετρελαίου:** Σε πετρελαιοκηλίδες με μεγάλη συγκέντρωση πετρελαίου παρατηρείται επιβράδυνση της βιοεξυγίανσης από 2 έως και 4 εβδομάδες.
- **Θερμοκρασία:** Στον μεταβολισμό των μικροοργανισμών έχει σημαντικό ρόλο η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Συνήθως μικροοργανισμοί μπορούν να διασπάσουν το πετρέλαιο σε μεγάλη γκάμα θερμοκρασιών, αλλά σε πολύ μεγάλες ή πολύ μικρές η διεργασία επιβραδύνεται. Σε θερμοκρασίες καλοκαιριού η διεργασία γίνεται σε γρηγορότερη ταχύτητα.
- **Οξυγόνο:** Άλλος ένας παράγοντας είναι η διαθεσιμότητα διαλυμένου οξυγόνου. Η βιοεξυγίανση μπορεί να λάβει μέρος και σε έλλειψη αυτού, αλλά γίνεται σε πολύ μεγαλύτερους βαθμούς σε παρουσία του, δηλαδή σε αερόβια βιοεξυγίανση.
- **Πίεση:** Υπό συνθήκες υψηλής πίεσης η διεργασία επιβραδύνεται. Σε περιπτώσεις που η διεργασία της βιοεξυγίανσης γίνεται υπό ψηλή πίεση (όπως στο πάτο της θάλασσας) γίνεται πολύ πιο αργά.
- **pH:** Συνήθως σε αλκαλικό περιβάλλον η βιοεξυγίανση γίνεται σε ταχύτερους ρυθμούς. Το θαλασσινό νερό έχει ελαφρώς ψηλό pH μεταξύ 7.5 και 8.4.
- **Αλατότητα:** Σημαντικός παράγοντας είναι η αλατότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Με την αύξηση της, ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών επιβραδύνεται σημαντικά. Σε περιβάλλον μεγάλης διαφοράς αλατότητας ο μεταβολισμός έχει παρατηρηθεί να κυμαίνεται από 28.4% με 3.3%. (Speight, James & El-Gendy, 2017)

## 1.9 Διασκορπιστικές ουσίες (Dispersants)

Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες είναι ένα μίγμα τασιενεργών και άλλων ουσιών. Το μίγμα ψεκάζεται στην πετρελαιοκηλίδα ώστε να διασκορπιστεί το πετρέλαιο στην στήλη του νερού, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, και να μειωθεί ο όγκος της. Συνήθως οι τασιενεργές ουσίες περιέχουν την δραστική ουσία μαζί με έναν ή παραπάνω διαλύτη. (Weaver, 2004)

Τα μόρια των τασιενεργών ουσιών αποτελούνται από δύο μέρη, ένα υδρόφιλο κομμάτι (κεφάλι) και ένα υδρόφοβο (ουρά). Σε μία πετρελαιοκηλίδα η φύση των ουσιών κάνει το νερό και το πετρέλαιο να διαχωριστούν μπαίνοντας ανάμεσά τους, ώστε το υδρόφιλο κομμάτι είναι σε επαφή με το νερό και το υδρόφοβο με το πετρέλαιο. Σταγονίδια πετρελαίου περιτριγυρίζονται από τα μόρια αυτά,

σταθεροποιούνται και παγιδεύονται. Αποτέλεσμα είναι να αναμιγνύονται με την στήλη του νερού με μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων. (Mansoori, Vazquez, & Shariaty-Niassar, 2007). Η αποδοτικότητα των διασκορπιστών ορίζεται ως την ποσότητα του πετρελαίου που θα διαχυθεί στο νερό, σε σχέση με την ποσότητα που παραμένει στην επιφάνεια του νερού. Η αποδοτικότητα επηρεάζεται επίσης από διάφορους παράγοντες και όχι μόνο από το είδος των διασκορπιστών. Το είδος και σύσταση του εξεταζόμενου πετρελαίου, το στάδιο που βρίσκεται στην διαδικασία γήρανσης, καθώς οι καιρικές συνθήκες και η ενέργεια που προστίθεται στην θάλασσα με μορφή κυμάτων και η αλατότητα της είναι πολύ σημαντικές. (Srinivasan, Lu, Sorial, Venosa, & Mullin, 2007)



Εικόνα 9 Μόρια τασιενεργών και συμπεριφορά σε πετρελαιοκηλίδα (Mansoori, Vazquez, & Shariaty-Niassar, 2007)

Η ποσότητα του προστιθέμενου διασκορπιστή είναι επίσης καθοριστικής σημασίας. Έχει παρατηρηθεί πως η αποδοτικότητα του, πέφτει σε μηδενικά επίπεδα όταν η αναλογία διασκορπιστή-πετρελαίου (Dispersant-to-oil Ratio ή DOR) είναι μεταξύ 1:40 και 1:60. Οι διασκορπιστές έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρών σταγονιδίων πετρελαίου όπως αναφέρθηκε και επιβραδύνουν ή σταματούν την επανένωση τους με την κηλίδα καθώς περιέχουν τις τασιενεργές ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση πετρελαίου νερού. Από την στιγμή που έχουν διαχυθεί στην στήλη του νερού, η βιοαποδόμηση τους γίνεται πλέον πολύ πιο

εύκολα συγκριτικά με αν παρέμεναν στην επιφάνεια της θάλασσας σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό συγκέντρωσης.

Η εφαρμογή στους είναι πολύ πιο εύκολη από άλλες μεθόδους, με χρήση αεροπλάνων. Έτσι εναέρια, καλύπτονται γρήγορα και αποτελεσματικά μεγαλύτερες περιοχές με πιο άμεσα αποτελέσματα. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι η αύξηση συγκέντρωσης πετρελαίου μέσα στο νερό της θάλασσας, όπου ίσως έχει αρνητικά αποτελέσματα στην θαλάσσια ζωή στον άμεσο περιβάλλον της πετρελαιοκηλίδας. (Mansoori et al., 2007)



Εικόνα 10 Εφαρμογή διασκορπιστικού με χρήση αεροπλάνων (<https://theearthorganization.org>)

### 1.9.1 Βιο-τασιενεργές ουσίες (bio-surfactants)

Οι βιοτασιενεργές ουσίες είναι τασιενεργές ουσίες που έχουν βιολογική προέλευση. Έχουν παρόμοιες ιδιότητες και μηχανισμούς με τα χημικά τασιενεργά. Αποτελούν αμφίφιλες ενώσεις που παράγονται σε χώρους διαβίωσης ή αποβάλλονται εξωκυτταρικά υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα που προσδίδουν στον οργανισμό την ικανότητα συσώρευσης μεταξύ των υγρών φάσεων μειώνοντας έτσι την επιφανειακή τάση. Παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς που περιλαμβάνουν τους *Acinetobacter* sp., *Bacillus* sp, *Candida antartica*, *Pseudomonas aeruginosa*. Κατηγοριοποιούνται με βάση το μοριακό τους βάρος την βιολογική προέλευσή τους και την χημική τους σύνθεση.

Οι κυριότερες κατηγορίες βιο-τασιενεργών ουσιών είναι:

- Γλυκολιπίδια
- Φωσfolιπίδια
- Πολυμερικές επιφανειοδραστικές ενώσεις
- Λιποπτεπίδια

Τα πλεονεκτήματά τους είναι πολλά σε σχέση με τα μέχρι τώρα χημικής προέλευσης τασιενεργά:

- Η βιολογική τους προέλευση τα κάνει να αποδομούνται πολύ πιο εύκολα
- Είναι πολύ λιγότερα τοξικά προς την υδρόβια ζωή.
- Μπορούν να παραχθούν από απλά φτηνά και πλούσια σε ποσότητα υλικά.
- Πολλά από αυτά δεν επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως θερμοκρασία, pH.

Η χρήση τους δεν αφορά μόνο εξυγίανση πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην γεωργία, σε σαπούνια, στην βιομηχανία τροφίμων και υγείας και άλλα. (Reis, Pacheco, Pereira, & Freire, 2013)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υπάρχουν δύο ειδών μέθοδοι με τη χρήση των οποίων είναι εφικτή η υλοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος, η **Swirling Flask Test Effectiveness Test** και η **Baffled Flask Test**.

### Swirling Flask Test Effectiveness Test (SFT)

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από το Environment Canada ως ένας σχετικά γρήγορος και απλός τρόπος, για να μετρηθεί η επίδοση τασιενεργών ουσιών.

Χρησιμοποιεί τροποποιημένο Erlenmeyer flask, στο οποίο έχει προστεθεί μία κάνουλα στο κάτω μέρος της φιάλης, για την απομάκρυνση δείγματος που βρίσκεται στο κάτω μέρος της, χωρίς να επηρεάζει και να επηρεάζεται από το δείγμα στην επιφάνεια, όπου βρίσκεται και το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου. Έτσι συλλέγεται καθαρά το δείγμα πετρελαίου που έχει μείνει στο δείγμα νερού που υπάρχει και δεν συλλέγεται καθόλου επιφανειακό δείγμα. Στην φιάλη τότε προστίθεται θαλασσινό νερό και το δείγμα πετρελαίου που εξετάζεται κάθε φορά. Τότε γίνεται τυρβώδης ανακίνηση στα 150rpm σε shaker table για 20 λεπτά για προσομοίωση των κυμάτων της θάλασσας. Μετά την ανακίνηση αφαιρείται από το shaker table και αφήνεται σε ηρεμία για άλλα 10 λεπτά, ώστε το πετρέλαιο που δεν έχει διασκορπιστεί στο θαλασσινό νερό, να ανεβεί πάλι στην επιφάνεια. Τότε συλλέγουμε ένα δείγμα από την στρόφιγγα που προορίζεται για χημική ανάλυση από το κάτω μέρος της φιάλης. Σε αυτό θα γίνει εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο (dichloromethane-DCM) και θα γίνει ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο με βάση την UV-ορατή απορροφητικότητα στα εξής μήκη κυμάτων: 340,370 και 400 nm. (Environmental Protection Agency, 1997)

### Baffled Flask Test (BFT)

Η μέθοδος Baffled Flask Test προτάθηκε από την Environmental Protection Agency(EPA) ως αντικατάσταση στην ήδη υπάρχουσα μέθοδο “Swirling Flash Test”, και ως κριτή για την μέτρηση αποδοτικότητας των προϊόντων για εξυγίανση πετρελαιοκηλίδων.





Εικόνα 11 Τροποποιημένο Baffled Flask (Albert D Venosa, 2002)

Ο λόγος για την αντικατάσταση αυτή είναι ότι έρευνα που έγινε το 2000-2002 έδειξε πως το Swirling Flask Test δεν ήταν επαρκής ως πρωτόκολλο για την μέτρηση αποδοτικότητας λόγω της μικρής επαναληψιμότητας και αναπαραγωγικότητας που είχε. Ο κύριος λόγος για το πρόβλημα αυτό ήταν ότι το σύστημα για ανάδευση ήταν μη επαρκές μέσα στην φιάλη, μαζί με το ανθρώπινο σφάλμα που συνόδευε το πείραμα. Σε παρόμοια έρευνα , (Kaku, 2006) μετρήθηκε η τυρβώδης δύναμη σε swirling και baffled φιάλες σε δύο διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης με χρήση hot wire anemometer και βρέθηκε πως το ποσοστό διάχυσης της ενέργειας σε Baffled Flask ήταν πάνω από δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ότι σε swirling φιάλη. Η ενέργεια ανάδευσης αποδείχθηκε πως είναι σε πολύ καλύτερη προσομοίωση με αυτής των θαλάσσιων κυμάτων και καλή διάχυση. (Sorial, 2006)

## 2.1 Υλικά και Μέθοδοι

Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η απόδοση συγκεκριμένων βιο-τασιενεργών ουσιών (New Cherry, BB1000, Oil Be Gone, New Dispersant, Experimental Dispersant) και του χημικού τασιενεργού Marichem, σε συνδυασμό με το πετρέλαιο Weathered

Crude Oil και IFO 180, με την μέθοδο του Baffled Flask Test. Η μέθοδος αυτή εξετάζει την απόδοση των ουσιών για την αφαίρεση πετρελαιοκηλίδων από την επιφάνεια της θάλασσας, με προσομοίωση κυμάτων. Για τον λόγο αυτό γίνεται η χρήση των Baffled Flasks, (από το οποίο πήρε και το όνομά της η μέθοδος) ώστε να προσημειώνονται καλύτερα οι κυματισμοί της θάλασσας και η προσθήκη ενέργειας στο σύστημα.

#### 2.1.1 Υλικά

- Baffled Flask, τροποποιημένα 150 mL φιάλες με καπάκι, και κάνουλα στο κάτω μέρος της.
- Brinkman Eppendorf πιπέτα ικανή για έκχυση 4μL τασιενεργών ουσιών και 100 ml πετρελαίου με ορθότητα 0,3% και ακρίβεια 0,25%, με χρήση 100 μL και 5ml tips.

#### 2.1.2 Γυαλικά

- Ογκομετρικοί Κύλινδροι (50 mL)
- Χωάνες Διαχωρισμού (125 mL)
- Πιπέτες
- Γυάλινα Φιαλίδια (Crip style glass vials (50 mL)
- Αεροστεγή Σύριγγες (50,100,1000 μL)
- Glass stopcock (2mm)
- Κυψελίδες (Standard silic 10mm path length rectangular cells with PTFE cover) για (230-2500nm)

#### 2.1.3 Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο ικανό για μέτρηση σε 340,370 και 400 νανόμετρα
- Orbital Shaker (τροχιακός αναδευτήρας)  
(40-400 rpm και ακρίβεια +- 10%)

#### 2.1.4 Αντιδραστήρια

- Τεχνητό θαλασσινό νερό με χρήση του προϊόντος “Salinity”
- Weathered Crude Oil
- IFO
- Τασιενεργές ουσίες (BB1000, New Cherry, Oil Be Gone, Marichem, New Biosurfactant (αναλογία 1:10), Experimental Biosurfactant (αναλογία 1:15) )
- Supprasolved Διχλωρομεθάνιο (DCM)

## 2.2 Μέθοδος Baffled Flask Test

### 2.2.1 Διαδικασία παραγωγής oil Standard Δειγμάτων

Για την Παρασκευή τεχνητού θαλασσινού νερού, χρησιμοποιήθηκε το προϊόν “Salinity”. Συγκεκριμένα, σε 1 λίτρο η<sub>2</sub>Ο νερό, προστέθηκαν 34 γραμμάρια από το προϊόν “Salinity” σε μία φιάλη Baron 1L. Έπειτα μετά από πολύ καλή ανακίνηση, αφέθηκε να σταθεροποιηθεί για τουλάχιστον 45 λεπτά.

Πρώτα παράχθηκαν τα Standard δείγματα του πετρελαίου για να γίνει βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου. Τα δείγματα παράχθηκαν με κάθε ένα από τα πετρέλαια που θέλουμε να εξετάσουμε και την εκάστοτε τασιενεργή ουσία. Για τα δείγματα ελέγχου χωρίς τασιενεργή ουσία έγινε το εξής: Αρχικά έγινε ένα oil stock standard δείγμα. Σε 18 mL DCM προστέθηκαν 2 mL του πετρελαίου που εξετάζουμε χρησιμοποιώντας 1 mL αεροστεγή σύριγγα.

Τα oil standard δείγματα τασιενεργής ουσίας-πετρελαίου σε DCM παρασκευάστηκαν με προσθήκη 80  $\mu$ L της τασιενεργής ουσίας σε 2 mL του κάθε πετρελαίου και μετά προστέθηκαν 18 mL DCM.

Για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης έξι σημείων το κάθε oil standard δείγμα που έχει ετοιμαστεί, είτε χωρίς τασιενεργή ουσία, είτε με την κάθε εξεταζόμενη τασιενεργή ουσία προστέθηκε σε 30 mL συνθετικού θαλασσινού νερού σε διαχωριστική χοάνη των 125 mL για 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις τελικού μείγματος. Οι 6 ποσότητες ήταν: για το W.Crude 20, 50, 100, 150, 200 και 300  $\mu$ L, ενώ για το IFO, οι ποσότητες είναι 11, 20, 50, 75, 100, 125  $\mu$ L.

Στην συνέχεια έγινε εκχύλιση των δειγμάτων τρεις φορές χρησιμοποιώντας 5 mL DCM για κάθε εκχύλιση και τέλος ρυθμίστηκε το τελικό εκχύλισμα στα 20 mL με επιπλέον DCM. Το τελικό εκχύλισμα στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε γυάλινες κυψελίδες (Crimp Style) των 50 mL και αποθηκεύτηκαν στους 5 ° C μέχρι την ώρα της ανάλυσης.

Για το W Crude, οι έξι συγκεντρώσεις βαθμονόμησης ήταν 0,09, 0,2, 0,4, 0,7, 0,9 και 1,3  $\frac{g}{l}$ . Για το IFO, οι έξι συγκεντρώσεις βαθμονόμησης ήταν 0,05, 0,09, 0,25, 0,5, 0,6 και 0,7  $\frac{g}{l}$ .

### 2.2.2 Διαδικασία πειράματος BFT

Πρώτα, προστέθηκαν 120 ml συνθετικού θαλασσινού νερού στο baffled flask. Μετά προστέθηκε το πετρέλαιο που εξετάζουμε και τέλος η αντίστοιχη τασιενεργή ουσία που θέλαμε να εξετάσουμε. Προσεκτικά ρίχνουμε ποσότητα 100μl του εκάστοτε πετρελαίου ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού χρησιμοποιώντας πιπέτα Errendorf με σύριγγα 5ml. Η τασιενεργή ουσία όγκου 4μl στη συνέχεια εναποτέθηκε στο κέντρο της κηλίδας του πετρελαίου με χρήση σύριγγας 100 μl στην πιπέτα Errendorf, σε ρύθμιση των 4 μl, δίνοντας αναλογία τασιενεργού προς έλαιο 1:25. Δόθηκε προσοχή ώστε η τασιενεργή ουσία να έρθει σε επαφή με το πετρέλαιο χωρίς να αγγίξει πρώτα το νερό. Η φιάλη στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον τροχιακό αναδευτήρα και αναμίχθηκε για 10 λεπτά με ταχύτητα περιστροφής 200 rpm. Στο τέλος της περιόδου ανάμιξης, η φιάλη αφαιρέθηκε από τον αναδευτήρα και αφέθηκε στάσιμη 10 λεπτά. Μετά τα 10 λεπτά, τα πρώτα 3 ml δείγματος στραγγίστηκαν από τη βαλβίδα και απορρίφθηκαν και κατόπιν συλλέχθηκαν 30 ml δείγματος σε βαθμονομημένο κύλινδρο των 50 ml. Το δείγμα των 30 ml στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη των 125 ml και εκχυλίστηκε τρεις φορές με 5 ml DCM. Το εκχύλισμα στη συνέχεια ρυθμίστηκε σε τελικό όγκο 20 ml με επιπλέον DCM και μεταφέρθηκε σε ένα γυάλινο φιαλίδιο (crimp style glass vial) των 50.

Τα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στους 5 ° C μέχρι την ώρα της ανάλυσης και ο χρόνος αποθήκευσης δεν υπερέβη ποτέ τις 10 ημέρες. Κάθε μία από τις τέσσερις επαναλήψεις έγινε ξεχωριστά, έτσι ώστε οι χρόνοι ανακίνησης και καθίζησης να ήταν ακριβώς οι ίδιοι.

Εκτός από τα τέσσερα μείγματα τασιενεργούς / πετρελαίου / θαλασσινού νερού, τέσσερα μείγματα πετρελαίου / θαλασσινού νερού (χωρίς τασιενεργή ουσία) διενεργήθηκαν επίσης για σκοπούς ελέγχου ποιότητας. (Venosa AD, 2013)

## 2.3 Ανάλυση δειγμάτων

### 2.3.1 Δημιουργία του six-point calibration καμπύλης.

Αφαιρούμε τις κυψελίδες από το ψυγείο και αφήνουμε για διάστημα ώστε να πάρουν θερμοκρασία δωματίου.

Σκανάρουμε στο φασματοφωτόμετρο ένα καθαρό δείγμα DCM στα εξής τρία μήκη κύματος 340, 370, 400 nm, και θέτουμε ως μηδενική απορρόφηση στο δείγμα αυτό.

Μετράμε την απορρόφηση των 6 standard δειγμάτων σε κάθε από τα τρία μήκη κύματος. Οι μετρήσεις έγιναν στα δείγματα με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης

Βρίσκουμε το εμβαδόν κάτω από την απορρόφηση - μήκος κύματος στην γραφική παράσταση, με τον κανόνα του τραπεζοειδούς σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Area = \frac{(Abs_{340} + Abs_{370}) * 30}{2} + \frac{(Abs_{370} + Abs_{400}) * 30}{2} \quad (1)$$

Πριν γίνει η ανάλυση των δειγμάτων πετρελαίου - τασιενεργών, πρέπει το φασματοφωτόμετρο να τηρεί κριτήριο σταθερότητας οργάνου (instrument stability). Αυτό γίνεται με την ανάλυση των 6 oil standards που έγιναν στο τρίτο βήμα και γίνεται με τον καθορισμό του Response Factors (RFs) για το πετρέλαιο σε κάθε από τις συγκεντρώσεις. Αυτό γίνεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$RF = \frac{Theoretical\ Concentration}{Area} \quad (2)$$

$$RF_x = \frac{Theoretical\ Concentration}{Absorbance_x}, \text{ όπου } x \text{ το μήκος κύματος σε nm} \quad (3)$$

Όπου:

Theoretical Concentration = συγκέντρωση του πετρελαίου σε g/L του DCM

Area = η περιοχή κάτω από την καμπύλη απορρόφησης και μήκος κύματος, μεταξύ στα μήκη κύματος 340 και 400 nm από την εξίσωση (1)

Η σταθερότητα οργάνου είναι αποδεκτή μόνο όταν το RFs των έξι standard δειγμάτων έχουν <10% απόκλιση από τον μέσο όρο των 6 standard δειγμάτων. Οπότε κάνουμε:

$$\%difference = \frac{|RF - Av.RF|}{Av.RF} \times 100 \quad (4)$$

Αν ένα από τα standard δείγματα δεν πληροί τα κριτήρια τότε το δείγμα αυτό πρέπει να ετοιμαστεί δεύτερη φορά.

Αν το κριτήριο σταθερότητας του οργάνου δεν μπορεί να εκπληρωθεί η ανάλυση των δειγμάτων δεν μπορεί να ξεκινήσει μέχρι το πρόβλημα να εντοπιστεί και να διορθωθεί.

Στο συγκεκριμένο πείραμα που έγινε, όλα τα κριτήρια σταθερότητας ήταν στα επιτρεπτά όρια.

Τέλος βρίσκουμε την κλίση της γραφικής παράστασης χρησιμοποιώντας την εξίσωση

$y = mx$ , όπου :

$y$  = η περιοχή κάτω από την καμπύλη απορρόφησης

$x$  = συγκέντρωση του πετρελαίου g/L

$m$  = κλίση ή Calibration Curve Slope

### 2.3.2 Υπολογισμός αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσιών

$V_{ew} = 30 \text{ ml}$  (Όγκος νερού που συλλέχθηκε μετά την ανάδευση)

$V_{TW} = 120 \text{ ml}$  (Όγκος νερού προς ανάδευση)

$V_{oil} = 100 \mu\text{L} = 10^{-4} \text{ L}$  (όγκος πετρελαίου προς ανάδευση)

$V_{DCM} = 20 \text{ ml}$  (Τελικός όγκος μετά την εκχύλιση με DCM)

$$\rho_{W.Crude} = 871 \frac{\text{g}}{\text{L}}, \quad \rho_{IFO} = 981 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Για κάθε από τα 4 replicates κάθε συνδυασμού oil – dispersant και oil – no dispersant γίνονται τα παρακάτω.

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

$$Concentration \text{ of oil} = \frac{Area}{Calibration \text{ Curve Slope}} \quad \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\text{Mass of oil} = \text{Concentration of oil} * V_{DCM}$$

$$\text{Total oil Dispersed} = \text{Mass of oil} * \frac{V_{TW}}{V_{ew}} \quad \text{g}$$

$$\text{Effectiveness \%} = \frac{\text{Total mass of oil Dispersed}}{\rho_{oil} * V_{oil}}$$

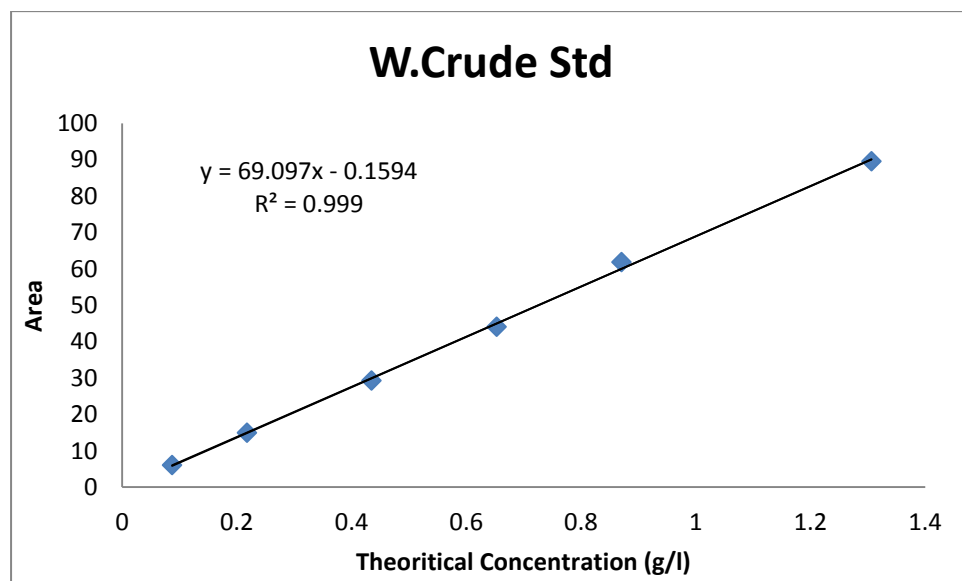
Τέλος βρίσκουμε average Effectiveness % των τεσσάρων replicates

Για να βρεθεί το τελικό effectiveness κάθε συνδυασμού oil-dispersant, αφαιρούμε το “average effectiveness Oil-No Dispersant” από κάθε “average effectiveness oil-Dispersant”. (Sorial George, 2004)

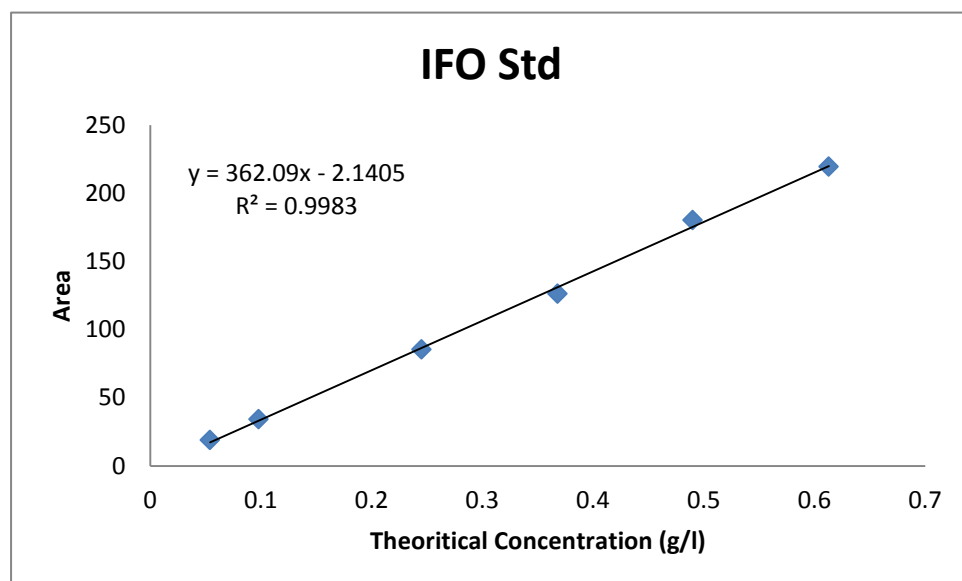
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 3.1 Καμπύλες βαθμονόμησης (Calibration Curve Slopes)

Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καμπυλών βαθμονόμησης που έγινε με την παραπάνω μέθοδο, με συνδυασμό των δύο πετρελαίων και των τασιενεργών ουσιών μεταξύ τους.

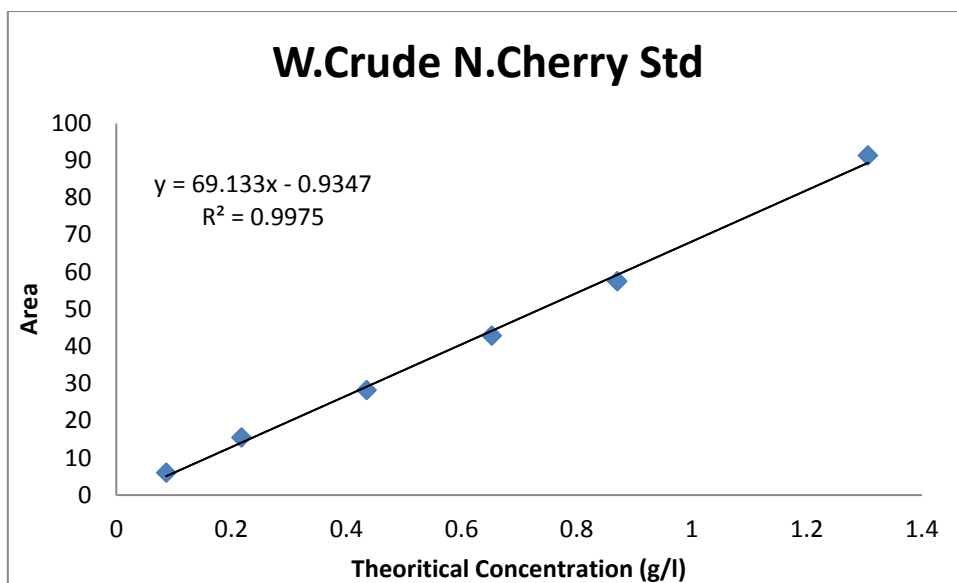


Γράφημα 1 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - No Dispersant

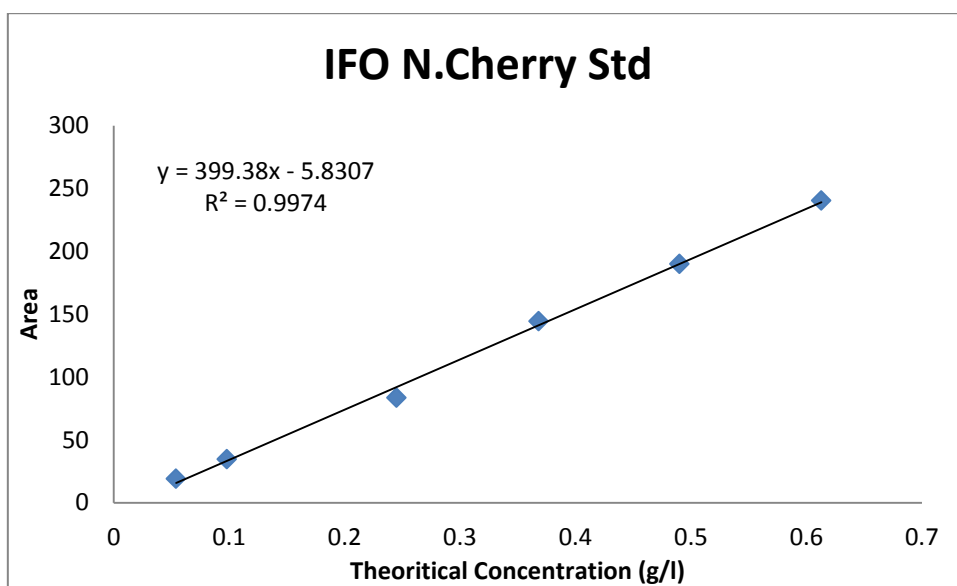


Γράφημα 2 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - No Dispersant

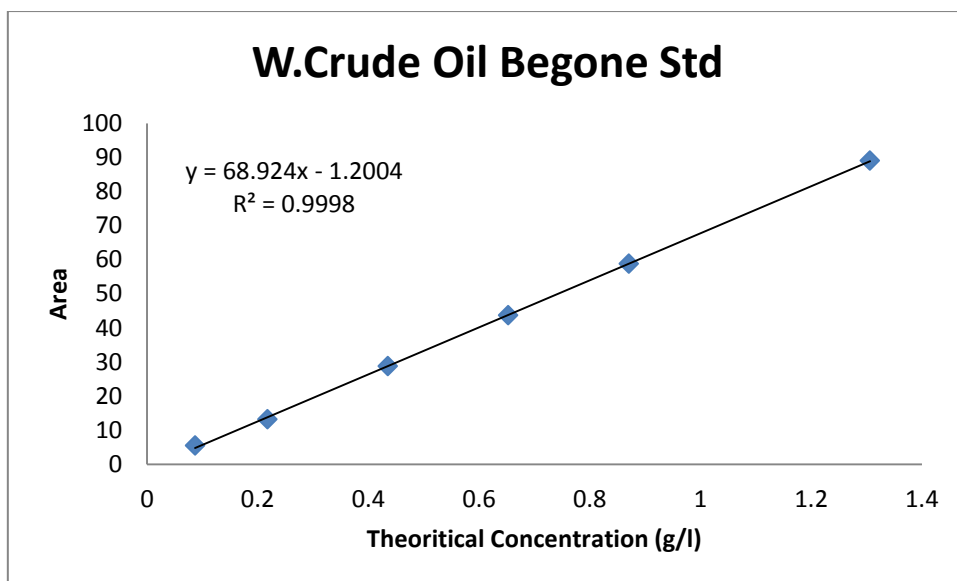




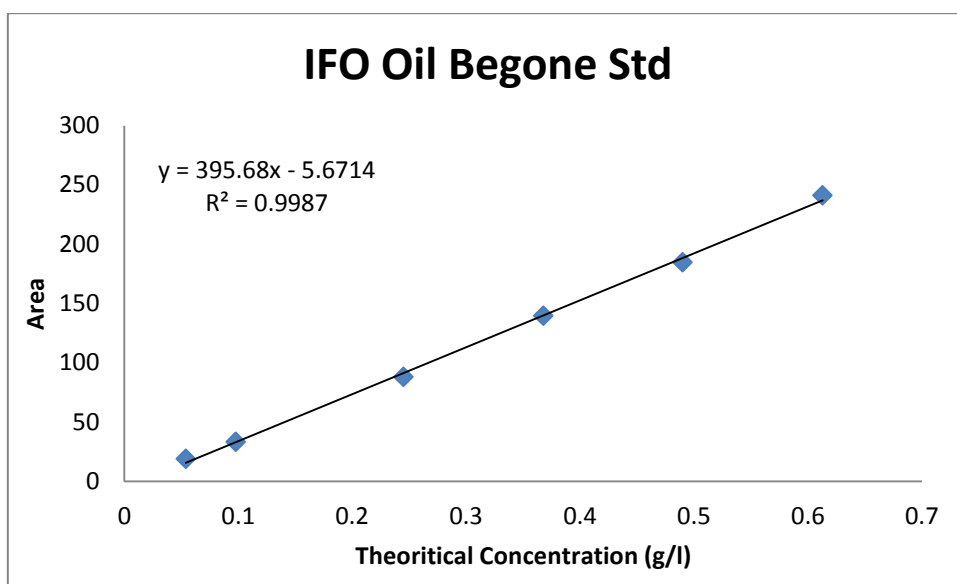
Γράφημα 3 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - New Cherry



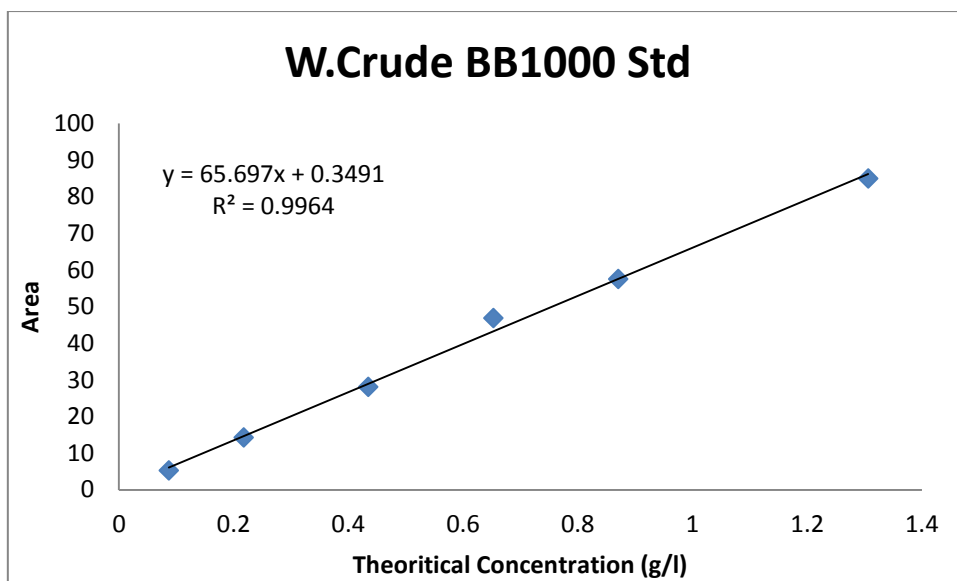
Γράφημα 4 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - New Cherry



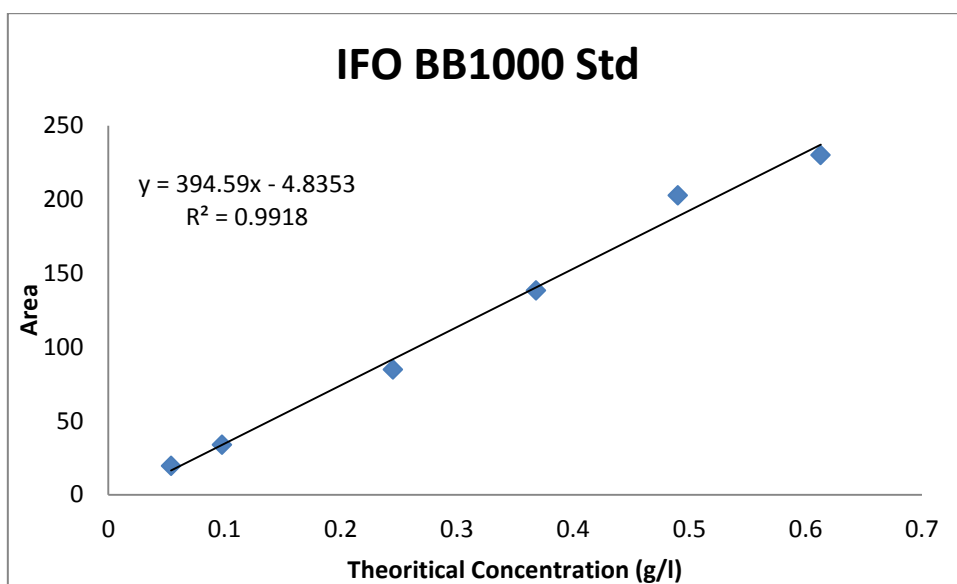
Γράφημα 5 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - Oil Be Gone



Γράφημα 6 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO - Oil Be Gone



Γράφημα 7 : Καμπύλη βαθμονόμησης W.Crude - BB 1000

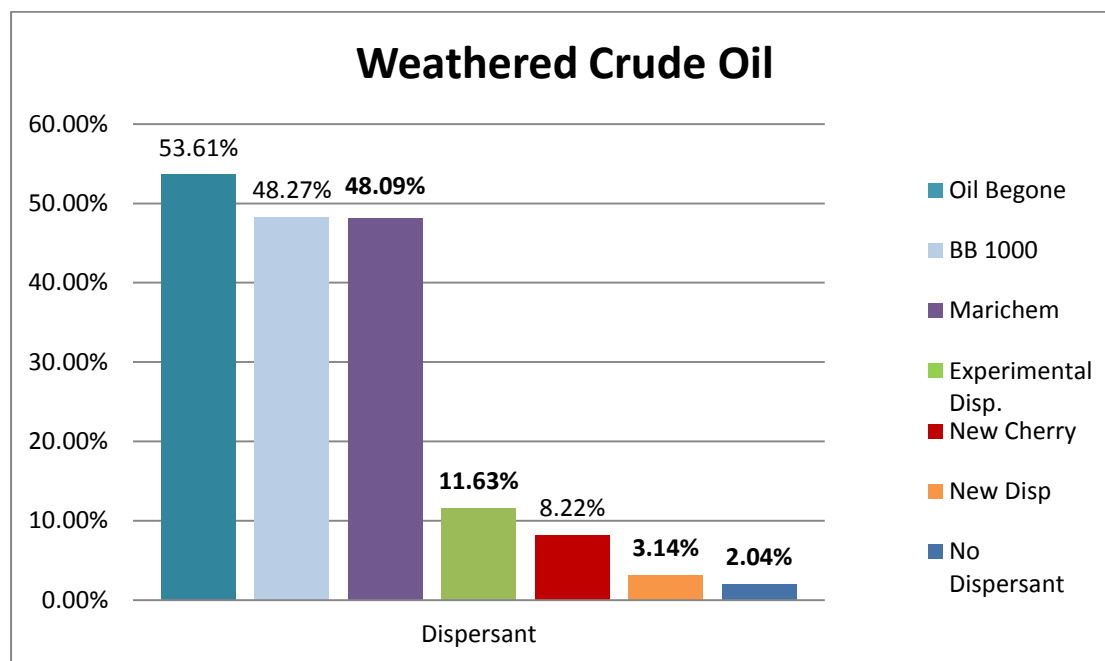


Γράφημα 8 : Καμπύλη βαθμονόμησης IFO BB 1000

Όπως φαίνεται στις παραπάνω καμπύλες βαθμονόμησης, η γραμμικότητα – συντελεστής παλινδρόμησης  $R^2$  είναι πολύ ικανοποιητικός καθώς είναι σε όλα τα γραφήματα  $R^2 > 0,99$ .

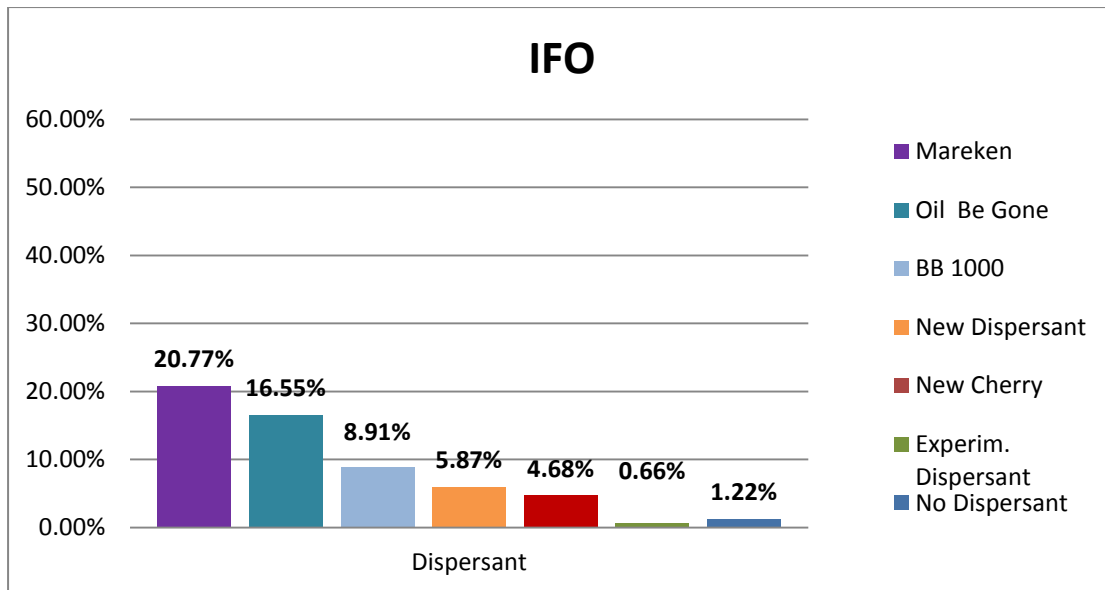
### 3.2 Αποτελέσματα αποδοτικότητας dispersant

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται παρακάτω σε διαγράμματα Excel.



Γράφημα 9 Αποδοτικότητα Weathered Crude Oil – Dispersants

Στο Γράφημα 9 βλέπουμε την αποδοτικότητα κάθε συνδυασμού των dispersants με το Weathered Crude Oil, καθώς και αυτή χωρίς dispersant στην τελευταία μπάρα. Η τιμή “no dispersant” 2.04% έχει αφαιρεθεί από κάθε τιμή αποδοτικότητας των dispersants, καθώς αντιπροσωπεύει την φυσική διασπορά του πετρελαίου στο θαλασσινό νερό. Τα dispersants έχουν μπει σε φθίνουσα σειρά απόδοσης. Σύμφωνα λοιπόν με το γράφημα, αρκετά καλύτερη αποδοτικότητα έχει το dispersant Oil Begone με αποδοτικότητα 53.61% καθώς αμέσως μετά ακολουθούν τα BB 1000 με 48.27% και Marichem με 48.09% και τα τρία σε κοντινές τιμές. Αρκετά μικρότερη αποδοτικότητα έχουν τα υπόλοιπα, δηλαδή Experimental Dispersant με 11.63%, New Cherry με 8.22% και New Dispersant με 3.14%. Σημειώνεται πως το Replicate 2 του Marichem δεν λαμβάνεται υπ όψιν καθώς η τιμή του διαφέρει αρκετά από τα υπόλοιπα 3, όπως φαίνονται στο παράρτημα οι τιμές.



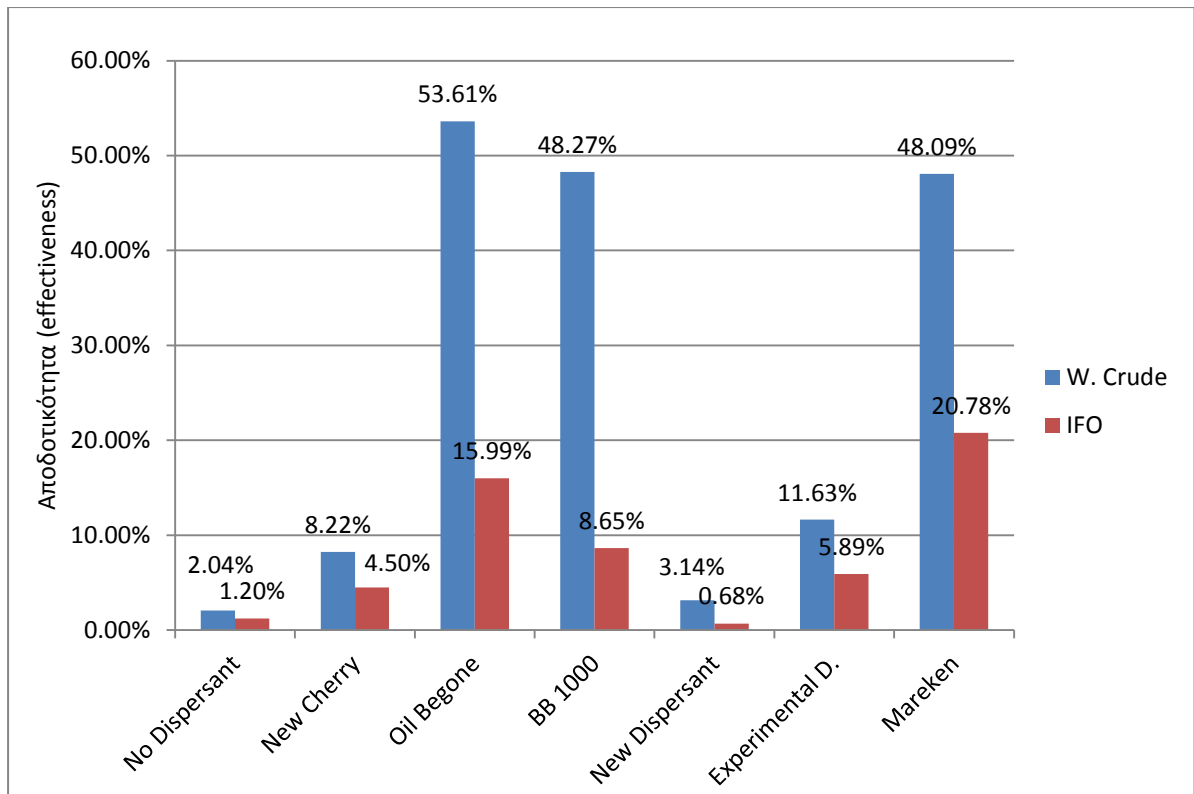
Γράφημα 10 Αποδοτικότητα IFO – Dispersants

Στο γράφημα 10 βλέπουμε την αποδοτικότητα κάθε συνδυασμού του IFO με τα ίδια dispersants και χωρίς dispersant. Και σε αυτό το γράφημα τα dispersants έχουν μπει σε φθίνουσα σειρά αποδοτικότητας. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται πως επικρατεί το Marichem με αποδοτικότητα 20,78% και ακολουθεί το Oil BeGone με 15,99%. Έπειτα το BB 1000 με 8,65%, το New Dispersant (αναλογία 1:10) με 5.89%, το New Cherry με 4.50% και σε πολύ χαμηλή αποδοτικότητα το Experimental Dispersant (αναλογία 1:15).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι πετρελαιοκηλίδες αποτελούν μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα, ειδικά μετά την υπενθύμιση στον κόλπο του Μεξικού για το πόσο καταστροφικές μπορούν να είναι. Υπάρχουν και εφαρμόζονται πολλαπλές μέθοδοι αποκατάστασης. Αρχικά γίνεται η μηχανική απομάκρυνση του πετρελαίου και εν τέλει με χρήση διασκορπιστών γίνεται η ολική απομάκρυνση της κηλίδας, στον βαθμό που είναι επιτρεπτό λόγω της πιθανής τοξικότητάς τους. Οι χημικά παραγόμενοι διασκορπιστές είναι συνήθως μη βιοδιασπώμενοι με πιθανότητα να παραμείνουν τοξικοί προς το περιβάλλον που βρίσκονται. Έτσι, λύσεις με το μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος βρίσκονται υπό έρευνα. Διασκορπιστές βιολογικής προέλευσης είναι πολύ πιο φιλικό προς το περιβάλλον και καθώς ολοκληρώσουν τον σκοπό τους, μπορούν να αποδομηθούν φυσικά. Με όλα αυτά υπ όψιν, μελετήθηκε η αποδοτικότητα συγκεκριμένων βιο-τασιενεργών ουσιών για πιθανή χρήση τους σε περιοχές που έχουν πληγεί.

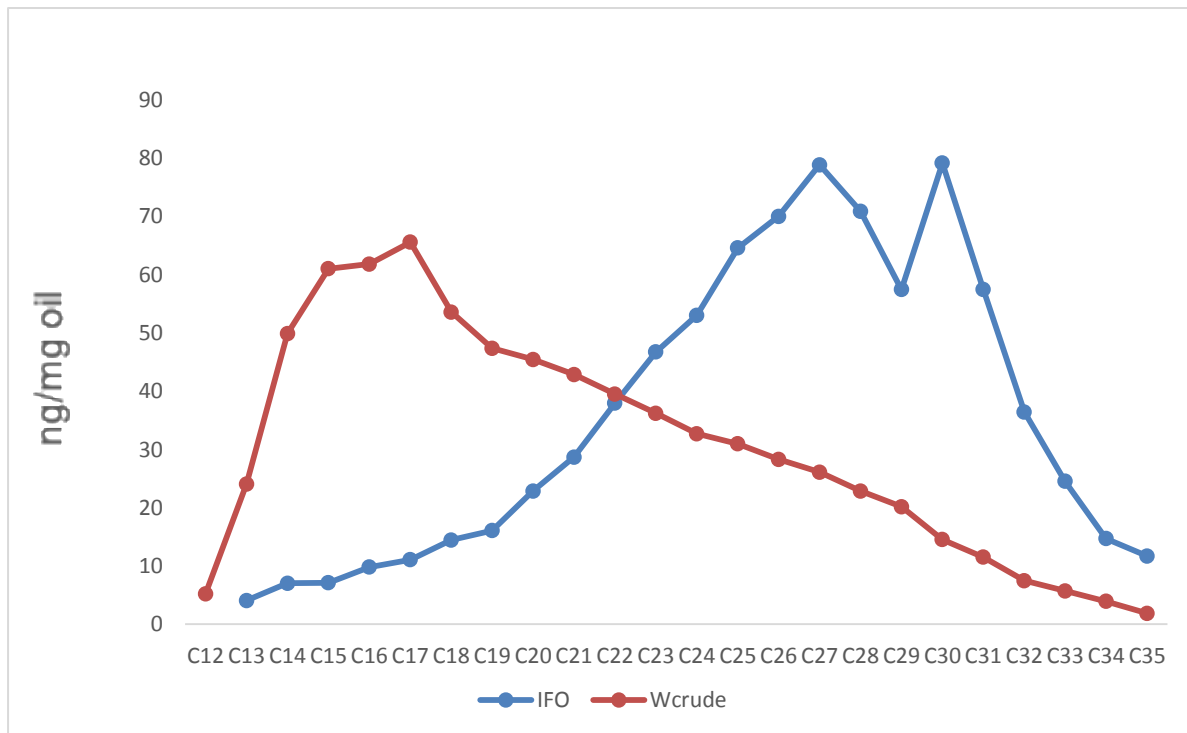
Τα αποτελέσματα του πειράματος δείχνουν πως ανάλογα το είδος του πετρελαίου που αντιμετωπίζουμε είναι κατάλληλος και διαφορετικός διασκορπιστής. Για το αργό πετρέλαιο το βιομηχανικό προϊόν Oil Begone φαίνεται πως έχει την μεγαλύτερη απόδοση στο 53.61% διασκορπισμού του αργού πετρελαίου και αρκετά κοντά στην ίδια απόδοση βρίσκονται τα BB 1000 και Marichem. Σε περίπτωση πετρελαίου IFO 180, φαίνεται πως το καταλληλότερο ίσως είναι ο χημικός διασκορπιστής Marichem, διασκορπιστής ήδη ευρέως χρησιμοποιημένος, στο 20.78% απόδοσης, και αμέσως μετά το προϊόν Oil Be Gone στο 15.99% αποδοτικότητας. Στην περίπτωση του IFO φαίνεται πως βιομηχανικά προϊόντα έχουν την καλύτερη απόδοση. Παρόλο αυτά το Marichem παραμένει χημικής προέλευσης, έτσι η χρήση του σε ευαίσθητο περιβάλλον ίσως επιβάλλεται να είναι περιορισμένη και να προτιμηθεί βιολογικής προέλευσης διασκορπιστής. Σε κάθε άλλη περίπτωση πετρελαίου IFO 180, που προτεραιότητα έχει η μεγαλύτερη δυνατή αφαίρεση της πετρελαιοκηλίδας, το Marichem φαίνεται να έχει την καλύτερη απόδοση (από τα εξεταζόμενα) και παρόλο που είναι χημικής προέλευσης, είναι μη τοξικό προς τη θαλάσσια ζωή και φιλικό προς το περιβάλλον.



Γράφημα 11 Σύγκριση αποδοτικότητας εξεταζόμενων διασκορπιστών σε W.Crude και IFO 180

Η διαφορά στο ποσοστό της απόδοσης στα δύο είδη πετρελαίου είναι αρκετά μεγάλη, με μέγιστη απόδοση στο αργό πετρέλαιο στα 53.61% ενώ στο IFO 180 αρκετά μικρότερη μόλις στα 20.78%. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από την διαφορά στην σύσταση των δύο πετρελαίων. Αρχικά το IFO 180 έχει πολύ παχύρρευστη φύση, με πυκνότητα που φτάνει το  $0.981 \frac{gr}{cm^3}$  (στους 20 °C), σε σχέση με το αργό που βρίσκεται στα  $0.871 \frac{gr}{cm^3}$  (στους 20 °C). Έτσι όπως είναι λογικό το IFO είναι πολύ πιο πηχτό ανά ml και διαλύεται πολύ πιο δύσκολα από τις τασιενεργές ουσίες. Στο γράφημα 12, φαίνεται η περιεκτικότητα σε κορεσμένα των δύο εξεταζόμενων πετρελαίων. Όπως ήταν αναμενόμενο, το αργό πετρέλαιο (weathered crude), έχει περισσότερα κορεσμένα μικρότερου μοριακού βάρους (C13 – C21). Από την άλλη το IFO 180 έχει περισσότερα κορεσμένα τύπου C22 με C32 τα οποία είναι και μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Με αυτά υπ όψιν, βλέπουμε πως οι διασκορπιστές Oil Begone, BB1000 και Marichem (με φθίνουσα σειρά απόδοσης), λειτουργούν καλύτερα σε πετρώλαια πλούσια σε ελαφρότερα κορεσμένα, όπως είναι το αργό πετρέλαιο που χρησιμοποιήθηκε. Σε πετρώλαια με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένα μεγαλύτερου μοριακού βάρους (>C22), όπως είναι το IFO 180 που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται να λειτουργούν καλύτερα και να έχουν μεγαλύτερη απόδοση τα διασκορπιστικά Marichem και Oil Begone.

Έτσι δεδομένου ότι οι διασκορπιστές λειτουργούν καλύτερα σε χαμηλότερα ιξώδη, μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα πως θα λειτουργούν και καλύτερα στην αρχή της δημιουργίας της πετρελαιοκηλίδας, πριν έχει ολοκληρωθεί το μεγάλο μέρος της διεργασίας της εξάτμισης, ιδανικά τις πρώτες 48 ώρες. Οπότε μια γρήγορη και άμεση ανταπόκριση στην πετρελαιοκηλίδα, φαίνεται να είναι και πιο αποτελεσματική.



Γράφημα 12 Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων, στα δύο υπο εξέταση πετρέλαια.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Για την δημιουργία των six point calibration γίνονται τα εξής βήματα:

### W.Crude – No dispersant

W.Crude	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
20	0.087	0.166	0.091	0.055	6.045
50	0.218	0.417	0.222	0.137	14.97
100	0.435	0.816	0.433	0.272	29.31
150	0.653	1.228	0.650	0.409	44.0535
200	0.871	1.726	0.911	0.577	61.857
300	1.3065	2.515	1.309	0.835	89.52

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

Υπολογίστηκε το Area σύμφωνα με την εξίσωση (1)

W.Crude	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
20	0.524	0.956	1.582	0.014392	0%	3%	1%	1%
50	0.523	0.982	1.591	0.014562	0%	0%	1%	0%
100	0.533	1.005	1.599	0.014841	2%	2%	2%	2%
150	0.532	1.005	1.595	0.014823	2%	2%	1%	2%
200	0.505	0.957	1.510	0.014081	3%	3%	4%	3%
300	0.519	0.998	1.565	0.014595	1%	1%	1%	0%
Average	0.523	0.984	1.574	0.014549				

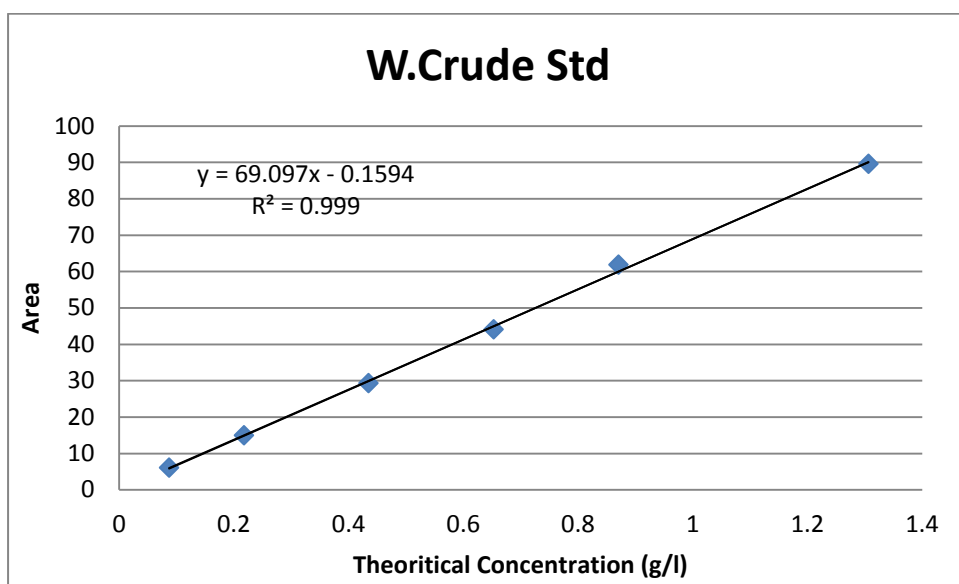
Υπολογίστηκε το RFx (x=340,370,400) σύμφωνα με την εξίσωση (3)

το RF σύμφωνα με την εξίσωση (2)

Και το %DIFF από την εξίσωση (4)

Όλα τα τα %DIFF είναι στο επιθυμητό εύρος τιμών.

Τέλος γίνεται το γράφημα ευθείας χρησιμοποιώντας τις στήλες Th. Con g/l και Area.



Από το γράφημα αυτό χρησιμοποιήθηκε η κλίση Calibration Curve Slope = 69.097 για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πετρελαίου και εν τέλη της αποδοτικότητας κάθε συνδυασμού πετρελαίου – τασιενεργής ουσίας.

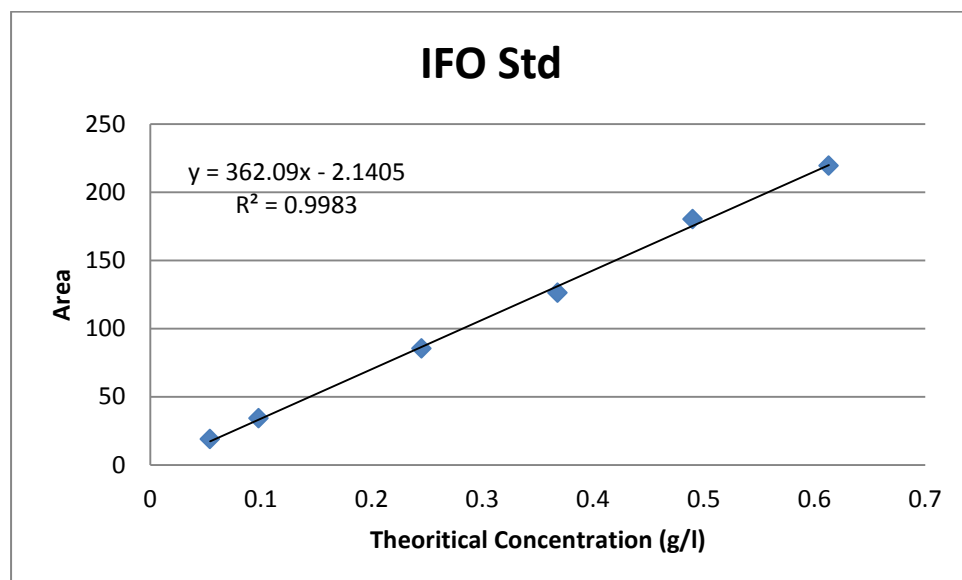
Η ίδια διαδικασία έγινε και για τους υπόλοιπους συνδυασμούς πετρελαίων – τασιενεργών ουσιών.

## IFO – No dispersant

IFO $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
11	0.054	0.509	0.281	0.178	18.735
20	0.098	0.817	0.529	0.399	34.11
50	0.245	2.189	1.291	0.914	85.275
75	0.368	3.311	1.880	1.329	126
100	0.49	4.990	2.571	1.876	180.12
125	0.613	5.915	3.285	2.135	219.3

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

IFO $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
11	0.106	0.192	0.303	0.002882306	2%	1%	11%	1%
20	0.120	0.185	0.246	0.002873058	11%	3%	10%	1%
50	0.112	0.190	0.268	0.002873058	3%	0%	2%	1%
75	0.111	0.196	0.277	0.002920635	2%	3%	1%	3%
100	0.098	0.191	0.261	0.002720409	9%	0%	5%	4%
125	0.104	0.187	0.287	0.002795258	4%	2%	5%	2%
<b>Average</b>	<b>0.108</b>	<b>0.190</b>	<b>0.274</b>	<b>0.00284412</b>				



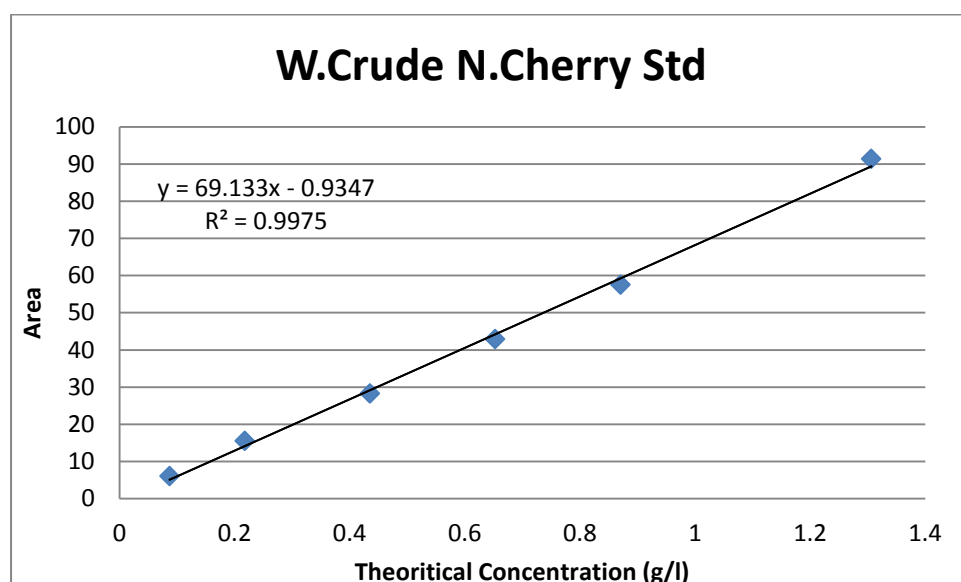
Calibration Curve Slope = 362.09

## W. Crude – New Cherry

W.Crude $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
20	0.087	0.163	0.091	0.053	5.97
50	0.218	0.429	0.230	0.141	15.45
100	0.435	0.785	0.417	0.260	28.185
150	0.653	1.195	0.632	0.397	42.84
200	0.871	1.646	0.817	0.551	57.465
300	1.3065	2.552	1.340	0.856	91.32

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

W.Crude $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
20	0.534	0.956	1.642	0.014573	1%	5%	2%	2%
50	0.508	0.948	1.546	0.01411	4%	6%	3%	5%
100	0.554	1.043	1.673	0.015434	4%	4%	4%	4%
150	0.546	1.033	1.645	0.015243	3%	3%	3%	3%
200	0.529	1.066	1.581	0.015157	0%	6%	1%	2%
300	0.512	0.975	1.526	0.014307	4%	3%	5%	3%
<b>Average</b>	<b>0.531</b>	<b>1.004</b>	<b>1.602</b>	<b>0.014804</b>				



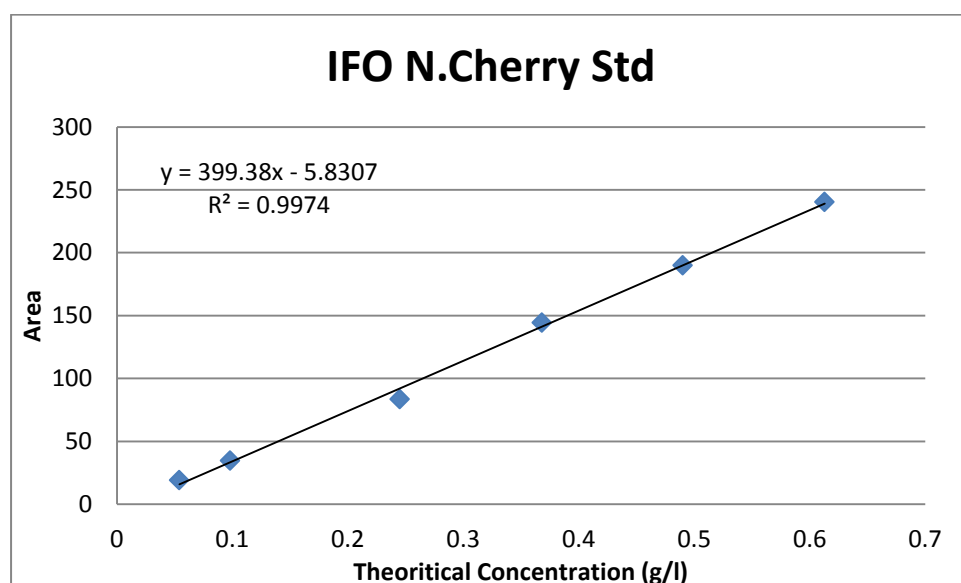
Calibration Curve Slope = 69.133

## IFO – New Cherry

IFO $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
11	0.054	0.516	0.286	0.180	19.0245
20	0.098	0.917	0.522	0.345	34.5675
50	0.245	2.223	1.247	0.836	83.295
75	0.368	3.770	2.200	1.440	144.15
100	0.49	4.930	2.905	1.910	189.75
125	0.613	6.250	3.665	2.438	240.27

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

IFO $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
11	0.105	0.189	0.300	0.002838	2%	5%	10%	4%
20	0.107	0.188	0.284	0.002835	4%	5%	4%	4%
50	0.110	0.196	0.293	0.002941	7%	10%	7%	8%
75	0.098	0.167	0.256	0.002553	5%	7%	7%	6%
100	0.099	0.169	0.257	0.002582	3%	6%	6%	5%
125	0.098	0.167	0.251	0.002551	5%	7%	8%	6%
<b>Average</b>	<b>0.103</b>	<b>0.179</b>	<b>0.273</b>	<b>0.002717</b>				



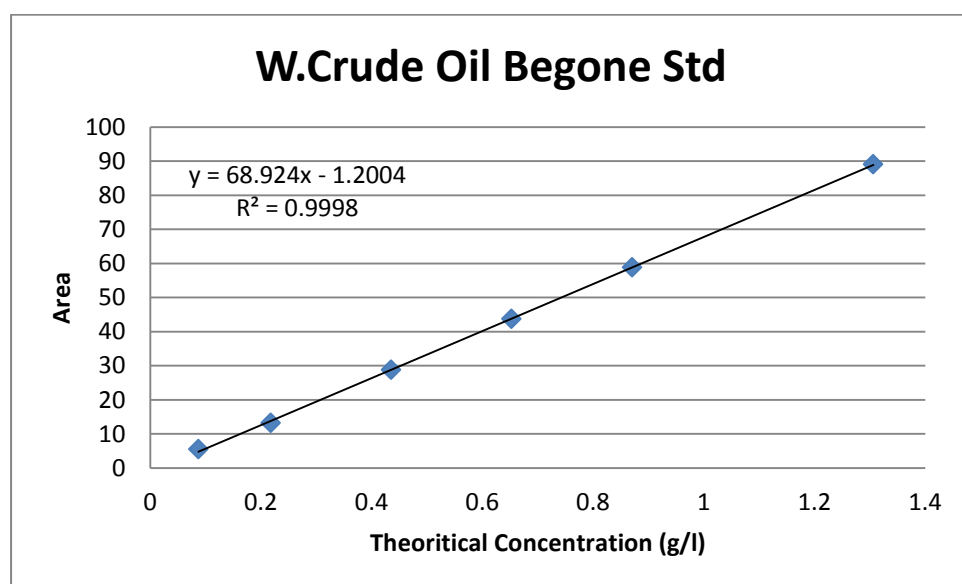
Calibration Curve Slope = 399.38

## W. Crude – Oil Begone

W.Crude $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
20	0.087	0.151	0.083	0.050	5.505
50	0.218	0.364	0.196	0.120	13.131
100	0.435	0.800	0.425	0.266	28.746
150	0.653	1.214	0.646	0.409	43.7295
200	0.871	1.632	0.867	0.552	58.77
300	1.3065	2.466	1.313	0.843	89.01

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

W.Crude $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
20	0.576	1.048	1.740	0.015804	4%	1%	5%	3%
50	0.599	1.114	1.817	0.016602	8%	8%	10%	8%
100	0.544	1.024	1.633	0.015133	2%	1%	1%	1%
150	0.538	1.011	1.595	0.014933	3%	2%	3%	3%
200	0.534	1.005	1.578	0.01482	4%	3%	4%	3%
300	0.530	0.995	1.550	0.014678	4%	4%	6%	4%
<b>Average</b>	<b>0.553</b>	<b>1.033</b>	<b>1.652</b>	<b>0.015328</b>				



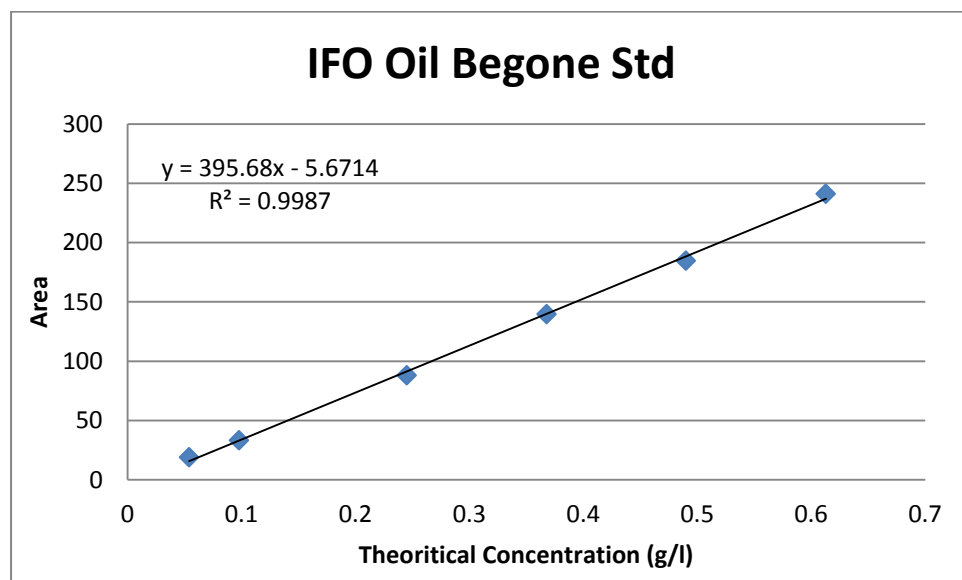
Calibration Curve Slope = 68.924

## IFO – Oil Begone

IFO $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
11	0.054	0.496	0.283	0.185	18.711
20	0.098	0.888	0.499	0.329	33.225
50	0.245	2.345	1.318	0.887	88.023
75	0.368	3.675	2.110	1.405	139.5
100	0.49	4.850	2.793	1.870	184.59
125	0.613	6.325	3.645	2.455	241.05

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

IFO $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
11	0.109	0.191	0.292	0.002886	5%	5%	7%	5%
20	0.110	0.196	0.298	0.00295	6%	8%	9%	8%
50	0.104	0.186	0.276	0.002783	1%	2%	1%	1%
75	0.100	0.174	0.262	0.002638	3%	4%	4%	4%
100	0.101	0.175	0.262	0.002655	3%	4%	4%	3%
125	0.097	0.168	0.250	0.002543	6%	8%	9%	7%
<b>Average</b>	<b>0.104</b>	<b>0.182</b>	<b>0.273</b>	<b>0.002742</b>				



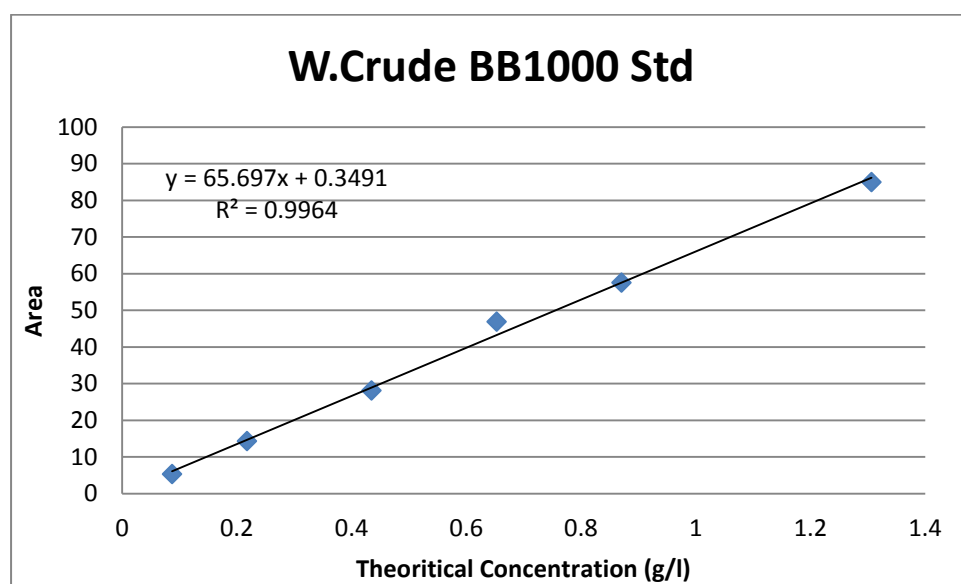
Calibration Curve Slope = 395.68

## W. Crude – BB 1000

W.Crude $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
20	0.087	0.144	0.079	0.047	5.2275
50	0.218	0.395	0.211	0.130	14.205
100	0.435	0.781	0.415	0.261	28.0725
150	0.653	1.304	0.690	0.436	46.8045
200	0.871	1.604	0.845	0.536	57.456
300	1.3065	2.360	1.251	0.798	84.9

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

W.Crude $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
20	0.604	1.101	1.871	0.015804	9%	7%	13%	9%
50	0.552	1.033	1.677	0.016602	0%	0%	1%	0%
100	0.557	1.048	1.667	0.015133	1%	1%	0%	1%
150	0.501	0.946	1.497	0.014933	9%	8%	10%	9%
200	0.543	1.031	1.625	0.01482	2%	0%	2%	1%
300	0.554	1.044	1.637	0.014678	0%	1%	2%	0%
Average	0.552	1.034	1.662	0.015328				



Calibration Curve Slope = 65.697

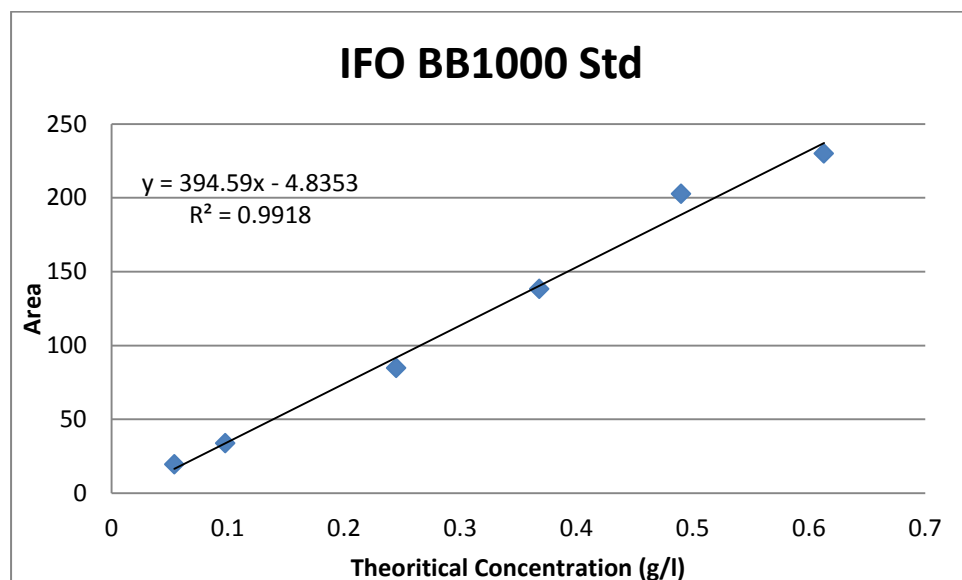


## IFO – Oil Begone

IFO $\mu\text{L}$	Th. Conc g/l	Abs 340 nm	Abs 370 nm	Abs 400 nm	Area
11	0.054	0.527	0.291	0.186	19.425
20	0.098	0.913	0.502	0.322	33.582
50	0.245	2.290	1.262	0.823	84.549
75	0.368	3.701	2.079	1.350	138.12
100	0.49	5.433	3.040	1.985	202.4625
125	0.613	6.155	3.455	2.265	229.95

Δεδομένα και αποτελέσματα μετρήσεων , αποτελέσματα Area

IFO $\mu\text{L}$	RF340	RF370	RF400	RF	%DIFF340	%DIFF370	%DIFF400	%difference
11	0.102	0.186	0.290	0.00278	1%	2%	4%	2%
20	0.107	0.195	0.304	0.002918	6%	7%	9%	7%
50	0.107	0.194	0.298	0.002898	6%	7%	6%	6%
75	0.099	0.177	0.273	0.002664	2%	3%	3%	2%
100	0.090	0.161	0.247	0.00242	10%	9%	9%	9%
125	0.100	0.177	0.271	0.002666	1%	2%	3%	2%
<b>Average</b>	<b>0.101</b>	<b>0.182</b>	<b>0.280</b>	<b>0.002724</b>				



Calibration Curve Slope = 394.59

Για τους συνδιασμούς W. Crude/IFO με τις τασιενεργές ουσίες Experimental Dispersant, New Dispersant, Marichem, πήραμε κλίση των 6 σημείων βαθμονόμησης του BB1000.

Δηλαδή για το W. Crude Calibration Curve Slope 65.697

Για το IFO Calibration Curve Slope = 394.59

- W. Crude density = 871 g/l στους 20 °C

### W. Crude No Dispersant

Replicates	340	370	400	Area
1	0.017	0.070	0.030	2.81
2	0.037	0.023	0.011	1.41
3	0.037	0.017	0.008	1.19
4	0.024	0.010	0.005	0.74

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.040595105	0.000811902	0.003247608	3.73%	2.04%
2	0.020406096	0.000408122	0.001632488	1.87%	
3	0.017149804	0.000342996	0.001371984	1.58%	
4	0.01063722	0.000212744	0.000850978	0.98%	

### W. Crude New cherry

Replicates	340	370	400	Area
A	0.159	0.083	0.055	5.70
2	0.255	0.136	0.087	9.21
B	0.121	0.064	0.400	9.74
4	0.176	0.091	0.059	6.26

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
A	0.082449771	0.001648995	0.006595982	7.57%	8.22%
2	0.133221472	0.002664429	0.010657718	12.24%	
B	0.140815529	0.002816311	0.011265242	12.93%	
4	0.090477775	0.001809555	0.007238222	8.31%	

### W. Crude Oil Begone

Replicates	340	370	400	Area
1	1.235	0.660	0.428	44.75
2	1.172	0.624	0.402	42.33
3	1.053	0.567	0.360	38.21
A	1.148	0.616	0.403	41.75

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.6492	0.0130	0.0519	59.63%	53.61%
2	0.6142	0.0123	0.0491	56.41%	
3	0.5543	0.0111	0.0443	50.92%	
A	0.6057	0.0121	0.0485	55.63%	

### W.Crude BB 1000

Replicates	340	370	400	Area
1	0.867	0.461	0.297	31.29
2	0.983	0.519	0.332	35.30
3	0.911	0.484	0.311	32.85
4	1.235	0.653	0.426	44.51

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.4763	0.0095	0.0381	43.75%	48.27%
2	0.5372	0.0107	0.0430	49.34%	
3	0.5000	0.0100	0.0400	45.93%	
4	0.6774	0.0135	0.0542	62.22%	

### W. Crude New Dispersant (1:10)

Replicates	340	370	400	Area
1	0.123	0.065	0.041	4.41
2	0.139	0.073	0.046	4.97
3	0.061	0.031	0.020	2.15
4	0.089	0.050	0.030	3.29

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.0671	0.0013	0.0054	6.17%	3.14%
2	0.0756	0.0015	0.0060	6.94%	
3	0.0326	0.0007	0.0026	3.00%	
4	0.0500	0.0010	0.0040	4.59%	

### W. Crude Experimental Dispersant 1:15

Replicates	340	370	400	Area
1	0.231	0.121	0.077	8.25
2	0.249	0.131	0.084	8.93
3	0.283	0.147	0.094	10.07
4	0.332	0.174	0.111	11.87

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.1256	0.0025	0.0100	11.53%	11.63%
2	0.1359	0.0027	0.0109	12.48%	
3	0.1532	0.0031	0.0123	14.07%	
4	0.1806	0.0036	0.0144	16.59%	

### W. Crude Marichem

Replicates	340	370	400	Area
1	1.037	0.544	0.347	37.08
2	0.661	0.354	0.228	23.96
3	0.969	0.510	0.324	34.70
4	0.986	0.533	0.334	35.79

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.5644	0.0113	0.0452	51.84 %	<b>48.09%</b> Σφάλμα στο πείραμα, δεν την λαμβάνω υπόψη
2	0.3646	0.0073	0.0292	33.49 %	
3	0.5281	0.0106	0.0422	48.51 %	
4	0.5448	0.0109	0.0436	50.04 %	

- IFO Density = 981 g/l στους 20 °C

### IFO – No Dispersant

Replicates	340	370	400	Area
1	0.084	0.045	0.028	3.03
2	0.251	0.134	0.087	9.09
3	0.126	0.069	0.045	4.64
4	0.124	0.067	0.045	4.55

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.008368085	0.000167362	0.000669447	<b>0.68%</b>	1.20%
2	0.025104256	0.000502085	0.00200834	<b>2.05%</b>	
3	0.012800685	0.000256014	0.001024055	<b>1.04%</b>	
4	0.012552128	0.000251043	0.00100417	<b>1.02%</b>	

### IFO - New Cherry

Replicates	340	370	400	Area
1	0.785	0.429	0.279	28.83
2	0.670	0.372	0.247	24.92
3	1.073	0.586	0.380	39.38
4	0.493	0.279	0.182	18.50

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.07218689	0.001443738	0.005774951	<b>5.89%</b>	4.50%
2	0.062384196	0.001247684	0.004990736	<b>5.09%</b>	
3	0.098590315	0.001971806	0.007887225	<b>8.04%</b>	
4	0.046309279	0.000926186	0.003704742	<b>3.78%</b>	

### IFO - Oil Be Gone

Replicates	340	370	400	Area
1	2.799	1.611	1.103	106.86
2	1.609	0.883	0.574	59.24
3	2.282	1.253	0.821	84.14
4	3.129	1.800	1.239	119.52

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.2701	0.0054	0.0216	22.02%	15.99%
2	0.1497	0.0030	0.0120	12.21%	
3	0.2126	0.0043	0.0170	17.34%	
4	0.3021	0.0060	0.0242	24.63%	

## IFO - BB 1000

Replicates	340	370	400	Area
A	1.316	0.758	0.557	50.84
B	1.160	0.663	0.451	44.06
3	1.006	0.606	0.417	39.53
4	1.506	0.840	0.561	56.21

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
A	0.1288	0.0026	0.0103	10.51%	8.65%
B	0.1116	0.0022	0.0089	9.10%	
3	0.1002	0.0020	0.0080	8.17%	
4	0.1424	0.0028	0.0114	11.62%	

## IFO - Experimental Dispersant 1:15

Replicates	340	370	400	Area
1	0.222	0.129	0.088	8.52
2	0.163	0.094	0.065	6.24
3	0.325	0.190	0.129	12.51

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.0216	0.0004	0.0017	1.76%	0.68%
2	0.0158	0.0003	0.0013	1.29%	
3	0.0317	0.0006	0.0025	2.59%	

### IFO - New Dispersant 1:10

Replicates	340	370	400	Area
1	1.087	0.622	0.422	41.30
2	0.728	0.421	0.289	27.89
3	0.890	0.506	0.343	33.68

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.1047	0.0021	0.0084	8.53%	5.89%
2	0.0707	0.0014	0.0057	5.76%	
3	0.0853	0.0017	0.0068	6.96%	

### IFO - Marichem

Replicates	340	370	400	Area
1	2.829	1.617	1.114	107.66
2	2.242	1.275	0.865	84.86

Replicates	Conc. Of oil(g/L)	Mass of Oil	Total oil Dispersed	Eff%	AVG Eff%
1	0.269555311	0.005391106	0.021564425	21.98%	20.78%
2	0.212466824	0.004249336	0.016997346	17.33%	

Οι τασιενεργές ουσίες New Dispersant, Experimental Dispersant και Marichem προστέθηκαν αρκετά αργότερα στην λίτσα εξεταζομένων τασιενεργών. Έτσι υπήρχε χρόνος μόνο για 3, 3 και 2 επαναλήψεις (replicates) αντιστοίχα στις 3 αυτές ουσίες.



## Βιβλιογραφία

- Agathos, & Fantroussi, E. (2005). *Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? Current Opinion in Microbiology*.
- Albert D Venosa, D. W. (2002). The Baffled Flask Test for Dispersant Effectiveness: A Round Robin Evaluation of Reproducibility and Repeatability. *Spill Science & Technology Bulletin*, Volume 7, Issues 5–6, Pages 299-308.
- Clark, R. (2001). *Marine Pollution (fifth ed.): Oxford:Oxford University Press*.
- Environmental Protection Agency. (1997). Code of Federal Regulations (annual edition). Pt. 300, App. C.
- Kaku, V. B. (2006). *Evaluation of mixing energy in laboratory flasks used for dispersant effectiveness testing. J. Environ. Eng. Div.*
- Kalogerakis. (2013). *Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος*.
- Laughlin, R. B. (2018). *Introduction to the Physics of Energy Stanford University*.
- Nikolopoulou, & Kalogerakis. (2008). *Enhanced Bioremediation of Crude Oil Utilizing Lipophilic Fertilizers Combined with Biosurfactants and Molasses. Marine Pollution Bulletin* 56:.
- Rangesh Srinivasan, Q. L. (2007). Dispersant Effectiveness of Heavy Fuel Oils Using the. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE*, Volume 24, Number 9.
- Sorial George, C. S. (2004). *Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 2a. Dispersant Effectiveness Data for a Suite of Environmental Conditions - The Effects of Temperature, Volatilization, and Energy*.
- Speight, J. (2008). *Synthetic Fuels Handbook. Properties, Process and Performance.: Ne York McGraw Hill*.
- Speight, J. G. (1998). *Petroleum Chemistry and Refining*.
- Tewari, S. S. (2015). *Oil spill remediation and its regulation. International Journal of Research in Science and Engineering* 1.
- Trannum, H., & Bakke., T. (2012). *Environmental effects of the Deepwater Horizon Oil* .
- Venosa AD, H. E. (2013). Determining the dispersibility of South Louisiana crude oil by eight oil dispersant products listed on the NCP Product Schedule. *Marine Pollution Bulletin*, 73-77.
- Venosa, A. D. (2007). *Biodegradability of dispersed crude oil at two different temperatures. Marine Pollution Bulletin*.
- Mansoori, G. A., Vazquez, D., & Shariaty-Niassar, M. (2007). Dispersants and Their Role in Oil

- Spill Response. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58(3), 375–390.
- MMS (Minerals Management Service). (2001). Delineation drilling activities in federal waters offshore Santa Barbara County, California. *Draft Environmental Impact Statement*, (OCS EIS/EA MMS 2001-046).
- Nikolopoulou, M. P. (2013). *Oil spills bioremediation in marine environment-biofilm characterization around oil droplets*.
- Reis, R. S., Pacheco, G. J., Pereira, A. G., & Freire, D. M. G. (2013). Biosurfactants: Production and Applications. *Biodegradation - Life of Science*, 3(4). <https://doi.org/10.5772/56144>
- Sorial, G. A. (2006). *LABORATORY TESTING TO DETERMINE DISPERSION PREDICTABILITY OF THE BAFFLED FLASK TEST (BFT) AND SWIRLING FLASK TEST (SFT)*. 1–17.
- Speight, James & El-Gendy, N. S. (2017). *Introduction to Petroleum Biotechnology*.
- Srinivasan, R., Lu, Q., Sorial, G. A., Venosa, A. D., & Mullin, J. (2007). Dispersant Effectiveness of Heavy Fuel Oils Using Baffled Flask Test. *Environmental Engineering Science*, 24(9), 1307–1320. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.0251>
- Weaver, J. W. (2004). Characteristics of Spilled Oils , Fuels , and Petroleum Products : 2a . Dispersant Effectiveness Data for a Suite of Environmental Conditions – The Effects of Temperature , Volatilization , and Energy by. *Environmental Protection*, (September).