ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία

«Προσρόφηση τασενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα»

Φοιτητής:Μέμτσας Δημήτριος

Εξεταστική επιτροπή

Δρ.Μαντζαβίνος Διονύσιος

Δρ.Γκέκας Βασίλειος

Δρ.Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

ΧΑΝΙΑ 2009

-Ευχαριστίες-....4

1.Εισαγωγή 8

2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 10

2.1.1 ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ 10

2.1.2 Σχηματισμός μικκυλίων – Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίων (CMC)....14

2.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη CMC....17

2.1.4 Τασενεργές ουσίες στο περιβάλλον 18

2.2 Ενεργός Άνθρακας (Activated Carbon, AC) 33

2.2.1 Εισαγωγή....33

2.2.2 Πορώδες 38

2.2.3 Κατηγοριοποίηση Ενεργοποιημένων Ανθράκων....40

2.2.4 Ειδική επιφάνεια υλικού....40

2.2.5 Η Δομή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα....40

2.2.6 Χημεία Επιφανειών 41

2.2.7 Παραγωγή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα 42

2.2.8 Ανθρακοποίηση 43

2.2.9 Ενεργοποίηση....44

2.2.10 Χημική Ενεργοποίηση 44

2.2.11 Φυσική Ενεργοποίηση....45

2.2.12 Εμπορικές εφαρμογές AC....45

2.2.13 Ιστορική Αναδρομή των ανθράκων ως προσροφητικών μέσων....48

2.3 Προσρόφηση(Adsorption) 48

2.3.1 Εισαγωγή 48

3. Πειραματική διαδικασία 59

3.1 Εισαγωγή 59

3.1.1 Παρασκευή δείγματος-Πειράματα Προσρόφησης 60

3.1.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση 64

3.2 Συμπεράσματα-Μελλοντική εργασία 73

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.. 75

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ 76

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ lutensol GD...................................... 82

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ........................ 85

-Ευχαριστίες-

- Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας μου δίνεται η ευκαιρία να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ.Δ. Μαντζαβίνο, για την εμπιστοσύνη που μου επίδειξε στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια του ώστε να καταφέρω να πραγματοποιήσω το πειραματικό μέρος της εργασίας ,στην Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου του Πόρτο, στο τμήμα Χημικών Μηχανικών.

- Θερμότατες ευχαριστίες στον επιβλέπων καθηγητή μου έρευνας στο Πόρτο Dr. A.I.M. Silva,που με την πολύτιμη του καθοδήγηση και επίβλεψη κατάφερα να αντιμετωπίσω τα όποια προβλήματα προέκυψαν στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας καθώς και για την αμέριστη βοήθεια που μου πρόσφερε στο διάστημα παραμονής μου στο Πόρτο.

- Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα άτομα από το εργαστήριο L.C.M.(*Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Port,*) που από την πρώτη στιγμή μου επέτρεψαν να νιώσω μέλος του εργαστηρίου.

- Τα αξιότιμα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Δρ. Βασίλειο Γκέκα και Δρ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την εξέταση και τον έλεγχο της διπλωματικής μου εργασίας.

- Κλείνοντας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την κατανόηση και τη βοήθεια που μου προσφέρει τόσα χρόνια. Τέλος θα ήταν παράβλεψη να μην ευχαριστήσω όλους όσους γνώρισα στα Χανιά και θα συντελέσουν στο να μου μείνουν αλησμόνητα.

Περίληψη

Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης που έλαβε μέρος στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου του Πόρτο, στο Εργαστήριο υλικών και κατάλυσης*(Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto),*με τη χρηματοδότηση του προγράμματος Λεονάρντο ντα Βίντσι και με τη δράση Leo-thesis.

Ο στόχος της διπλωματικής ήταν η κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης των τασενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα. Οι τασενεργές είναι οργανικές ουσίες όπως τα λιπαρά οξέα, που έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες λόγω της χημικής τους δομής και είναι διαλυτές τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται **επιφανειοδραστικές ή τασενεργές ουσίες** (surfactants, surface active agents). Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα ή περισσότερα υδρόφοβα τμήματα που είναι μία ή περισσότερες μακριές αλειφατικές αλυσίδες και από ένα ή περισσότερα υδρόφιλα τμήματα που είναι ομάδες όπως SO_3^-, COO^-, OH^-, N^+, NHCO, -O-, κ.α. Λόγω του διττού αυτού χαρακτήρα δηλαδή της ύπαρξης και υδρόφιλου και υδρόφοβου κέντρου ονομάζονται και αμφιφιλικά μόρια. Το πιο σημαντικό κομμάτι στο μηχανισμό προσρόφησης των τασενεργών ουσιών και ενεργού άνθρακα είναι οι υδροφοβικές / αρωματικές ανταλλαγές που παρατηρούνται και οφείλονται στη διαφορετική φόρτιση του τασενεργού μορίου, στην επιφανειακή χημεία του ενεργού άνθρακα καθώς και την υφή του. Για τον λόγο αυτό στο πειραματικό μέρος μελετήθηκαν λεπτομερώς δύο τασενργές ουσίες με διαφορετική φόρτιση(*Sulfonic Acid 550 - CnH2n+1C6H4SO3H (n περίπου 11.7)Anionic, Lutensol GD70 (alkyl polyglucoside)Non-ionic*) σε τρεις ενεργούς άνθρακες που είχαν υποστεί διαφορετική επεξεργασία.Τα αποτελέσματα μας ερμηνεύτηκαν με κλασικές ισόθερμες εξισώσεις της προσρόφησης και συμπεράναμε ότι οι ηλεκτροστατικές

δυνάμεις που αναπτύσσονται παίζουν ουσιαστικό ρόλο στις χαμηλές συγκεντρώσεις τασενεργών καθώς και ότι οι εξισώσεις περιγράφουν σε ικανοποιητικό μεν επίπεδο το μηχανισμό της προσρόφησης αλλά τα τυχόν προβλήματα σύμφωνα και με παλαιότερες έρευνες οφείλονται στη χημική σύσταση του προσροφητή αλλά και στην φύση των προσροφούμενων ουσιών. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι στις μεγάλες συγκεντρώσεις τασενεργών η προσροφητική ικανότητα των ενεργών ανθράκων τείνει να ταυτιστεί. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα χωρίς επεξεργασία είναι μεγαλύτερη.

1.Εισαγωγή

Ο σύγχρονος κόσμος έχει να αντιμετωπίσει πλέον όσο ποτέ στο παρελθόν τα προβλήματα που προέκυψαν από τον τρόπο οργάνωσης και λειτουργίας της κοινωνίας του. Προβλήματα που δεν περιορίζονται στον «αναπτυγμένο» δυτικό κόσμο αλλά επιβαρύνουν ολόκληρο τον πλανήτη και τους υπηκόους τους. Η επιλογή της κοινωνίας να ανάγει όλα τα αγαθά σε υλικά και η λογική των «πρωτοκοσμικών» να λειτουργούν αποκλειστικά με το αποτέλεσμα μιας διαίρεσης, έχοντας αριθμητή το μέγιστο κέρδος και παρανομαστή το ελάχιστο κόστος έφερε τον κόσμο αντιμέτωπο με ένα οδυνηρό αποτέλεσμα. Ένα αποτέλεσμα όπου η φυσική καταστροφή δεν περιορίζεται σε διηγήσεις «ιερών» βιβλίων αλλά είναι συχνή εικόνα στους τηλεοπτικούς τους δέκτες. Η λογική του ακρότατου δεν περιορίζεται πλέον στους οικονομικούς δείκτες αλλά επεκτείνεται και σε αγαθά που ανήκουν και στους επόμενους κατοίκους αυτού του πλανήτη. Η κατάσταση αυτή αναγκάζει κάποιους να προβάλλουν σαν πανάκεια τη λογική της Βιώσιμης Ανάπτυξης, μιας ανάπτυξης που θα καταφέρει να συγκεράσει την βιομηχανική διαδικασία και την προστασία του περιβάλλοντος και όλα αυτά με την ίδια διεργασία, το ίδιο κλάσμα με το λιγότερο πάντα οικονομικό κόστος.

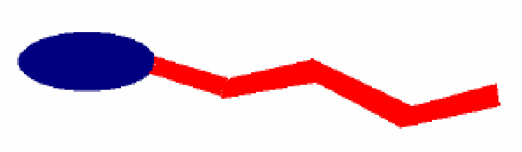
Η ανάγκη για επεξεργασία των λυμάτων είναι πλέον υποχρεωτική ,στην εργασία μας αυτή μελετήθηκε ο μηχανισμός προσρόφησης των τασενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα. Η χρήση των τασενεργών δεν περιορίζεται πλέον μόνο ως κοινοί σάπωνες αλλά επεκτείνεται σε πλήθος βιομηχανικών δραστηριοτήτων καθώς και στην γεωργική διαδικασία.

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία συσσώρευσης και διαχωρισμού ουσιών που είναι σε διάλυση πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια Ως προσροφητή χρησιμοποιήσαμε ενεργό άνθρακα. Οι ενεργοί άνθρακες, είναι υλικά ανεπτυγμένου πορώδους και μεγάλης ειδικής επιφανείας τα οποία μπορούν να παραχθούν από πηγές πλούσιες σε άνθρακα, όπως ξύλο, κάρβουνο, φλοιούς δένδρων, γεωργικά παραπροϊόντα, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων καθώς και διάφορα κλάσματα πετρελαίου. Χαρακτηρίζονται δε, από προσροφητικές ικανότητες οι οποίες και τους προσδίδουν την εφαρμοσιμότητά τους στις προαναφερθείσες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα τα συγκρίναμε με βιβλιογραφικά και έχουν ήδη παρουσιαστεί στην Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου του Πόρτο στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών, στο εργαστήριο υλικών και κατάλυσης*(Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto).*

2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

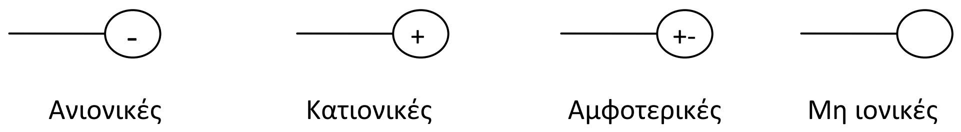
2.1.1 ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Ως **τασενεργές ή επιφανειοδραστικές ουσίες**(surfactants, surface active agents). ορίζονται οι οργανικές ουσίες όπως τα λιπαρά οξέα με χαρακτηριστικές ιδιότητες λόγω της χημικής τους δομής και είναι διαλυτές τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες.). Τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών αποτελούνται από ένα ή περισσότερα υδρόφοβα τμήματα που είναι μία ή περισσότερες μακριές αλειφατικές αλυσίδες και από ένα ή περισσότερα υδρόφιλα τμήματα που συνήθως είναι ομάδες όπως SO_3^-, COO^-, OH^-, N^+, NHCO, -O-, κ.α. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται η δομή διάφορων επιφανειοδραστικών. Τα ιονισμένα είναι συνήθως μονοσθενή αλλά υπάρχουν και ορισμένα δισθενή. Το υδροφοβικό τμήμα αποτελείται από υδρογονάνθρακική αλυσίδα που περιέχει 11 ως 16 άνθρακες. Τα τασιενεργά ονομάζονται αμφιφιλικά μόρια εξαιτίας του διττού τους χαρακτήρα δηλαδή της ύπαρξης και υδρόφιλου και υδρόφοβου κέντρου.



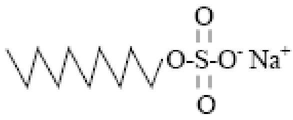
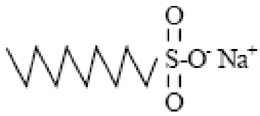
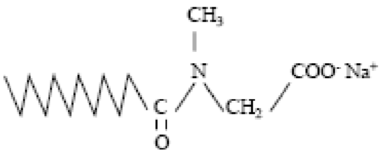
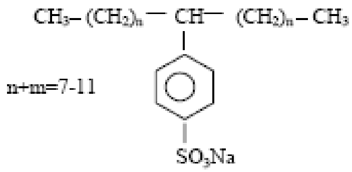
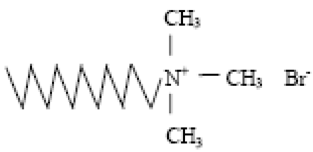
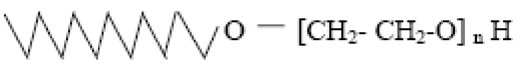
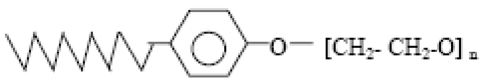
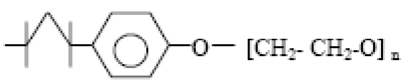
Σχήμα2.1 Σχηματική περιγραφή επιφανειοδραστικής ένωσης

Με άλλα λόγια, οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την τάση τους να προσροφούνται σε επιφάνειες και διεπιφάνειες (Jonsson et al 1997).Το υδρογονανθρακικό μέρος του μορίου ευνοεί τη διάλυση στην οργανική φάση ενώ η πολική ομάδα ευνοεί τη διάλυση στο νερό και όταν τοποθετούνται τα μόρια αυτά στη διεπιφάνεια αέρα-νερού και νερού-ελαίου προσανατολίζονται τοποθετώντας την υδρόφιλη ομάδα – κεφαλή στην υδατική φάση και την λιπόφιλη υδρογονανθρακική αλυσίδα στην αέρια ή ελαιώδη φάση. Έτσι μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Η τάση αυτή των τασενεργών μορίων να διευθετούνται στην διεπιφάνεια ευνοεί τη διαστολή της με αποτέλεσμα όταν είναι διαλυμένες στο νερό, ακόμη και σε ελάχιστη συγκέντρωση, να ελαττώνουν σημαντικά την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Επιπλέον τασενεργές ουσίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το αν έχουν ή όχι ιόντα και τι είδους, θετικά ή αρνητικά, διακρίνονται σε κατιονικές, ανιονικές, αμφοτερικές και μη ιονικές.

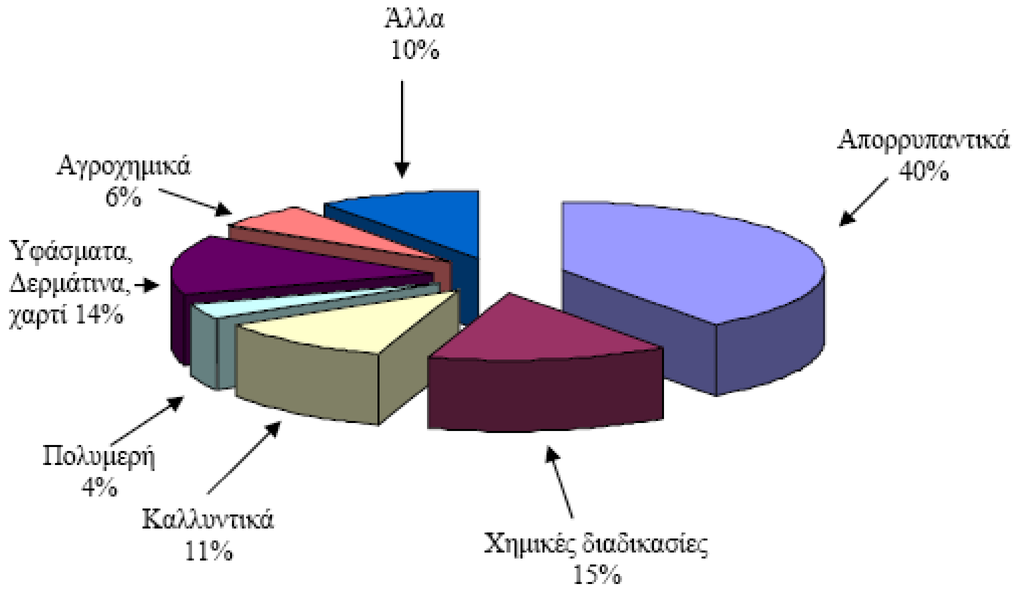


Σχήμα2.2 Σχηματική περιγραφή των ***κ****ατηγοριών των τασενεργών ουσιών*

Πίνακας 2.1 Η δομή των ευρύτερα γνωστών επιφανειοδραστικών.

Επιφανειοδραστικά	*Δομή*
Ανιονικά επιφανειοδραστικά	
Δωδεκάκυλ-σουλφικό νάτριο	
Δωδεκάκυλ-σουλφονικό νάτριο	
Δωδεκάκυλ-(n)σαρκοσινικό νάτριο	
Γραμμικό αλκυλοβενζοσουλφονικό νάτριο	
Κατιονικά επιφανειοδραστικά	
Βρωμίδιο του ακετυλοτριμέθυλοαμμώνιου	
Βρωμίδιο του δεκατετράκυκλοαμμώνιου	
Μη-ιονικά επιφανειοδραστικά	
Πολυοξυαιθυλενική αλκοόλη	
Αιθοξυλική εννεοφαινόλη	
Πολυοξυαιθυλενική παρα-οκτυλ-φαινόλη	

Η ύπαρξη των σαπώνων είναι γνωστή τουλάχιστον από το 600 π.Χ.. Οι Φοίνικες παρασκεύαζαν ένα πηχτό υλικό που περιείχε λίπος αιγοπροβάτων καθώς υπολείμματα στάχτης ξύλου. Το σαπούνι, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα μίγμα από άλατα καλίου ή νατρίου λιπαρών οξέων με μακριές ανθρακικές αλυσίδες, που σχηματίζονται κατά την αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) ζωικών λιπών ή φυσικών ελαίων. Μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, ως πηγή αλκαλίων χρησίμευε η στάχτη των ξύλων, έως ότου το NaOH άρχισε να καθίσταται εμπορικά διαθέσιμο. Ιστορικά, η ρύπανση του περιβάλλοντος από τις ουσίες αυτές ξεκίνησε κατά την αλλαγή των φυσικών σαπωνοποιητικών απορρυπαντικών από συνθετικά επιφανειοδραστικά. Η μετάβαση αυτή διήρκεσε περίπου 30 χρόνια, από το 1940 έως το 1970 όπου η χρήση των συνθετικών αυξήθηκε από $4.5x10^3$ τόνους/ετησίως στις ΗΠΑ σε $4.5x10^6$ τόνους/ετησίως, ενώ τα κοινά σαπούνια μειώθηκαν από $1.4x10^6$ τόνους/ετησίως σε $0.6x10^6$ τόνους/ετησίως (US Department of Commerce).
Την ίδια περίοδο υπήρξε μετάβαση και από τα στερεά απορρυπαντικά (σκόνες) σε υγρά. Μέχρι το 1960 το κυρίως χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό ήταν **το PT benzene**. Τότε εμφανίστηκαν προβλήματα σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ενώ παρατηρήθηκαν προβλήματα αφρισμού σε ποτάμια. Το PT benzene διέφευγε στο υδάτινο περιβάλλον και παρέμενε ανθεκτικό στα βακτήρια λόγω της διακλαδισμένης αλυσίδας του. Αυτό οδήγησε στην σταδιακή κατάργηση του και στην ανάπτυξη πιο βιοδιασπάσιμων με γραμμική αλυσίδα απορρυπαντικών. Έτσι σήμερα τα κυρίως χρησιμοποιούμενα ανιονικά επιφανειοδραστικά είναι τα γραμμικά αλκυλοσουλφονικά άλατα (LAS).Στο **Σχήμα 2.3** παρουσιάζονται οι κύριες χρήσεις των επιφανειοδραστικών στην Γερμανία το 1996 (Ungeheuer 1996/1997). Το 2003 η συνολική κατανάλωση των επιφανειοδραστικών στις ΗΠΑ, Ιαπωνία και Δυτική Ευρώπη ήταν λίγο πάνω από $6.6x10^6$ τόνους ενώ αναμένεται μέση αύξηση 1.9% ετησίως για την πενταετία 2003-2008.

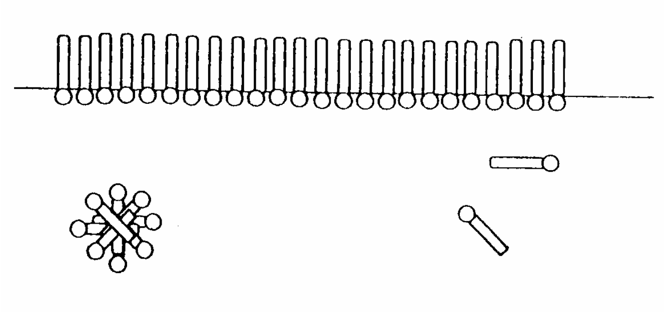


Σχήμα2.3: Κατανάλωση επιφανειοδραστικών στην Γερμανία το 1996 (Ungeheuer,1996)

Ανάλογα με την τεχνολογική τους εφαρμογή οι τασενεργές ουσίες αναφέρονται ως απορρυπαντικά, μέσα διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, μαλακτικά, διασπαρτικά, κ.α. Τα επιφανειοδραστικά απαντώνται ευρέως τόσο σε βιομηχανικά όσο και σε εμπορικά προϊόντα. Η χρήση τους δεν περιορίζεται μόνο ως σάπωνες και καθαριστικά, υπάρχει σημαντική απαίτηση αυτών στη βιομηχανική διαδικασία όπως στην εξόρυξη μετάλλων, στην φαρμακοβιομηχανία, στην εξόρυξη πετρελαίου κ.α.

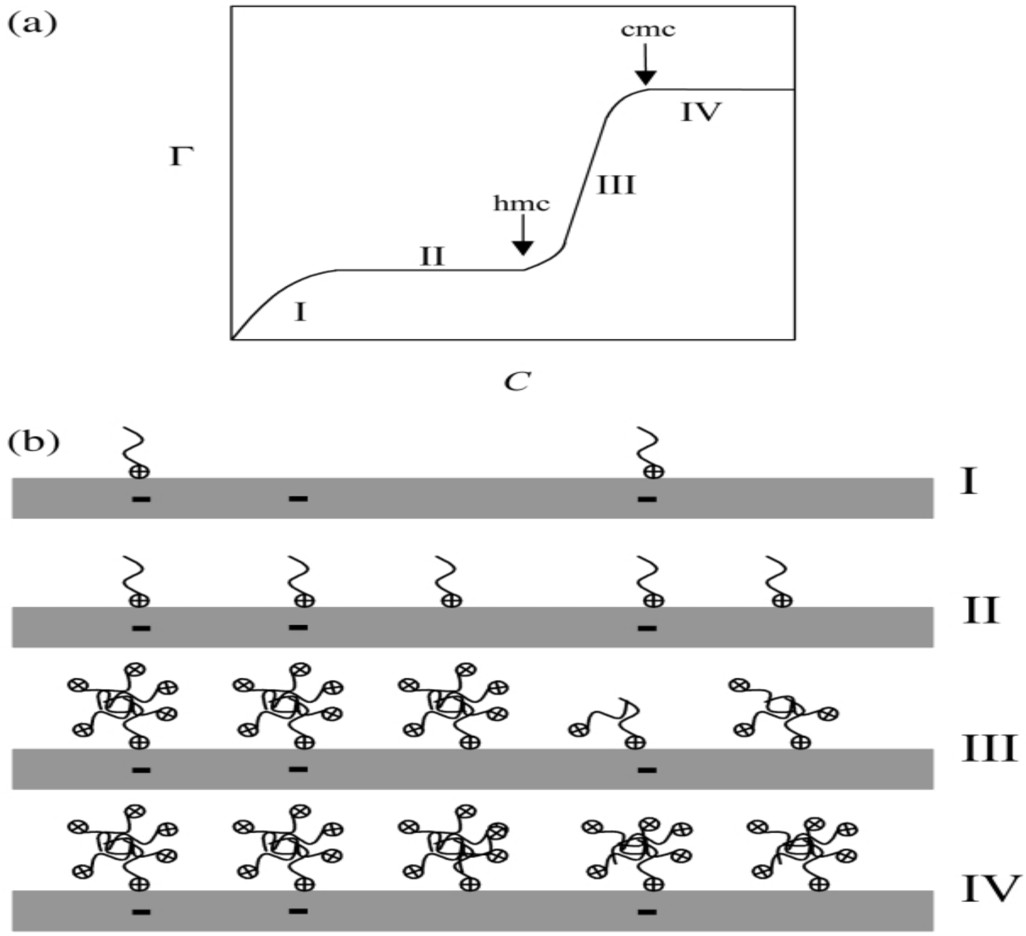
2.1.2 Σχηματισμός μικκυλίων – Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίων (CMC)

Τα διαλύματα των τασενεργών ουσιών εμφανίζουν ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές είναι αποτέλεσμα των αντιτιθέμενων τάσεων που επικρατούν μεταξύ του υδρόφιλου και του υδρόφοβου μέρους του μορίου τους. Από τη μια το υδρόφοβο τείνει να απομακρυνθεί από το διάλυμα ενώ από την άλλη το υδρόφιλο τείνει να κρατήσει το τασενεργό μόριο στο διάλυμα. Σε υδατικά διαλύματα τασενεργών από κάποια συγκεκριμένη συγκέντρωση και πάνω παρατηρούνται απότομες αλλαγές σε διάφορες φυσικές ιδιότητες. Η συμπεριφορά αυτή είναι το αποτέλεσμα της δημιουργίας οργανωμένων συσσωματωμάτων, που καλούνται **μικκύλια** των τασενεργών ουσιών. Στα μικκύλια τα υδρόφοβα τμήματα προσανατολίζονται προς το εσωτερικό του μικκυλίου, αφήνοντας τις υδρόφιλες ομάδες σε επαφή με το νερό. Η συγκέντρωση πάνω από την οποία σχηματίζονται τα μικκύλια ονομάζεται **κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων** (critical micelle concentration, **CMC**).



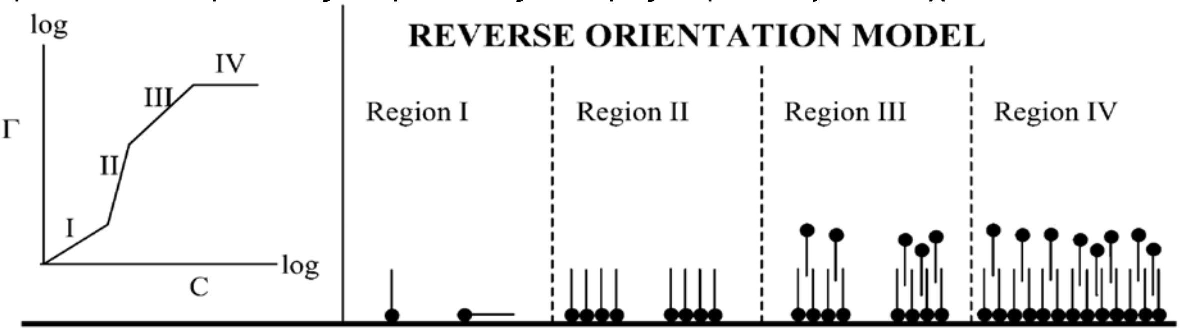
Σχήμα2.4: *Μικκύλια σε διάλυμα*

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



Σχήμα2.5:*Μοντέλο προσρόφησης επιφανειοδραστικής ουσίας σε δύο βήματα*

Στα σχήματα ***2.5*** *και* ***2.6*** φαίνεται το αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης της τασενεργούς ουσίας στο διάλυμα. Σε αραιά διαλύματα(**I** και **II**) τα μόρια ξαπλώνουν πάνω στην επιφάνεια. Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται (**III**) ο αριθμός των μορίων στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι το σημείο που δεν υπάρχει άλλος ελεύθερος χώρος σχηματίζοντας μια μονομοριακή στιβάδα (**IV**). Η CMC λοιπόν είναι η συγκέντρωση στην οποία η προσροφημένη μονομοριακή στιβάδα στην επιφάνεια έχει κορεστεί και οι δραστικές επιφανειακές ιδιότητες παρουσιάζουν ελάχιστο.



Σχήμα2.6: Οι τέσσερις περιοχές ή μοντέλο αντίθετου προσανατολισμού

Όταν όμως όλες οι διαθέσιμες διεπιφάνειες έχουν κορεστεί τότε το σύστημα συνεχίζει να ελαχιστοποιεί την ενέργεια του επιλέγοντας άλλους μηχανισμούς όπως μικκυλιοποίηση και σχηματισμό φυλλιδίων και κυστιδίων .

2.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη CMC

Στη διαδικασία του σχηματισμού μικκυλίων επιδρά ανταγωνιστικά η θερμική κίνηση των μορίων. Επιπρόσθετα στην περίπτωση των ιονικών τασενεργών αντιτίθενται και οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ιονικών ομάδων στην επιφάνεια του μικκυλίου. Έτσι η επίδραση των πιο βασικών παραγόντων στη CMC είναι:

1. Το μέγεθος της υδρόφιλης ομάδας: όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της πολικής ομάδας τόσο μεγαλύτερη θα είναι η άπωση μεταξύ των ομάδων αυτών εξαιτίας των ομώνυμων φορτίων και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη θα είναι η CMC.Συνεπώς ένα μόριο με μια ισχυρά πολική ομάδα θα έχει υψηλότερη CMC από ένα άλλο με μια λιγότερο πολική.
2. Το μήκος της υδρογονανθρακικής υδρόφοβης αλυσίδας. Με την αύξηση του μήκους της μειώνεται η CMC. Σε υδατικά διαλύματα ισχύει ότι η CMC των ιονικών τασενεργών ουσιών περίπου υποδιπλασιάζεται με την προσθήκη κάθε μεθυλενομάδας($-CH_2-$) .
3. Η θερμοκρασία: η μικκυλιοποίηση είναι εξώθερμη διεργασία, άρα η μείωση της οδηγεί σε μείωση της CMC μιας και.
4. Το pH: με την αύξηση της πυκνότητα φορτίου, αυξάνεται και η άπωση μεταξύ των πολικών ομάδων των τασενεργών μορίων εξαιτίας των ομώνυμων φορτίων τους με αποτέλεσμα την αύξηση της CMC. Συνεπώς σε διαλύματα ασθενών οξέων όπως είναι οι σάπωνες οι οποίοι είναι άλατα των λιπαρών οξέων με νάτριο ή κάλιο δηλαδή είναι ανιονικές τασενεργές ενώσεις, με αύξηση του pH αυξάνεται η διάσταση συνεπώς αυξάνεται και η CMC.
5. Προσθήκη ηλεκτρολυτών σε ιονικά τασενεργά: η ηλεκτροστατική άπωση που επικρατεί μεταξύ των φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια του μικκυλίου μπορεί να ελαττωθεί με την προσθήκη ιόντων που επιδρούν παρεμποδιστικά στην άπωση, συνεπώς μειώνεται και η CMC. Δηλαδή ο ηλεκτρολύτης μειώνει την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων και άρα αυξάνεται η τάση να σχηματιστούν μικκύλια.

Η επίδραση της προσθήκης ηλεκτρολύτη εκφράζεται ποσοτικά με τη σχέση

$$\log CMC = -\alpha \log C_i + b \quad \textbf{(1)}$$

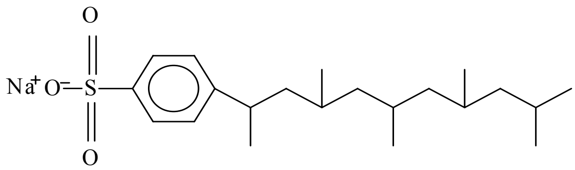
με α και b σταθερές για συγκεκριμένη ιονική υδρόφιλη ομάδα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, και Ci η ολική συγκέντρωση του μονοσθενούς ιόντος του ηλεκτρολύτη σε moles/L.

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

.

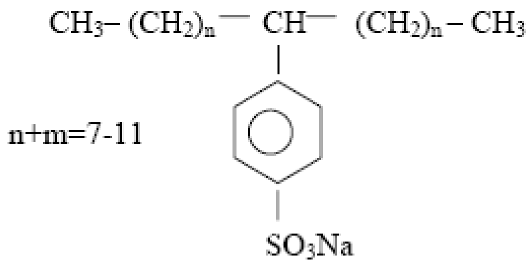
2.1.4 Τασενεργές ουσίες στο περιβάλλον

Οι σάπωνες έχουν διευκολύνει σημαντικά τη ζωή μας, όμως η δράση τους έχει και αρκετά μειονεκτήματα. Αυτά εμφανίζονται στο σκληρό νερό, το οποίο περιέχει μεταλλικά ιόντα, τα ευδιάλυτα καρβοξυλικά άλατα του νατρίου μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα του μαγνησίου και του ασβεστίου, σχηματίζοντας έτσι γλοιώδη υπολείμματα στα τοιχώματα των ειδών υγιεινής μετά από κάθε χρήση σαπουνιών, και προκαλούν γκρίζους λεκέδες στα λευκά ρούχα. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με την κατασκευή μιας κατηγορίας συνθετικών αλκυλοβενζολοσουλφονικών οξέων με επιμήκεις ανθρακικές αλυσίδες. Η αρχή δράσης των συνθετικών απορρυπαντικών είναι η ίδια με εκείνη των σαπουνιών, ωστόσο, σε αντίθεση με τα σαπούνια, τα σουλφονικά απορρυπαντικά δε σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα μεταλλικά ιόντα του σκληρού νερού και δεν αφήνουν ανεπιθύμητα υπολείμματα στα είδη υγιεινής.



Σχήμα2.7: Δομή τουABS (Alkyl Benzene Sulfonate)

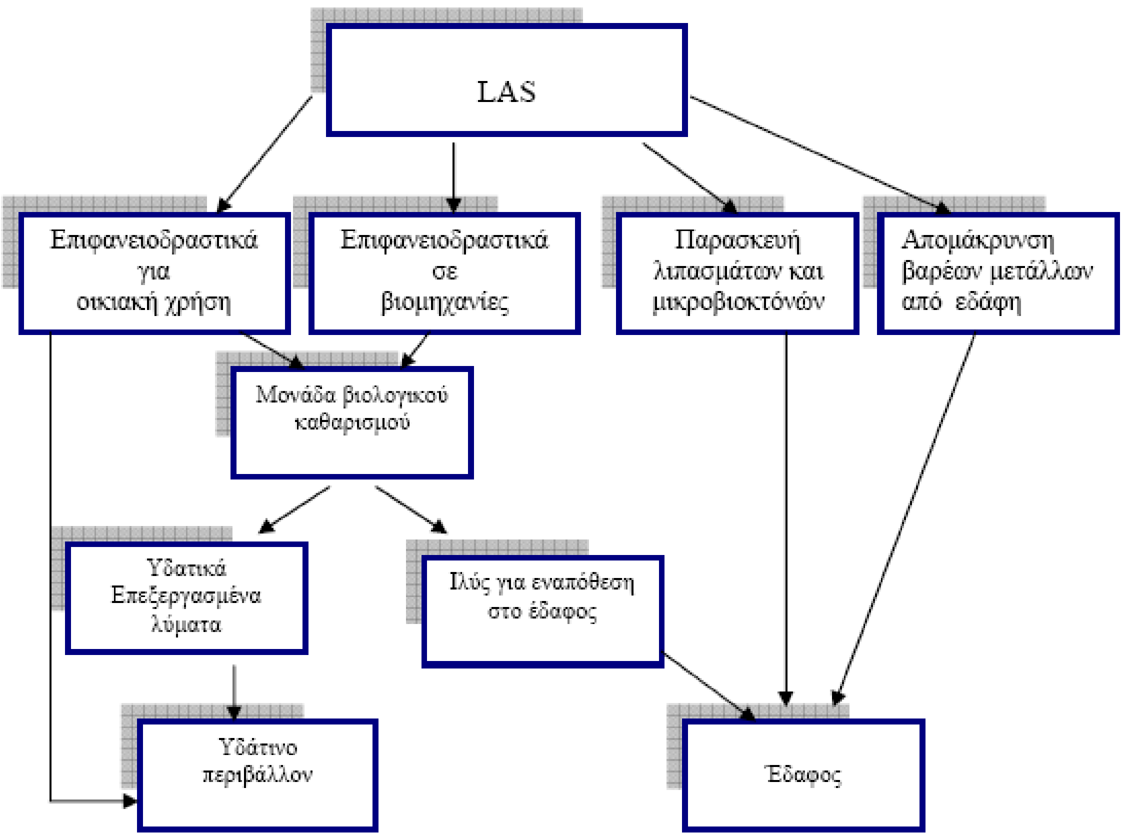
Μέχρι το 1960 τα ανιονικά απορρυπαντικά ήταν του τύπου ABS (Alkyl Benzene Sulfonate), τα οποία όμως προκάλεσαν σοβαρά προβλήματα στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω της χαμηλής βιοαποικοδομητικής ικανότητας τους, γιατί παρεμπόδιζαν τη βιολογική δραστηριότητα και προκαλούσαν υπερβολικό αφρισμό των νερών, δημιουργώντας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



Σχήμα2.8: Δομή των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (LAS)

Τα προβλήματα αυτά περιορίστηκαν με αλλαγή της χημικής δομής των απορρυπαντικών με σκοπό να γίνουν περισσότερο βιοαποδομήσιμα, παρασκευάζοντας απορρυπαντικά του τύπου LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate), στα οποία ο βενζολικός δακτύλιος μπορεί να προσκολληθεί σε οποιοδήποτε σημείο της αλκυλο-αλυσίδας, εκτός από τα άκρα. Τα LAS είναι περισσότερο βιοαποδομήσιμα από τα ABS λόγω του ότι η αλκυλομάδα τους δεν είναι διακλαδισμένη και δεν περιέχει τριτοταγή άνθρακα που είναι επιζήμιος για την βιοαποδόμηση, όπως θα εξηγηθεί στην συνέχεια . Η παγκόσμια παραγωγή των LAS ανέρχεται σε $2x10^6$ τόνους το χρόνο και καταλαμβάνει το 30-40% περίπου της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής τασενεργών ουσιών. Σε ορισμένες ανεπτυγμένες χώρες ο ρυθμός κατανάλωσης φτάνει και μέχρι τα 5.5 g ανά άτομο την ημέρα. Σήμερα τα LAS είναι από τα σημαντικότερα συστατικά των συνθετικών απορρυπαντικών και επιφανειοδραστικών και χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για οικιακή και βιομηχανικήχρήση. Η παγκόσμια παραγωγή των LAS ανέρχεται περίπου στους 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως. (de Wolfe and Fejtel, 1997).

Οι πιθανές διαδρομές που ακολουθούν τα γραμμικά αλκυλοβενζολικά σουλφονίδια παρουσιάζεται συνοπτικά στο **Σχήμα 2.9** Μετά την χρήση τους, εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε με απ' ευθείας έκθεση τους σε επιφανειακά νερά είτε μετά την έξοδο τους από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, οι μονάδες βιολογικής επεξεργασίας μειώνουν σημαντικά την ποσότητα LAS που εισέρχεται στα υδατικά συστήματα. Από την άλλη μεριά, τα LAS μπορούν να περάσουν στο έδαφος είτε προσροφημένα στην ιλύ των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων είτε, εφόσον χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές, για την παρασκευή λιπασμάτων και μικροβιοκτόνων (Pfahler et al., 1981,Khanislamova, 1991). Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από μολυσμένα εδάφη(Scheinbenbogen et al., 1994).



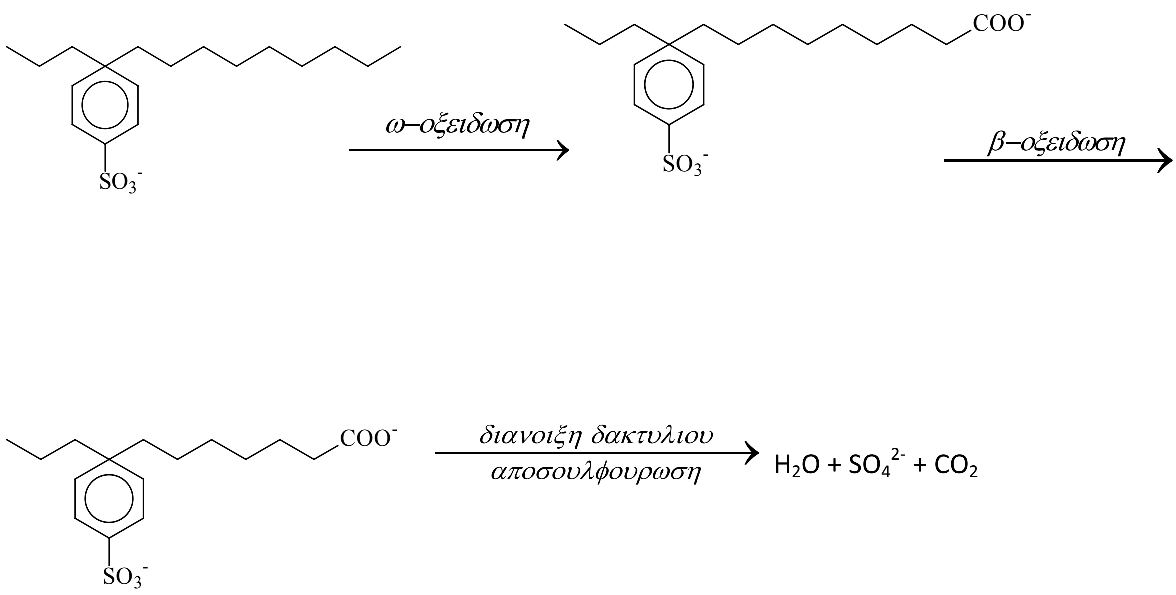
Σχήμα2.9: Πιθανές διαδρομές των LAS στο περιβάλλον.

Η συντριπτική πλειοψηφία των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και στα νοικοκυριά καταλήγουν στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Εκεί, ένα μεγάλο ποσοστό των LAS απομακρύνεται από το υδατικό μέρος των αποβλήτων είτε επειδή προσροφάται στα στερεά είτε επειδή ιζηματοποιείται παρουσία ασβεστίου ή μαγνησίου. Τα ομόλογα με μακρύτερη αλκυλική αλυσίδα παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση να προσροφούνται στα στερεά και μικρότερη διαλυτότητα κατά την σύζευξη τους με ασβέστιο (Prats et al., 1993). Έχει αποδειχθεί ότι κάθε προσθήκη ατόμου άνθρακα στην αλυσίδα, αυξάνει δύο με τρεις φορές τον συντελεστή κατανομής Kd (Painter, 1992).

Η τελική ποσότητα LAS που ανιχνεύεται στην λάσπη εξαρτάται από τον τρόπο που παράγεται και από τη διαδικασία λειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας. O Berna et al. (1991) ανέφεραν ότι η πρωτοβάθμια λάσπη περιέχει το 10-35% των LAS που υπάρχουν αρχικά στην είσοδο των λυμάτων. Η συγκέντρωση του ασβεστίου στο νερό όπως είδαμε μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στο τελικό ποσοστό των LAS που θα προσροφηθεί στην πρωτοβάθμια λάσπη. Έτσι για νερά με μεγάλη σκληρότητα, το ποσοστό φθάνει το 30-35% ενώ σε μαλακά νερά το 10-20%.

2.1.4.1 Η αποδόμηση των LAS

Οι ουσίες αυτές αποδομούνται εύκολα κάτω από αερόβιες συνθήκες, Ο μηχανισμός αποσύνθεσης η αποδόμηση περιλαμβάνει την διάσπαση της αλκυλικής αλυσίδας, της σουλφονικής ομάδας και τελικά του βενζολικού δακτυλίου (Scott et al., 2000).



Σχήμα2.10: *Ο μηχανισμός της βιοαποδόμησης των LAS*

Η διάσπαση της αλκυλικής αλυσίδας αρχίζει με την οξείδωση της τελευταίας μεθυλομάδας (ω-οξείδωση) σε αλκοόλη, αλδεύδη και καρβοξύλιο κατά σειρά. Στη συνέχεια μέσω β-οξείδωσης απομακρύνονται δύο άτομα άνθρακα από την αλκυλική αλυσίδα κάθε φορά. Όπως προείπαμε τα LAS αποδομούνται γρήγορα και σε μεγάλα ποσοστά έως και 97-99% σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ αντίθετα αποδομούνται αργά ή καθόλου σε αναερόβιες συνθήκες. Η οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας στην ακραία μεθυλική ομάδα (ω-οξείδωση) απαιτεί την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Επιπλέον μετά την διάσπαση της αλυσίδας (β-οξείδωση), ακολουθεί οξείδωση του αρωματικού δακτυλίου δίνοντας σουλφονικά δικαρβοξυλικά οξέα και τέλος λαμβάνει χώρα η αποσουλφούρωση των προϊόντων της διάνοιξης του δακτυλίου (τα δύο τελευταία στάδια μπορεί να γίνονται και αντίστροφα). Από τον μηχανισμό της αποδόμησης καταλαβαίνουμε την απαίτηση σε μοριακό οξυγόνο για την ω-οξείδωση της ανθρακικής αλυσίδας και την διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου. Κατά συνέπεια η αποδόμηση σε αναερόβιες συνθήκες μέσω αυτών των μηχανισμών είναι αδύνατη.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση των LAS είναι οι εξής:

- Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Ο ρυθμός της αποδόμησης αυξάνεται με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και τα ομόλογα με μακριές αλυσίδες αποικοδομούνται πλήρως.

- Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Τα ομόλογα με τις μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες έχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά αποδόμησης.

- Την συμπλοκοποίηση με κατιονικές τασενεργές ουσίες. Η συμπλοκοποίηση των LAS με κατιονικές τασενεργές ουσίες οδηγεί στην απορρόφηση των συμπλόκων στα ιζήματα των ποταμών με συνέπεια να μην είναι δυνατή η αποδόμηση τους.

- Ο σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων του Ca^{2+} και του Mg^{2+} (σκληρότητα νερού), με αποτέλεσμα και σε αυτή την περίπτωση να μην είναι εύκολη η αποδόμηση τους.

- Η παρουσία και άλλων οργανικών ενώσεων που μπορεί να δρουν είτε ανταγωνιστικά ή ανασταλτικά στην βιοαποδόμηση είτε και συνεργιτικά.

- Η επίδραση των LAS στο pH κατά την αερόβια αποδόμηση. Κατά την αποδόμηση τους ως γνωστών παράγονται οξέα με συνέπεια να μειώνεται το pH.

Έτσι η ενεργός ιλύς περιέχει μικρή ποσότητα από αυτές (100-500mg kg^{-1} ξηρού βάρους). Αντίθετα η αναερόβια χωνευμένη λάσπη περιέχει ποσότητες LAS περίπου 5000-15000 mg kg^{-1} ξηρού βάρους (Πίνακας 2.2) (Mc Evoy and Giger,1986, Brunner et al, 1988, Rapaport and Eckhoff., 1990, Prats et al., 1997, de Henauet al., 1987, Holt και Bernstein., 1992). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι μπορούν να αποδομηθούν και κάτω από αναερόβιες συνθήκες (Angelidaki et al., 2000), ωστόσο δεν είναι δυνατόν να απομονωθούν οι μικροοργανισμοί που επιτυγχάνουν τη βιοαποδόμησή τους λόγω της υψηλής παρεμποδιστικής δράσης των LAS (Gavala et al., 2002).

Πίνακας 2.2 Συγκεντρώσεις LAS σε αναερόβια χωνευμένη ιλύ.

Χώρα	Συγκέντρωση LAS (mg/kg ξηρού βάρους)	Αναφορά
Γερμανία	1600-11800	de Henau et al. 1986
Ισπανία	5200-16000	Prats et al. 1997
Ελβετία	2900-11900	McEvoy and Giger. 1986
Αγγλία	9300-18800	Holt and Bernstein. 1992
ΗΠΑ	1462-5170	Rapaport and Eckhoff. 1990

Η χρήση της περίσσειας ιλύος που παράγεται στους βιολογικούς καθαρισμούς λυμάτων ως εδαφοβελτιωτικό είναι η κύρια πηγή ρύπανσης του εδάφους με LAS. Τα τελευταία 20 χρόνια έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην τύχη των LAS σε ιλύ που διατίθεται σε εδάφη. Οι Pratz et al, (1993) ανέφεραν ότι η ποσότητα LAS που βρίσκεται σε μίγμα αναερόβιας-αερόβιας λάσπης ανέρχεται στους 16 τόνους ξηρού βάρους ανά ha. Η αρχική συγκέντρωση στο έδαφος αμέσως μετά την εναπόθεση της ήταν 22.4 mg LAS kg^{-1} εδάφους, 6 μήνες μετά η συγκέντρωση έπεσε σε 3.1 mg LAS kg^{-1} εδάφους, ενώ 12 μήνες μετά ήταν 0.7 mg LAS kg^{-1} εδάφους. Σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής των LAS σε αμπελώνα και λαχανόκηπο ήταν 26 και 33 ημέρες αντίστοιχα (Berna et al., 1989). Επίσης μετά από έρευνα των LAS με ραδιενεργό ^{14}C που εισήχθηκαν στο έδαφος μέσω χωνευμένης λάσπης μετρήθηκε χρόνος ημίσειας ζωής μεταξύ 13 και 26 ημερών, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους (Figge and Scoberl, 1989). Λόγω της αποδόμησης και της ρόφησης των LAS στα συστατικά του εδάφους στις περισσότερες περιπτώσεις δεν παρατηρείται μεταφορά τους σε υπόγεια νερά (Thurman et al., 1986, Federle et al.,1990). Οι

Marcomini et al. (1989) παρατήρησαν ότι, μετά από μια αρχική περίοδο αποδόμησης των LAS, η συγκέντρωση τους σταμάτησε να μειώνεται. Τα επίπεδα των LAS έπεσαν γρήγορα από 45 mg/ kg εδάφους που ήταν αρχικά σε 5 mg/ kg,ενώ από εκεί και μετά δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω μεταβολή. Οι συγγραφείς θεώρησαν ότι αυτή η παρατήρηση οφείλεται στην ρόφηση των LAS στα σωματίδια του εδάφους ή /και την σύνδεση τους με το οργανικό υλικό του εδάφους. Αυτό τα καθιστά μη διαθέσιμα στους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την βιοαποδόμηση τους.

Εκτός από την παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων στο έδαφος μέσω της εναποθέσεως της βιολογικής ιλύος, οι ουσίες αυτές σε μικρότερες ποσότητες ανιχνεύονται και στο υδάτινο οικοσύστημα. Σε μετρήσεις από απορροές μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες(Γερμανία, Αγγλία, Ολλανδία, Ισπανία, Ιταλία) βρέθηκαν LAS σε συγκεντρώσεις από 0.01 έως0.14 mg/l (Waters and Feijtel, 1995). Κατά συνέπεια οι ενώσεις αυτές ανιχνεύονται και σε ποτάμια, επιφανειακά και υπόγεια νερά (Abel., 1974, Scchoberl, 1989, Waterset al., 1989, Berna et al., 1991, Malcolm et al., 1995).

2.1.4.2 *Οικοτοξικότητα των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων(LAS).*

Η κύρια δράση των απορρυπαντικών γενικά είναι η διάνοιξη των βιομεμβρανών και η διάσπαση των πρωτεϊνών (Swiser, 1987, Schwunger and Bartnik,1980).Η τοξικότητα των LAS εξαρτάται από τη θέση του βενζολικού δακτυλίου, και συγκεκριμένα σε όσο πιο ακραία θέση βρίσκεται αυτός στην ανθρακική αλυσίδα, τόσο αυξάνει και η τοξική δράση της ουσίας (Prats et al., 1993). Επίσης αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητας εφόσον το επιφανειοδραστικό παραμένει διαλυτό (Schoberl et al., 1988, Painter, 1992, Hennes-Morgan and de Oude, 1993).

Οι Kuhnt και Knief (1991) ανέφεραν άλλες πιθανές επιδράσεις με περισσότερο έμμεσο χαρακτήρα. Συμπέραναν ότι η ρόφηση των επιφανειοδραστικών στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση δεσμευμένων συστατικών με βλαβερό χαρακτήρα. Επίσης, οι παρουσία των ουσιών αυτών στο έδαφος μακροπρόθεσμα, πιθανόν να οδηγεί τα διαλυτά άλατα σε βαθύτερα στρώματα και να επιταχύνει την κατανάλωση κάποιων χημικών ενώσεων. Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει τις τοξικές αλληλεπιδράσεις των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων με μικροβιοκτόνα σε μικροοργανισμούς και φυτά. Έτσι, όταν εναποτεθούν LAS σε έδαφος που περιέχει εντομοκτόνα, αυτό έχει ως συνέπεια τη μεταφορά των εντομοκτόνων στις ρίζες των φυτών και ακολούθως στο βλαστό και τα φύλλα(Lichtenstein et al., 1967). Ακόμα, έχει βρεθεί ότι η παρουσία των επιφανειοδραστικών αυξάνει την ανθεκτικότητα και την τοξικότητα των μικροβιοκτόνων στο έδαφος. Ωστόσο όλες αυτές οι έμμεσες επιδράσεις δεν απαντώνται στις συγκεντρώσεις που βρίσκονται τα LAS στην ιλύ (Haigh 1996).

Οι επιδράσεις των επιφανειοδραστικών στους μικροοργανισμούς μπορεί να οφείλονται είτε στην απλή μείωση της επιφανειακής τάσης των κυττάρων είτε σε ειδικές επιδράσεις. Η μείωση της πολικότητας της κυτταρικής μεμβράνης, λόγω της προσρόφησης σε αυτήν των επιφανειοδραστικών, έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται είτε η ρόφηση βασικών θρεπτικών και οξυγόνου στην μεμβράνη είτε η απομάκρυνση τοξικών μεταβολικών προϊόντων από το εσωτερικό του κυττάρου, καταλήγοντας και στις δύο περιπτώσεις τελικά στο θάνατο των μικροοργανισμών. Ο Forsyth (1964)έδειξε ότι η μυκητοκτόνα δράση των ανιονικών επιφανειοδραστικών πιθανόν να οφείλεται στη διαφυγή αμινοξέων (leakage of aminoacids) .

Λόγω της χρήσης της βιολογικής ιλύος ως εδαφοβελτιωτικού καθώς και των εφαρμογών που βρίσκουν τα επιφανειοδραστικά στην παρασκευή μικροβιοκτόνων, έχει καταβληθεί σχετικά μεγάλη προσπάθεια για να ερευνηθούν τυχόν επιδράσεις τωνLAS σε φυτά. Μελέτες έδειξαν ότι μετά την έκθεση φυτών σε LAS παρατηρείται καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών στις ρίζες και αλλαγές σε διάφορες λειτουργίες του φυτού π.χ στην φωτοσύνθεση (Marschner., 1992). Επίσης σε έδαφος που διαβρέχθηκε με υδατικό διάλυμα γραμμικών αλκυλοσουλφονικών αλάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 g/m^2 παρατηρήθηκε καταστροφή διάφορων φυσιολογικών λειτουργιών των φυτών (Litz et al., 1987). Οι Gilbert και Pettigrew(1984) αναφέρουν τοξικές επιδράσεις των ανιονικών επιφανειοδραστικών στην ανάπτυξη σπόρων τομάτας, μαρουλιού, αρακά κ.α. Τέλος, έρευνα που έγινε από την εταιρεία Monsanto Chemical Company το 1990 για την επίδραση των LAS στην πανίδα του υπεδάφους, έδειξε ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις (1000mg LAS ανά kg εδάφους) παρατηρήθηκε αύξηση της θνησιμότητας των οργανισμών του υπεδάφους.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η δομή των επιφανειοδραστικών έχει ως αποτέλεσμα οι ουσίες αυτές να είναι σημαντικά βλαβερές κατά την έκθεση τους στο περιβάλλον. Η συνεχής αύξηση της παραγόμενης ποσότητας ιλύος καθώς και η τάση από πολλές χώρες να χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο τη βιολογική ιλύ ως λίπασμα σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις οδηγούν στην ανάγκη περαιτέρω μελέτης των τοξικών επιδράσεων των LAS στο περιβάλλον.

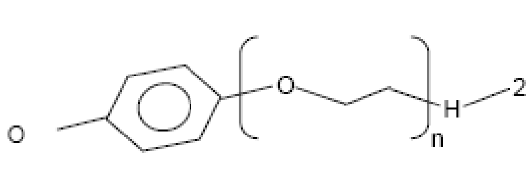
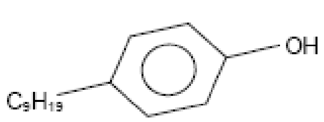
2.1.4.3 *Αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες (APEs).*

Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες (APEs) ανήκουν στην κατηγορία των μη ιονικών επιφανειοδραστικών. Τα APEs χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε απορρυπαντικά, μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών που περιλαμβάνουν την Παρασκευή γεωργικών μικροβιοκτόνων, χαρτοπολτού, υφασμάτων, λιπαντικών, καυσίμων, μετάλλων και πλαστικών (Ying et al., 2002). Από τα μέσα τις δεκαετίας του 90, λόγω της μεγάλης τοξικότητας των μεταβολικών προϊόντων, καταργήθηκε η χρήση των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών για την παρασκευή οικιακών καθαριστικών σε κάποιες χώρες της Βόρειας Ευρώπης και στις ΗΠΑ, ενώ από το 2000 απαγορεύτηκε η χρήση τους και σε βιομηχανικά καθαριστικά. Ωστόσο σήμερα, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυμερών, υφασμάτων, φωσφορικών εστέρων και διάφορων άλλων υλικών ενώ πολλές άλλες χώρες συνεχίζουν τη χρήση τους χωρίς περιορισμούς. Έτσι, το 2003, η συνολική ετήσια παραγωγή των APE παγκοσμίως υπολογιζόταν περίπου στους 390.000 τόνους (Lintelman et al., 2003). Οι αλκυλοφαινόλες εκτός από πρώτες ύλες για την κατασκευή των APEs,χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ρητινών, πολυμερών, αντιοξειδωτικών και φαρμάκων.

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες στην παγκόσμια αγορά αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι αυτές που έχουν 8 ή 9 άνθρακες στην αλκυλική αλυσίδα(αιθοξυλική οκτυλφαινόλη (OPEO) και αιθοξυλική εννεοφαινόλη (NPEO)αντίστοιχα). Τα NPEO καταλαμβάνουν το 80% των συνολικά χρησιμοποιούμενων APEs, 60% των οποίων καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον

(Renner., 1997, Sole etal., 2000). Η διάσπαση των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον οδηγεί στο σχηματισμό μικρότερων και ανθεκτικότερων μορίων όπως είναι η οκτυλφαινόλη (OP) και η εννεοφαινόλη (NP). Στο πίνακα 2.3 παρουσιάζεται η δομή της αιθοξυλικής εννεοφαινόλης (NPEO) και του μεταβολίτη της (NP) και κάποιες σημαντικές ιδιότητες τους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των APEs καθορίζουν την συμπεριφορά των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον. Η διαλυτότητα τους εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που βρίσκονται στο υδροφιλικό τμήμα του μορίου. Οι APEs με λιγότερο από 5 αιθοξυλομάδες συνήθως χαρακτηρίζονται ως πρακτικά αδιάλυτες στο νερό (Ahel and Giger, 1993). Επιπροσθέτως πρέπει να αναφέρουμε ότι οι διαλυτότητες των OPEO είναι σημαντικά μεγαλύτερες (12.6-24.5 mg/l) από αυτές των NPEO (5.43-7.65 mg/l), υποδηλώνοντας τη σημασία του μήκους της υδρόφοβης αλυσίδας στη διαλυτότητα ή μη της ένωσης. Ο λογάριθμος του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (logK_{ow}) για τα APEs είναι της τάξεως του 3.90 με 4.48 και κατά συνέπεια είναι πιθανό οι ουσίες αυτές να ροφούνται στο οργανικό υλικό της λάσπης.

Πίνακας 2.3 Δομή και ιδιότητες της αιθοξυλικής εννεοφαινόλης (NPEO) και της εννεοφαινόλης (NP).

	Μοριακό βάρος	Διαλυτότητα στο νερό (mg/l, θ=20°C)	logK_{ow}
Αιθοξυλική εννεοφαινόλη (NPEO) 	264 (n=1) 308 (n=2) 352 (n=3)	3.02 3.38 5.88	4.17 4.21 4.20
Εννεοφαινόλη (NP) 	220	5.43	4.48

2.1.4.4 *Η παρουσία των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών (APEs) στο περιβάλλον.*

Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες εισέρχονται στο φυσικό περιβάλλον κυρίως μέσο των απορροών των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων αλλά και με απευθείας έκθεση τους σε αυτό, εφόσον χρησιμοποιούνται σε παρασκευές φυτοφαρμάκων. Μελέτες που έχουν γίνει παγκοσμίως απέδειξαν την ύπαρξη APEs στο νερό, στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, σε ιζήματα και στο υπέδαφος.

Παρόλο που οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι σχετικά εύκολα αποδομήσιμες υπό αερόβιες συνθήκες, οι ουσίες αυτές καθώς και μεταβολίτες τους συχνά ανιχνεύονται στις απορροές των βιολογικών καθαρισμών. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NP στις απορροές και στην ιλύ μονάδων βιολογικών καθαρισμών. Οι συγκεντρώσεις των NP και NPEO που παραμένουν μετά το τέλος της βιολογικής επεξεργασίας διαφέρουν από μονάδα σε μονάδα. Για παράδειγμα σε απορροές στο Michigan των ΗΠΑ, βρέθηκαν συγκεντρώσεις NP από 0.017 έως 37 μg/l (Snyder etal., 1999). Αντίθετα στην βορειοανατολική Ισπανία, μετρήθηκαν τιμές NP μεταξύ 6 και 343 μg/l, ενώ στην Ιταλία οι συγκεντρώσεις των NP στις απορροές μονάδων βιολογικής επεξεργασίας κυμαίνονταν από 0.7 έως 4 μg/l και των NPEO από 2 έως 27 μg/l (Di Corcia and Samperi., 1994). Στο Ηνωμένο Βασίλειο τα επίπεδα των NP που βρέθηκαν ήταν 330 μg/l στην απορροή και μεταξύ 100 και 500 mg/kg στην ιλύ, ενώ σε ιζήματα σε ποτάμι δίπλα στον βιολογικό καθαρισμό, βρέθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ 50 και 200 μg/kg (Sole et al., 2000). επίσης, στο Τορόντο του Καναδά, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις από 0.8 έως 30 μg/l στην απορροή και από 137 έως 470mg/kg στην ιλύ (Lee and Peart., 1995). Σε άλλη μελέτη που έγινε συλλέχθηκαν δείγματα ιλύος από 9 πόλεις του Καναδά και βρέθηκαν συγκεντρώσεις NP2EO μεταξύ 4 και 118 mg/kg (Lee et al., 1997). Τέλος, έρευνα σε 40 μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Ιαπωνία έδειξε την παρουσία NPEO στην ιλύ στις 32 από αυτές (Fujita et al., 2000)

Πίνακας 2.4 Συγκεντρώσεις NP στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Περιοχή	Απορροή (μg/l)	Ιλύς (mg/kg ξ.β)	Αναφορά
Ελβετία	5-11	-	Ahel and Giger., 1985
ΗΠΑ	0.17-37	-	Rudel et al., 1998
Ισπανία	-	172-601	Petrovic and Barcelo., 2000
Πορτογαλία	-	234	Petrovic and Barceló., 2000
Καναδάς	0.8-30	137-470	Lee and Peart., 1995
Αγγλία	330	100-500	Sole et al., 2000

Η κατανομή των εννεοφαινολικών ενώσεων στην χωνευμένη ιλύ είναι 95% NP και5% NP1EO+NP2EO, εν μέρει λόγω της υδροφοβικής φύσης των NP, και κατά ένα άλλο μέρος επειδή η αναερόβια χώνευση της ιλύος έχει ως αποτέλεσμα και άλλες αλκυλοφαινολικές ενώσεις να μετατρέπονται σε NP (Warhurst., 1995). Οι Giger et al. (1984) έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των NP στην αναερόβια χωνευμένη ιλύ κυμαίνονται από 0.45 με 2.53 g/kg ξηρού βάρους, ενώ στην αερόβια σταθεροποιημένη ιλύ τα επίπεδα ήταν μικρότερα, από 0.08 έως 0.5 g/kg ξηρού βάρους. Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση των NP στην αστική ιλύ αυξάνει 15 φορές κατά την αναερόβια χώνευση (Giger et al., 1987).

Η ύπαρξη των APEs και των μεταβολιτών τους εκτός από τα αστικά λύματα ανιχνεύεται και σε βιομηχανικά απόβλητα. Μελέτες έδειξαν την παρουσία NP σε απόβλητα επεξεργασίας υφασμάτων και ναυπηγεία (Hale et al., 2000). Ακόμα στον Καναδά, έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις NP της τάξεως των mg/kg σε ιλύ από μονάδα επεξεργασίας ανακυκλωμένου χαρτιού (Hawrelaket al., 1999). Τέλος οι Blackburn et al. (1999) αναφέρουν ποσότητες APEs σε βιομηχανία λιπαντικών στην Αγγλία.

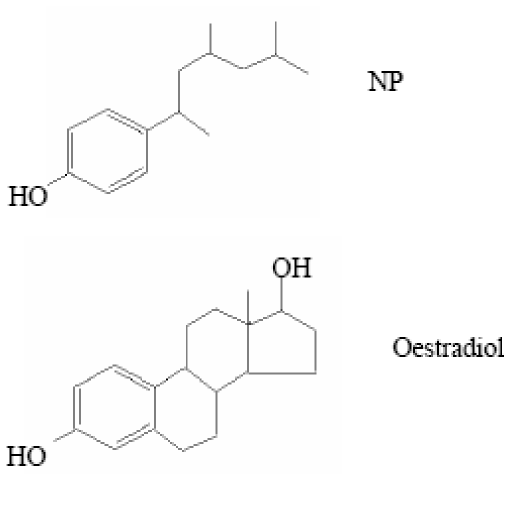
Λόγω της παρουσίας των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών στην απορροή και στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών, είναι επόμενο να συναντάμε τις ουσίες αυτές στο υδάτινο περιβάλλον και στο έδαφος. Μελέτες που έγιναν σε επιφανειακά νερά(ποτάμια, λίμνες και ακτές) παγκοσμίως αναφέρουν συγκεντρώσεις NP έως 644 μg/l,NP1EO έως 20μg/l και NP2EO μέχρι 21μg/l (Bennie et al. 1997, Ding et al. 1999,Tsuda et al. 2000, Tabata et al. 2001, Ahel et al. 2000, Ying et al. 2002). Λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητας τους, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερες. Έτσι, σε ιζήματα ποταμών και ακτών σε Αγγλία, ΗΠΑ, Καναδά και Ιαπωνία, έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις που φθάνουν τα 13.700 μg/ kg για τα NP, 13300 μg/ kg για τα NP1EO και 3.580 μg/ kg για τα NP2EO (Blackburn et al.1999, Naylor et al. 1992, Ferguson et al. 2001, Bennie et al. 1997, Isobe et al. 2001).Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα NPEO και NP που καταλήγει στο περιβάλλον στη Μεγάλη Βρετανία(Warhurst.,1995).Όπως βλέπουμε,14.670 τόνοιNPEO και 5.216 τόνοι NP που αντιστοιχούν στο 83% της συνολικής ποσότητας που χρησιμοποιείται στη Μεγάλη Βρετανία καταλήγουν στο περιβάλλον. Παρόλο που η βιοδιάσπαση των ουσιών μπορεί να συνεχίζεται αργά μετά την εκπομπή τους στο φυσικό περιβάλλον, οι ποσότητες αυτές υποδηλώνουν μια σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος.

Πίνακας 2.5 Τύχη των NPEO, NP στο περιβάλλον της Μεγάλης Βρετανίας (Warhurst, 1995).

Χώρος διάθεσης	Ποσότητα (τόνοι/έτος)	
	NPEO	NP
Ποτάμια	2810	999
Εκβολές ποταμών	1920	683
Θάλασσα	1770	629
Υδάτινο περιβάλλον	**6500**	**2311**
ΧΥΤΑ (landfill)	4680	1664
Έδαφος	3490	1241
Συνολικά σε γη	**8170**	**2905**
Συνολικά στο περιβάλλον	**14670**	**5216**

2.1.4.5*Οικοτοξικότητα των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών*

Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι πολύ τοξικές σε διάφορους υδάτινους μικροοργανισμούς. Πρέπει να σημειωθεί ότι συνήθως τα NP είναι περισσότερο τοξικά από τα NPEO. Έτσι σε μελέτες που έχουν γίνει σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς (σολομούς, οστρακοειδή, μύδια, γαρίδες, βακαλάους και φύκια) έχει αναφερθεί τοξική δράση των NPEO και NP σε επίπεδα συγκεντρώσεων που ξεκινούν από 1.5 mg/l και 0.118 mg/l αντίστοιχα. Η κύρια αιτία της τοξικής δράσης των NPEO και NP οφείλεται στην ικανότητα τους να μιμούνται φυσικές ορμόνες. Για παράδειγμα, η δομή της οιστραδιόλης (Oestradiol) μια ορμόνης που είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη και συντήρηση των θηλυκών χαρακτηριστικών των οργανισμών(Alberts et al., 1983) όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11 μοιάζει πολύ με τη δομή των NP.Γι αυτό το λόγο, οι αλκυλοφαινόλες έχουν χαρακτηριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, και οι επιδράσεις που μπορούν να προκαλέσουν στο περιβάλλον είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Οι Purdom et al., (1994) έδειξαν ότι σε ποτάμι της Αγγλίας που δέχεται απορροές βιολογικών καθαρισμών, οι αρσενικές πέστροφες παρήγαγαν την πρωτεΐνη vitellogenin, σε ποσότητες 570.000 φορές μεγαλύτερες από το φυσιολογικό. Τα επίπεδα αυτά της πρωτεΐνης εμφανίζονται φυσιολογικά σε θηλυκές πέστροφες μόνο λίγο πριν την γέννηση των αυγών τους.



Σχήμα2.11: Σύγκριση της δομής των 4-NP με τη δομή της ορμόνης Oestradiol.

Λόγω της ύπαρξης των NP και σε πόσιμα νερά που στις ΗΠΑ αγγίζουν το 1μg/l υπάρχει έντονος προβληματισμός για οιστρογόνα δράση της εννεοφαινόλης και στον ανθρώπινο οργανισμό. Ήδη μελέτες που έχουν γίνει σχετίζουν καρκινογενέσεις και προβλήματα σεξουαλικής ανικανότητας με την παρουσία των NP (Soto et al., 1991,Ginsburg et al., 1994).

2.2 Ενεργός Άνθρακας (Activated Carbon, AC)

2.2.1 Εισαγωγή

Οι γαιάνθρακες έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών, διαθέτουν υψηλή θερμαντική ικανότητα και είναι εύκολα απολήψιμοι. Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες:

→ Αεριοποίηση
→ Υγροποίηση
→Απανθράκωση

Από τις παραπάνω κατεργασίες προκύπτουν διάφορα προϊόντα:

● Αρωματικό αργό πετρέλαιο
● Κωκ
● Μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα
● Μίγμα αέριων υδρογονανθράκων
● Μπρικέτες

Από αυτό το μεγάλο πεδίο εφαρμογών η εργασία μας επικεντρώνεται στις εξωηλεκτρικές και περιβαλλοντικές χρήσεις του άνθρακα και συγκεκριμένα στην προσρόφηση τασιενεργών ουσιών με ενεργό άνθρακα.

Άλλες εξωηλεκτρικές χρήσεις των προϊόντων κατεργασίας του γαιάνθρακα απαντώνται στους παρακάτω τομείς (βλ. αναλυτικά και πίνακα 2.6)
→ Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και του θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο , σιλλίπασμα)
→ Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
→ Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήμτα, καρβίδια του πυριτίου)
→ Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων

→ Φαρμακοβιομηχανία

→ Προσρόφηση τοξικών αερίων

→ Βιολογικοί καθαρισμοί

→ Πολφοί γεωτρήσεων

→ Εδαφοβελτιωτικά

Πίνακας 2.6 Παραδείγματα χρήσης ενεργού άνθρακα

Βιομηχανία	**Περιγραφή**	**Τυπική χρήση**
Ανάκτηση διαλύτη	Ανάκτηση οργανικών διαλυτών για τη βελτιστοποίηση της οικονομικότητας της διεργασίας και τον έλεγχο των εκπεμπόμενων ατμών	φαρμακευτική(χλωριούχο μεθύλιο), τυπογραφία, μαγνητικές ταινίες (ΜΕΚ)
Διοξείδιο του άνθρακα	Απομάκρυνση του CO2 από τις διεργασίες	Προσρόφηση αλκοολών, αμινών και θειοαλκοολών (mercaptans)
Βιομηχανία αναπνευστικών συσκευών	Προσρόφηση οργανικών ατμών	CEN 141 standarts-Type A
Διάθεση αποβλήτων	Διάθεση οικιακών, χημικών και κλινικών αποβλήτων με αποτέφρωση σε υψηλές θερμοκρασίες	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και διοξινών από τους καπνούς
Τσιγάρα	Ενσωμάτωση είτε ως σκόνη είτε ως κόκκος στο φίλτρο του τσιγάρου	Εξαγωγή μερικών επικίνδυνων συστατικών του καπνού των τσιγάρων

Κλιματισμός	Θέρμανση, αερισμός και κλιματισμός	Αεροδρόμια(οσμές καμένων καυσίμων), γραφεία ντουλάπια- θήκες αρωμάτων
Σύνθετες ίνες	Εμποτισμός του ενεργού άνθρακα με μορφή σκόνης σε αφρούς/ ίνες	Μάσκες προσώπου και αναπνευστήρες, αποσμητικά
Αποσμητικά ψυγείων	Μονάδες φίλτρων	Απομάκρυνση γενικά των οσμών των τροφίμων
Επεξεργασία πόσιμου νερού	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) εγκατεστημένος σε ταχεία φίλτρα βαρύτητας	Αφαίρεση διαλυμένων οργανικών ρύπων, έλεγχος των προβλημάτων γεύσης και οσμής
Αναψυκτικά χωρίς αλκοόλ	Επεξεργασία πόσιμου νερού, χλωρίωση	Απομάκρυνση χλωρίου και προσρόφηση διαλυμένων οργανικών ρυπαντών
Ζυθοποιία	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριαλογονομεθανίων(THM) και φαινολών
Ημιαγωγοί	Υπερ-καθαρισμός νερού	Μείωση συνολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon)
Ανάκτηση χρυσού	Λειτουργία του άνθρακα σε διήθηση, του άνθρακα σε πολτό και των κυκλωμάτων συσσώρευσης προς διήθηση	Ανάκτηση χρυσού από τα υπολείμματα της εκμετάλλευσης με διάλυση σε κυανιούχο νάτριο
Πετροχημικά	Ανακύκλωση	Απομάκρυνση της

	συμπυκνώματος	ρύπανσης από έλαια και υδρογονάνθρακες
Υπόγεια νερά	Βιομηχανική ρύπανση των αποταμιευτών υπογείων νερών	Μείωση των ολικών οργανικών αλογόνων και των προσροφούμενων οργανικών αλογόνων, συμπεριλαμβανομένου του χλωροφορμίου και τετραχλωροαιθελενίου
Υγρά βιομηχανικά απόβλητα	Επεξεργασία εκροής για να είναι σύμφωνη με τη περιβαλλοντική νομοθεσία	Μείωση των ολικών οργανικών, των αλογόνων, της βιολογικής ζήτησης σε οξυγόνο (BOD) και της χημικής ζήτησης σε οξυγόνο(COD)

Οι ενεργοί άνθρακες, είναι υλικά ανεπτυγμένου πορώδους και μεγάλης ειδικής επιφανείας τα οποία μπορούν να παραχθούν από πηγές πλούσιες σε άνθρακα, όπως ξύλο, κάρβουνο, φλοιούς δένδρων, γεωργικά παραπροϊόντα, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων καθώς και διάφορα κλάσματα πετρελαίου. Χαρακτηρίζονται δε, από προσροφητικές ικανότητες οι οποίες και τους προσδίδουν την εφαρμοσιμότητά τους στις προαναφερθείσες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι προσροφητικές ικανότητες του εκάστοτε ενεργού άνθρακα καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της **ειδικής επιφανείας** όπως ενεργή επιφάνεια ανά γραμμάριο, διάμετρος πόρων, όγκος μεσοπόρων και όγκος μικροπόρων, καθώς και από τη σχέση προσροφήματος-προσροφητή.Για παράδειγμα, άνθρακες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση αερίων και πτητικών, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από διάμετρο πόρων μικρότερη των16-20 Å, (Å =10-10m) ενώ άνθρακες με σημαντικές ικανότητες στην προσρόφηση χημικών ή χρωστικών ουσιών, κατέχουν διάμετρο πόρων 20-500 Å .Η παρασκευή ενεργού άνθρακα, γίνεται είτε θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων, (CO_2 ή ατμός) ή με την παρουσία καταλυτικών μέσων .

Η πρώτη μέθοδος αποκαλείται και φυσική ενεργοποίηση και είναι η πιο ευρέως εφαρμόσιμη, ενώ η δεύτερη ονομάζεται χημική ενεργοποίηση. Κατά την παραγωγή του ενεργού άνθρακα με την μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης διακρίνονται δύο στάδια:

1)Στάδιο εξανθράκωσης (Carbonization, Pyrolysis)

Στο στάδιο αυτό, η ανθρακούχος ουσία θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως900°C) απουσία O_2(περιβάλλον αζώτου).Το πτητικό οργανικό κλάσμα εξαερούται και παραμένει το εξανθράκωμα (char) το οποίο δεν παρουσιάζει πορώδη δομή.

2)Στάδιο της ενεργοποίησης (Activation, Gasification)

Στο στάδιο αυτό, το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως900°C), από ήπια οξειδωτικά όπως το CO_2 ή ο ατμός (συνηθέστερο σε βιομηχανική παραγωγή ενεργού άνθρακα).Κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται η πορώδης δομή η οποία και προσδίδει στο τελικό υλικό τις εκάστοτε προσροφητικές ικανότητές του.

Στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, το στάδιο της εξανθράκωσης και το στάδιο της ενεργοποίησης μπορούν να γίνουν σε ένα βήμα. Οι ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα, εξαρτώνται από το αρχικό υλικό καθώς και από τις συνθήκες ενεργοποίησης .

Η σημαντικότερη διάκριση σε ενεργούς άνθρακες γίνεται με βάση το μέγεθος των κόκκων. Ενεργοί άνθρακες με μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm, χαρακτηρίζονται ως κοκκώδεις (granular), ενώ εκείνοι με μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0,2 mm χαρακτηρίζονται ως κονιορτοποιημένοι (powdered).Το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα, συνδέεται με το σχεδιασμό και την λειτουργία των συσκευών προσρόφησης.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες μερικών από τους ενεργούς άνθρακες του εμπορίου, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.7** που ακολουθεί:

Πίνακας2.7: Ιδιότητες εμπορικών ενεργών ανθράκων

Κοκκώδεις εμπορικοί ενεργοί άνθρακες				
	Calgon filtrasorb 300	ICI HYDROCARCO 3000	AMOCO GX-31	WITCO 517
Αρχικό υλικό	Βιταμινούχος άνθρακας	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Κωκ πετρελαίου
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	950-1050	600-700	2200-2600	1050-1250
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	-	28-33	-	-
Υγρασία (%)	2	9	-	-
Ανόργανη τέφρα (%)	-	12-18	2	1
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,8-0,9	1,5	-	1,34
Πυκνότητα (g/cm^3)	1,3-1,4	1,3-1,4	-	-
Κονιορτοποιημένοι εμπορικοί ενεργοί άνθρακες				
	AMOCO GX-31	ICI HYDROCARCO C	WESTV ACO AQUA NUCHAR	
Αρχικό υλικό	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Χαρτοπολτός	
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	500	2800-2600	600	
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	30	22,3	22,2	
Υγρασία (%)	5	-	5	
Ανόργανη τέφρα (%)	30	2	6,5	
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,03	-	-	
Πυκνότητα (g/cm^3)	1,35	-	-	

2.2.2 Πορώδες

Ο όρος «πορώδες», χρησιμοποιείται στην γεωλογία, στην υδρογεωλογία καθώς και στην εδαφομηχανική, για να περιγράψει πόσος είναι ο όγκος που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά σε ένα σύνολο εδαφικού όγκου ή εδαφικού υλικού. Το πορώδες είναι ίσο με τον λόγο του όγκου των διακένων που υπάρχουν σε ένα υλικό, προς τον συνολικό όγκο του υλικού.

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_{tot}}$$

Σχέση 2.1

Όπου

ε= το πορώδες,

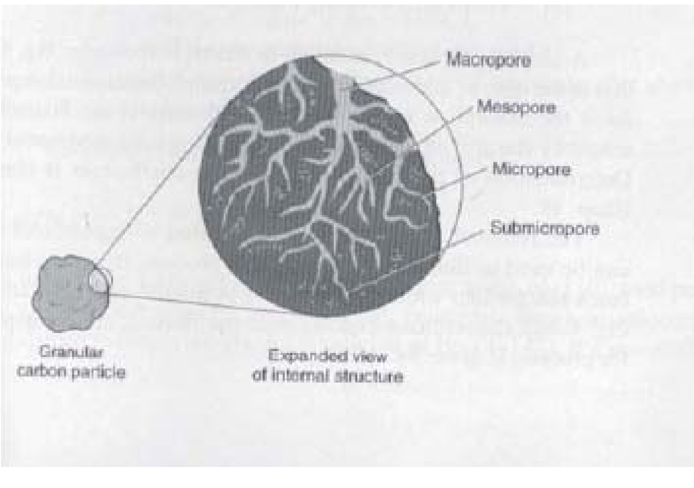
Vp= ο όγκος των διακένων που υπάρχει μέσα σε ένα υλικό,

Vtot=ο συνολικός όγκος του υλικού.

Τύποι πορώδους

Για την περιγραφή των ιδιοτήτων κάθε υλικού, διάφοροι τύποι πορώδους έχουν οριστεί. Έτσι το *Μακροπορώδες,* αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 50 nm.Το *Μεσοπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 50 nm.Το *Μικροπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μικρότερη από 2 nm.

Η προσρόφηση που γίνεται σε πολλαπλά στρώματα λαμβάνει χώρα στους μεσόπορους μέσο μια διαδικασίας τριχοειδούς συμπύκνωσης μορίων προσρφήματος σε αυτούς. Το μέγεθος των μικροπόρων είναι κάτω από τα 2nm και αυτοί έχουν την κύρια συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια. Η συμβολή των μικροπόρων στην προσροφητική ικανότητα εξακριβώνεται με την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης όπου μετράμε στην ουσία την ποσότητα των μικροπόρων που γεμίζουν από την ουσία που προσροφάτε.



Εικόνα2.1 Οι θέσεις προσρόφησης που δημιουργούνται από τους μακρόπορους, μεσόπορους, μικρόπορους και υπομικρόπορους σε ένα ενεργοποιημένο άνθρακα, [Metculf & Eddy, Ch. 4, 2003]

Μέτρηση πορώδους

Διάφοροι τρόποι υπάρχουν για την μέτρηση του πορώδους, όπως η μέθοδος κορεσμού με νερό(**Water Saturation Method)**, η μέθοδος εξάτμισης του νερού (**Water Evaporation Method),** η μέθοδος εισαγωγής ηλίου- υδραργύρου **(Mercury**

Intrusion Porosimetry), καθώς και η μέθοδος απορρόφησης αερίου αζώτου(**Nitrogen Gas Adsorption)**.

2.2.3 Κατηγοριοποίηση Ενεργοποιημένων Ανθράκων

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες χωρίζονται γενικά σε δύο κατηγορίες. Στους ενεργοποιημένους άνθρακες σε σκόνη και στους ενεργοποιημένους άνθρακες σε κοκκώδη μορφή.

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε μορφή σκόνης έχουν μέση διάμετρο σωματιδίων 15-25 μm. Αυτά τα μικρά σωματίδια παρέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, γεγονός που καταλήγει σε πολύ υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης αλλά χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης. Οι κύριες εφαρμογές αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν προσρόφηση σε διαλύματα, προσρόφηση σε διαδικασίες αποχρωματισμού και στην ιατρική.

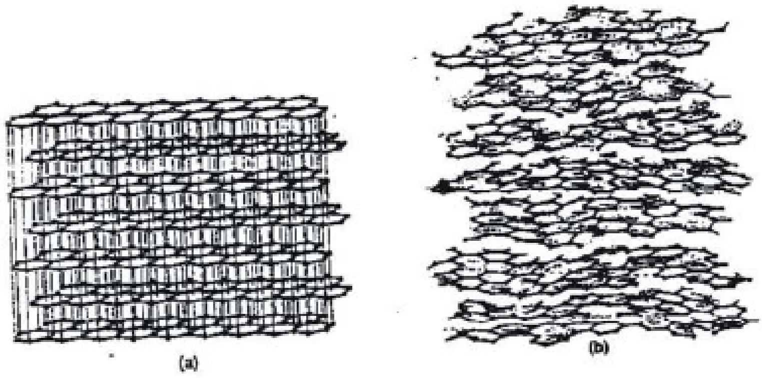
Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε κοκκώδη μορφή έχουν μέση διάμετρο σωματιδίων 4-10 mm. Οι κοκκώδεις άνθρακες παρέχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από εκείνη της πρώτης κατηγορίας, αλλά υψηλότερους ρυθμούς διάχυσης. Για το λόγο αυτό οι κύριες εφαρμογές τους είναι οι διαδικασίες προσρόφησης σε υγρά ή αέρια.

2.2.4 Ειδική επιφάνεια υλικού

Η ειδική επιφάνεια είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητή. Γενικά ένας προσροφητής με μεγάλη ειδική επιφάνεια αντιπροσωπεύει και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με ένα δεύτερο με μικρότερη ειδική επιφάνεια. Παρόλα αυτά η ερμηνεία της προσροφητικής ικανότητας με όρο αποκλειστικά την ειδική επιφάνεια, όπως θα φανεί παρακάτω, δεν είναι επαρκής.

2.2.5 Η Δομή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα

Η δομή του ενεργοποιημένου άνθρακα αποτελείται από στοιχειώδεις μικροκρυστάλλους που μοιάζουν με αυτούς του γραφίτη και που περιέχουν εξαγωνικούς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με τον γραφίτη αυτοί οι μικροκρύσταλλοι είναι δεμένοι μεταξύ τους με τυχαίους προσανατολισμούς. Η δομή του γραφίτη φαίνεται στην **εικόνα 2.2**, το οποίο δείχνει ότι ο γραφίτης αποτελείται από άπειρα τέτοια στρώματα. Τα άτομα του άνθρακα σε αυτόν είναι τοποθετημένα σε πλέγμα εξαγώνου.



Εικόνα 2.2Σχηματικό διάγραμμα για(α) τρισδιάστατη δομή γραφίτη.(β) δομή ενεργοποιημένου άνθρακα με τυχαίο προσανατολισμό. Πηγή :[Lee Wonhee, 1996]

Ο προσανατολισμός των δακτυλίων είναι το πρώτο σημείο διαφοράς μεταξύ του γραφίτη και του ενεργοποιημένου άνθρακα. Το δεύτερο έχει να κάνει με τα άτομα του εξαγωνικού δακτυλίου. Έτσι ενώ στο γραφίτη έχουμε μόνο άτομα άνθρακα στο ενεργοποιημένο άνθρακα έχουμε και κάποια «ξένα άτομα». Αυτά μπορεί να είναι άτομα οξυγόνου(O), θείου(S), υδρογόνου(H) και άλλα τα οποία «δένονται» στο δακτύλιο και δημιουργούν ένα σύστημα ετεροκυκλικών δακτυλίων ή αλλιώς **Οργανικών Δομικών Πετρογραφικών Συστατικών** (fuctional groups ή macerals). Επίσης περιέχονται εσωτερικά κενά ή ακαθαρσίες.

Η δομή και το μέγεθος των μικροκρυστάλλων εξαρτάται από την θερμοκρασία ανθρακοποίησης αλλά και από την πρώτη ύλη. Γενικά οι μικρόποροι στους ενεργοποιημένους άνθρακες δημιουργούνται από τη διαδικασία ενεργοποίησης και την καύση των μικροκρυστάλλων. Οι επιφάνειες αυτές των μικροκρυστάλλων συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην ειδική επιφάνεια και επομένως επηρεάζουν αποφασιστικά τις προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα.

2.2.6 Χημεία Επιφανειών

Το φαινόμενο της προσρόφησης σχετίζεται αφενός με τις φυσικές αφετέρου με τις χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Στις φυσικές ιδιότητες περιλαμβάνονται η ειδική επιφάνεια και η κατανομή των πόρων. Οι χημικές ιδιότητες ή η χημική δομή σχετίζονται με τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (fuctional groups ή macerals) και επηρεάζουν εξίσου την προσροφητική ικανότητα. Αυτό γίνεται διότι οι άκρες των ανθρακικών μικροκρυστάλλων περιέχουν μια ποικιλία οργανικών συστατικών. Τα οργανικά συστατικά συνδέονται με περιοχές στην επιφάνεια του άνθρακα οι οποίες σημαίνουν και συγκεκριμένες περιοχές προσρόφησης και έτσι επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά του άνθρακα.

Τα πιο σημαντικά οργανικά δομικά πετρογραφικά συστατικά στους ενεργοποιημένους άνθρακες είναι αυτά που περιέχουν οξυγόνο. Το ποσοστό του οξυγόνου καθορίζεται από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Πιο συγκεκριμένα το οξυγόνο που χρησιμοποιείται ως παράγοντας ενεργοποίησης του αρχικού άνθρακα, αποτελεί την κύρια πηγή για το σχηματισμό οργανικού συστατικού με οξυγόνο. Γενικά όξινα επιφανειακά οξείδια παράγονται όταν ο άνθρακας ενεργοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-400 ^{0}C). Από την άλλη μεριά άνθρακες που ενεργοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000 ^{0}C) παράγουν βασικά επιφανειακά οξείδια.

Τα οργανικά δομικά πετρογραφικά συστατικά που περιέχουν οξυγόνο χωρίζονται σε αυτά που περιέχουν καρβοξυλικές ρίζες και σε αυτά με ρίζες φαινόλης. Τα καρβοξύλια δίνουν ένα πολικό χαρακτήρα στην επιφάνεια του άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη προσρόφηση μορίων νερού.

Τα οργανικά δομικά πετρογραφικά συστατικά ανιχνεύονται με διάφορες μεθόδους όπως η φασματοσκοπία με υπέρυθρες, η φασματοσκοπία με ακτίνες Χ φωτοηλεκτρονίων. Αυτές οι μέθοδοι έχουν δείξει ότι ο τύπος των ανθρακικών-οξυγονούχων Δομικών Συστατικών της επιφάνειας του άνθρακα είναι σημαντικός παράγοντας του χαρακτήρα της επιφάνειας του ανθρακικού υλικού και της προσροφητικής του ικανότητας.

2.2.7 Παραγωγή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες γενικά παράγονται από μια διαδικασία τεσσάρων βημάτων: την προετοιμασία της πρώτης ύλης, την κονιορτοποίηση της, την ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Η πρώτη ύλη μπορεί να είναι πλήθος ανθρακογενών υλικών, όπως κελύφη καρύδας, πετρελαϊκό κοκ, πριονίδι, ξύλο, κάρβουνο, λιγνίτης και τέφρα. Συνθετικά πολυμερή όπως τα πολυβινυλιδενοχλωρίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες. Το μικρό κόστος των λιγνιτών και του κάρβουνου τους δίνει σχετικό πλεονέκτημα στην επιλογή τους σαν πρώτη ύλη, παρόλα αυτά σύγχρονές τάσεις προκρίνουν και τη χρήση προϊόντων που έχουν χρησιμοποιηθεί και θεωρούνται απόβλητα.

Η προετοιμασία της πρώτης ύλης και η κονιορτοποίηση περιλαμβάνουν την ξήρανση και το σπάσιμο του υλικού στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα. Η ανθρακοποίηση περιλαμβάνει την επεξεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την οποία γίνεται καύση ή αποδόμηση των μη-ανθρακικών προσμείξεων. Η ενεργοποίηση περιλαμβάνει τη διαδικασία δια της οποίας ο ενεργοποιημένος άνθρακας παράγεται σαν τελικό προϊόν και είναι έτοιμος να προσροφήσει φυσικά ή χημικά τις επιθυμητές ουσίες από την υγρή ή την αέρια φάση. Επομένως η διαδικασία ενεργοποίησης επηρεάζει τόσο τις χημικές όσο και τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

2.2.8 Ανθρακοποίηση

Ανθρακοποίηση είναι η θερμική αποσύνθεση του ανθρακογενούς υλικού, η οποία συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες όχι κάτω των 800 ^{0}C, απουσία αέρα και χωρίς την προσθήκη κάποιου χημικού παράγοντα. Το προϊόν της διαδικασίας είναι ένα υλικό με ειδική επιφάνεια μικρότερη από 10 m^2/g.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανθρακοποίησης οι περισσότερες μη-ανθρακούχες προσμείξεις όπως H, O, ίχνη S, N, αποβάλλονται σε μορφή αερίων λόγω της πυρολυτικής αποσύνθεσης του ανθρακογενούς υλικού. Τα άτομα άνθρακα που ελευθερώνονται ομαδοποιούνται σε εξαγωνικούς μικροκρυστάλλους. Η διάταξη αυτών των κρυστάλλων γίνεται με ακανόνιστους σχηματισμούς και τα κενά μεταξύ αυτών των κρυστάλλων γεμίζουν μερικώς από άμορφους άνθρακες. Το τελικό προϊόν έχει ατελή αναπτυχθείσα δομή πόρων, η οποία του προσδίδει μικρή προσροφητική ικανότητα. Η περαιτέρω ανάπτυξη των μικροπόρων επιτυγχάνεται με τη διαδικασία ενεργοποίησης.

2.2.9 Ενεργοποίηση

Η ενεργοποίηση του προϊόντος, ως συνέχεια της ανθρακοποίησης, συμβάλει στην αύξηση του όγκου και της διαμέτρου των πόρων και προκαλεί ανάπτυξη της μικροπορώδους δομής με την εξάλειψη του ατελούς άνθρακα με την δράση στα διάκενα του παράγοντα ενεργοποίησης. Στα πρώτα στάδια της ενεργοποίησης και όταν έχει ολοκληρωθεί το 10% της διαδικασίας ο ατελής άνθρακας είναι ο πρώτος που καίγεται. Τότε είναι που οι κλειστοί, φραγμένοι πόροι ανάμεσα στους μικροκρυστάλλους είναι ελεύθεροι. Στα τελικά στάδια της ενεργοποίησης, καίγονται οι στοιχειώδεις άνθρακες του δακτυλίου του κρυστάλλου με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται η μικροπορώδης δομή του άνθρακα.

Η διαδικασία ενεργοποίησης χωρίζεται γενικά σε δύο κατηγορίες: στη χημική και στη φυσική ενεργοποίηση. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει τη θερμική αποσύνθεση του αρχικού υλικού με την προσθήκη ενός χημικού παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει την πυρόλυση. Γενικά στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, η ανθρακοποίηση και η ενεργοποίηση μπορούν να γίνουν σε ένα μόνο βήμα. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την αντίδραση του υλικού με αέριο οξειδωτικό παράγοντα. Για το λόγο αυτό, επειδή όπως είπαμε η ανθρακοποίηση γίνεται απουσία αέρα, η φυσική ενεργοποίηση γίνεται σε δύο βήματα.

2.2.10 Χημική Ενεργοποίηση

Η πρώτη ύλη εμποτίζεται με τον παράγοντα ενεργοποίησης με την ανάμειξη του με διάλυμα από αυτόν ή με ρεύμα αερίου του. Το εμποτισμένο υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία που ανεβαίνει μεταξύ των 400-800 ^{0}C, απουσία αέρα και ακολουθεί διαδικασία πυρολυτικής αποσύνθεσης. Ο ρόλος του παράγοντα ενεργοποίησης συνίσταται στην αφυδάτωση του υλικού, η οποία βοηθά στην καύση της δομής των ανθράκων και επομένως στην ανάπτυξη της μικροπορώδους δομής, που είναι και η επιθυμητή.

Η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία της καύσης και ο βαθμός εμποτισμού με τον παράγοντα ενεργοποίησης είναι οι δύο παράγοντες που καθορίζουν τις τελικές προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η βέλτιστη θερμοκρασία της διαδικασίας πρέπει να καθοριστεί πειραματικά για να αποκτήσουμε τις ιδιότητες που έχουν αξία χρήσης. Επίσης θεωρείται ότι ο συνολικός όγκος πόρων του προϊόντος αυξάνει με την αύξηση του βαθμού εμποτισμού. Πέρα όμως από ένα σημείο και μετά η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εμποτισμού αυξάνει τόσο τη διάμετρο των πόρων που μειώνεται το μικροπορώδες. Επομένως είναι απαραίτητο να καθοριστεί το βέλτιστο της θερμοκρασίας της καύσης και του βαθμού εμποτισμού.

2.2.11 Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα στους 800-1100 ^{0}C,παρουσία ασθενούς οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εφαρμόζεται στο προϊόν της ανθρακοποίησης. Οι παράγοντες ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι ο ατμός, το CO_2, το οξυγόνο και συνδυασμοί αυτών.

Κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης καίγεται ο άνθρακας και ανοίγουν οι φραγμένοι πόροι. Τότε η επιφάνεια των μικροκρυσταλλιτών εκτίθεται στον παράγοντα ενεργοποίησης, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία «θέσεων προσρόφησης» καθώς και αύξηση της διαμέτρου των πόρων. Ακόμα είναι δυνατόν να καεί ο χώρος μεταξύ γειτονικών πόρων και να έχουμε παραπάνω αύξηση της διαμέτρου πόρων. Ο βαθμός της ενεργοποίησης μετράται με όρους διάρκειας καύσης. Ενεργοποιημένοι άνθρακες με αυξημένο μικροπορώδες αποκτούνται με καύση λιγότερη από 50% της διάρκειας της. Οι αντίστοιχοι με αυξημένο μακροπορώδες αποκτούνται όταν η καύση ολοκληρωθεί κατά 75%. Τα οξείδια και τα καρβοξύλια τα οποία χημειοροφούνται στην άκρη των μικροκρυστάλλων κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, συμβάλουν στη δημιουργία μιας χημικής ετερογένειας η οποία επηρεάζει στην προσρόφηση ορισμένων προσροφημάτων.

Συνοψίζοντας τα χαρακτηριστικά των ενεργοποιημένων ανθράκων ποικίλουν και εξαρτώνται από το πρωτογενές υλικό, τη θερμοκρασία ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης, τον τύπο του παράγοντα ενεργοποίησης που επιλέγουμε και καθώς και από το χρόνο ενεργοποίησης.

2.2.12 Εμπορικές εφαρμογές AC

Οι κύριες εμπορικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ενεργοί άνθρακες είναι οι ακόλουθες:

1. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση ή τη μείωση των αερίων ρύπων από τα αέρια εξάτμισης των βιομηχανικών πηγών όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, οι κλίβανοι και τα χυτήρια. Μερικοί από αυτούς τους ρύπους είναι οξείδια και διοξείδια του θείου και του αζώτου.
2. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC=volatile organic compounds) και του όζοντος από τον αέρα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τον υδράργυρο από το αέριο σωληνώσεων αποτεφρωτήρων και διοξινών του υδρόθειου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

3. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν το χλώριο και τις οργανικές χημικές ουσίες (όπως οι φαινόλες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, THM, τα φυτοφάρμακα και οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες) που προκαλούν την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή στο νερό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τα βαριά μέταλλα και τους μολυσματικούς παράγοντες από το νερό.

4. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξάγουν μερικά επιβλαβή στοιχεία του καπνού του τσιγάρων από την ενσωμάτωση τους στις άκρες των φίλτρων του τσιγάρου. Χρησιμοποιούνται επίσης στα ψυγεία για αν αφαιρέσουν τις μυρωδιές των τροφίμων και στις βιομηχανικές αναπνευστικές συσκευές για να αφαιρέσουν τους οργανικούς ατμούς.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια αύξηση των απαιτήσεων της παγκόσμιας αγοράς σε ενεργό άνθρακα για τη χρήση του στην αφαίρεση ρύπων τόσο σε υγρά όσο και σε αέρια ρεύματα. Η παγκόσμια κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί κατά 4% και από 750.000 τόνους που ήταν το 2002 να φτάσει τις 840.000 το 2005(στοιχεία του 2002).Η σημερινή δυνατότητα παραγωγής 800.000 τόνων το χρόνο, αναμένεται να επεκταθεί κατά 30.000 τόνους το χρόνο, προκειμένου να καλύψει αυτή την αυξητική τάση ζήτησης[Roskill, economics of activated carbon]. Ο παγκόσμιος όγκος παραγωγής συνεχίζει σήμερα να υπερβαίνει τη ζήτηση και αυτό έχει γίνει παρ’ όλη την πίεση που ασκείται τα τελευταία δέκα χρόνια για μείωση της τιμής του. Παράλληλα ο τόπος της παραγωγής ενεργού άνθρακα μετατοπίζεται από τις δυτικές βιομηχανοποιημένες χώρες στην Κίνα και στις χώρες της Νότιο-ανατολικής Ασίας όπου η πρώτη ύλη, η ενέργεια και το εργατικό κόστος είναι μικρότερα.

Εικόνα2.3 ενεργοποιημένος άνθρακας σε κοκκώδη μορφή

Η παραγωγή ενεργού άνθρακα από νέες μονάδες που ήρθαν στο προσκήνιο μεταξύ 1998 και ξεπέρασε τις 40.000 τόνους το χρόνο και εντοπίζεται σε ποσοστό πάνω του ενός τρίτου στην Κίνα και κατά άλλο ένα τρίτο σε χώρες της Νότιο-ανατολικής Ασίας. Σε αντίθεση οι Η.Π.Α και η Αυστραλία μείωσαν την παραγωγή τους κατά την ίδια περίοδο. Η δυνατότητα αναγέννησης ενεργού άνθρακα από κατάλληλες μονάδες υπολογίζεται παγκοσμίως σε πάνω από 100.000 τόνους το χρόνο. Παρόλα αυτά ο ρυθμός αύξησης της δυνατότητας αναγέννησης του ενεργού άνθρακα μπορεί να μειωθεί κατά τα μέσα της δεκαετίας διότι κάποιες αγορές αντιμετωπίζουν υπερπροσφορά μετά και τις επεκτάσεις των τελευταίων ετών. Επιπρόσθετα λόγω της εισροής φθηνού εισαγόμενου προϊόντος από την Κίνα ασκείται πίεση στην αγορά της αναγέννησης του άνθρακα.

Εικόνα2.4ενεργοποιημένος άνθρακας σε μορφή ίνας

2.2.13 Ιστορική Αναδρομή των ανθράκων ως προσροφητικών μέσων

Η ιστορία των προσροφητών από άνθρακα ξεκινά από το 1600 π.χ. Οι Αιγύπτιοι τους χρησιμοποιούσαν σαν καθαριστικό μέσο και οι αρχαίοι Ινδοί καθάριζαν το νερό με φίλτρα ξυλάνθρακα. Η μεγάλη όμως βιομηχανική παραγωγή των ενεργοποιημένων ανθράκων σαν προσροφητικά μέσα εγκαινιάζεται το 1901 όπου και χρησιμοποιούνται στην διαδικασία ραφιναρίσματος της ζάχαρης. Παραπάνω εντατική βιομηχανική παραγωγή ενεργοποιημένων ανθράκων γίνεται κατά τον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο όπου και εφαρμόζεται στην παρασκευή αναπνευστικών συσκευών ενάντια σε χημικά αέρια. Από τότε μέχρι σήμερα έχουν γίνει εκτενείς έρευνες για τη βελτίωση της ποιότητας των ενεργοποιημένων ανθράκων και για τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων εφαρμογών.

2.3 Προσρόφηση(Adsorption)

2.3.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία συσσώρευσης και διαχωρισμού ουσιών που είναι σε διάλυση πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Πρόκειται για ένα φαινόμενο, μια διαδικασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία μια ουσία που είναι στην υγρή μεταφέρεται σε στερεή φάση. Το προσρόφημα είναι η ουσία που αφαιρείται από την υγρή φάση και πηγαίνει στη διεπειφάνεια. Ο προσροφητής που μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση αποτελεί την επιφάνεια πάνω στην οποία συσσωρεύεται το προσρόφημα.

Η προσρόφηση είναι συνήθως φαινόμενο εκλεκτικό, κάτι που σημαίνει πως οι στερεές επιφάνειες δείχνουν προτίμηση στην προσρόφηση κάποιων ουσιών(μοριακής ,ατομικής ή ιοντικής φύσης) σε σχέση με κάποιες άλλες. Οφείλεται δε, σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού με τις δομικές μονάδες της στερεής επιφάνειας .Το γεγονός αυτό, δίνει μια ιδιαίτερη δυναμική στο εν λόγω φαινόμενο για διάφορες εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής των διεργασιών διαχωρισμού, στην ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης (π.χ. χρωματογραφία), και στην κατάλυση.

Όσον αφορά στις διάφορες διεργασίες διαχωρισμού, ένα παράδειγμα που βρίσκει εφαρμογή σε παρόμοιες καταστάσεις, είναι η εκλεκτική προσρόφηση κάποιων από τα συστατικά του μίγματος, με αποτέλεσμα να επέλθει διαχωρισμός του μίγματος(τεχνική φυσικού διαχωρισμού μέσο ρόφησης).Ένα μίγμα αερίων με διαφορετική τάση ρόφησης των συστατικών του από ένα στερεό προσροφητή, αποτελεί την βάση της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας. Κατά την κατάλυση τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα μιας καταλυτικής αντίδρασης, ροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης και τελικά στην αύξηση του ρυθμού της. Είναι ευνόητο, πως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού υλικού(προσροφητή), τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ποσότητα της ροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

Διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση (physical adsorption) και χημική προσρόφηση (chemical adsorption), ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.
Στη φυσική προσρόφηση, τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals.Στη χημική προσρόφηση, οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέση με δυνάμεις χημικού δεσμού, υφίστανται δηλαδή συνεισφορά ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.
Το φαινόμενο της προσρόφησης (χημικής ή φυσικής), συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία) που ονομάζεται θερμότητα προσρόφησης.
Στην φυσική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή ($<$ 10 kcal/mol)και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφούμενης ουσίας. Ως αποτέλεσμα, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με τον σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού (πολυστοιβαδική ρόφηση).

Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί πως οποιοδήποτε αέριο, είναι δυνατόν να ροφηθεί με φυσικό τρόπο πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια, αφού η φυσική ρόφηση είναι μία μη ειδική διεργασία.

Αντίθετα, κατά την χημική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης κυμαίνεται από 10 έως 100 kcal/mol, μπορεί να είναι δηλαδή αρκετά μεγαλύτερη από την θερμότητα που εκλύεται κατά την φυσική ρόφηση.

Η χημική προσρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική, κάτι που σημαίνει πως μια ουσία της ρευστής φάσης (αέριας ή υγρής) μπορεί να προσροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Αυτός ο εκλεκτικός χαρακτήρας είναι που καθιστά την χημική ρόφηση ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο, με μία πληθώρα εφαρμογών στις τεχνικές διαχωρισμού, ανάλυσης και στην ετερογενή κατάλυση.

Ένα αποτέλεσμα του εξώθερμου χαρακτήρα της προσρόφησης, είναι το γεγονός ότι η ποσότητα της ροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, φαινόμενο το οποίο ισχύει και κατ' αντιστροφή. Η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά σε αυτή της υγροποίησης του ροφούμενου αερίου) ενώ η χημική ρόφηση γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται από 100 έως και 350^{o}C.

Πίνακας2.8: Σύγκριση φυσικής και χημικής προσρόφησης

α/α	Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την Tc	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως Υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	<5 Kcal/mol	10-100 Kcal/mol
5	Ρυθμός ρόφησης & ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστοιβαδική	Μονοστοιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

Αξίζει να σημειωθεί πως ενώ η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας ενός στερεού προσροφητή, η χημική προσρόφηση χρησιμοποιείται για την μέτρηση μόνο της χημικής επιφανείας, της επιφάνειας δηλαδή στην οποία το είδος που εξετάζεται έχει την προτίμηση να ροφάται χημικά.

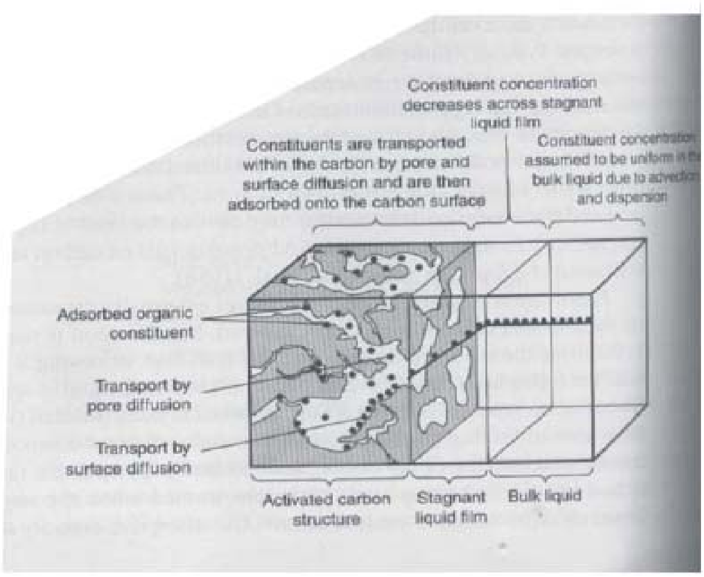
Μερικά πορώδη υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής επιφανείας που χρησιμοποιούνται συχνά ως προσροφητές δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2.9: **:**Στερεά είδη προσροφητών

Στερεό (προσροφητής)	**Ειδική επιφάνεια (m^2/g)**	**Όγκος πόρων (cm^3/g)**	**Μέση διάμετρος πόρων (Å)**
Ενεργοί άνθρακες	500-2000	0,6-0,8	10-20
SiO_2 (silica gel)	200-600	0,4	15-100
SiO_2-Al_2O_3	200-500	0,2-0,7	30-150
γ-Al_2O_3	150-200	0,4-0,5	~100

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρουσιάζεται στο **σχήμα 2.12**, πραγματοποιείται σε τέσσερα διακριτά βήματα: (1)τη μεταφορά μάζας στο διάλυμα ,(2) τη μεταφορά μέσο διάχυσης στο ακίνητο φιλμ που πρόσκειται στην επιφάνεια προσρόφησης (3) τη μεταφορά προς τους πόρους του προσροφητή (4) την προσρόφηση (ή ρόφηση).

Η μεταφορά μάζας στο διάλυμα περιλαμβάνει τη μετακίνηση της οργανικής ύλης που πρόκειται να προσροφηθεί μέχρι το στρώμα του σταθερού υγρού φιλμ που περιβάλει
τον προσροφητή. Η μεταφορά μάζας γίνεται λόγω δυνάμεων διασποράς και διάχυσης σε φίλτρα άνθρακα. Η μεταφορά λόγω διάχυσης στο φιλμ περιγράφει τη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης που λαμβάνει χώρα στο ακίνητο σταθερό φιλμ και μέχρι την είσοδο των πόρων. Η μεταφορά στους πόρους περιλαμβάνει την κίνηση του υλικού που πρόκειται να προσροφηθεί ανάμεσα στους πόρους του προσροφητή από ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης των πόρων του υγρού και διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή. Η προσρόφηση περιλαμβάνει την πρόσδεση του υλικού στην επιφάνεια του προσροφητή σε κατάλληλη θέση προσρόφησης.



σχήμα 2.12: Οι φάσεις της προσρόφησης μιας οργανικής ουσίας σε ενεργοποιημένο άνθρακα[Metcalf & Eddy, Ch 11, 2003]

Οι προσροφητικές δυνάμεις περιλαμβάνουν:

•ανόμοιες δυνάμεις Coulomb

•δυνάμεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου

•αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων

•σημειακές δυνάμεις ουδέτερων πυρήνων

• London ή van der Waals δυνάμεις

•ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση

•Δεσμούς υδρογόνου

Έτσι επειδή τελικά είναι δύσκολο να διακρίνουμε το όριο μεταξύ χημικής και φυσικής προσρόφησης, ο όρος ρόφηση συχνά χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε γενικά την πρόσδεση οργανικής ύλης στον ενεργοποιημένο άνθρακα.

Η πραγματοποίηση της προσρόφησης σε σειρά βημάτων, έχει σαν συνέπεια το πλέον «αργό» βήμα να αποτελεί το βήμα που περιορίζει το ρυθμό της προσρόφησης(rate liming step). Γενικά εάν η φυσική προσρόφηση είναι αυτή που κυριαρχεί , από τα παραπάνω βήματα ένα από αυτά που περιλαμβάνουν φαινόμενα διάχυσης θα είναι το περιοριστικό. Στην αντίθετη περίπτωση που κυριαρχεί η χημική προσρόφηση το βήμα της προσρόφησης θα είναι το περιοριστικό. Όταν ο ρυθμός της ρόφησης γίνει ίσος με το ρυθμό της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία και η προσροφητική χωρητικότητα του άνθρακα έχει κορεστεί. Η θεωρητική προσροφητική ικανότητα του άνθρακα για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη των ισόθερμων της προσρόφησης.

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μιας ρευστής φάσης έλθει σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία βάση της οποίας μπορεί να ποσοτικοποιηθεί το φαινόμενο της ρόφησης, και η θερμοδυναμική ισορροπία να εκφραστεί μέσο των ‘ισόθερμων’ καμπυλών.

Ισόθερμη ονομάζεται η καμπύλη η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία συσχετίζει την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην ρευστή φάση, με την συγκέντρωσή της πάνω στην επιφάνεια του στερεού (προσροφουμένη ουσία) σε κατάσταση ισορροπίας.

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης πιο σημαντικές από τις οποίες είναι :

• Η γραμμική ισόθερμη

• Η ισόθερμη Freundlich

• Η ισόθερμη Langmuir

<u>Γραμμική ισόθερμη:</u>

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η ακόλουθη:

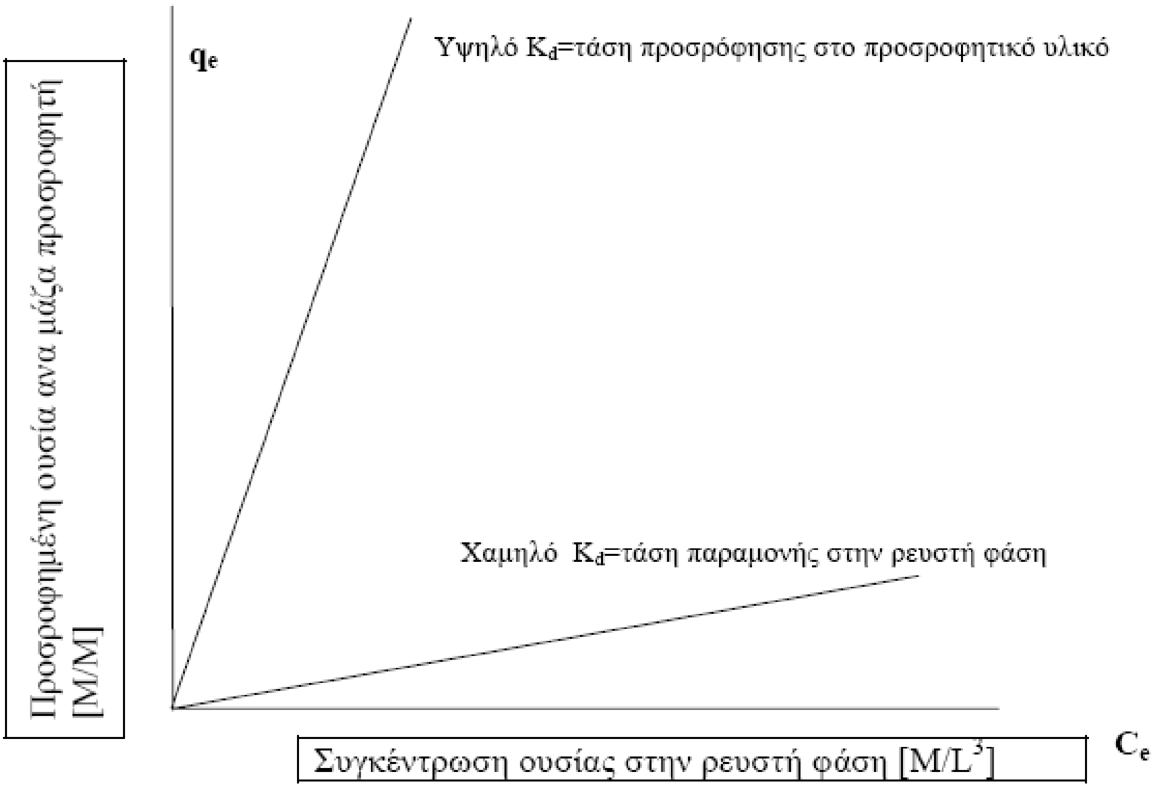
$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \textbf{(2.2)}$$

όπου:

q_e =η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K_d =ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [M/L^3]

C_e =η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]



Σχήμα 2.13: Φυσική σημασία συντελεστή προσρόφησης

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης Kd, αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση, υποδηλώνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή Kd.Αντίθετα μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης, αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή Kd, υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στην ρευστή φάση (αέρια ή υγρή).Ο συντελεστής Kd, μπορεί να υπολογιστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές, ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα KOC $[L^3/M]$.

$$K_d=K_{OC} \cdot f_{OC} \quad \textbf{(2.3)}$$

Όπου:

- f_{OC} =η περιεκτικότητα προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα (%κ.β.)
- K_{OC} =ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα $[L^3/M]$

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος αφού είναι δυνατόν να ισχύει και σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας.

Παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e=K \cdot C_e^{1/n} \quad \textbf{(2.4)}$$

όπου:

q_e =η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K=ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich $[(M/M)(M/L^{3})^{-1/n}]$ Σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

C_e=η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας $[M/L^3]$

1/n=η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης)

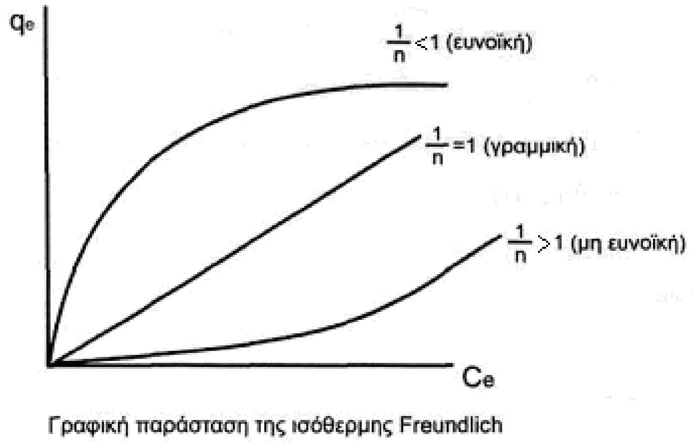
Με βάση την τιμή του 1/n ,διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης :

• Αν $1/n \to 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή

• Αν 1/n=1, η ισόθερμη είναι γραμμική ($K=K_d$)

• Αν 1/n<1, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή

• Αν 1/n>1, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



σχήμα 2.14: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freudlich

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης:

$q_e = K \cdot (C_e)^{1/n}$

η οποία δίνει την ακόλουθη σχέση:

$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e$ **(2.5)**

Οι όροι K και 1/n μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.
Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικής περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών.

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir είναι η πιο κοινή από όλες τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους και έχει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = \frac{Q * b * Ce}{1 + b * Ce} \quad \textbf{(2.6)}$$

Όπου

q_e=η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e=η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Q=παράμετρος της ισοθέρμου Langmuir [M/M]

b= παράμετρος της ισοθέρμου Langmuir [L^3/M]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης:

$$q_e=\frac{Q*b*Ce}{1+b*Ce}$$

η οποία δίνει :

$$\frac{Ce}{Qe}=\frac{1}{b*Q}+\frac{Ce}{Q} \quad \textbf{(2.7)}$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q, επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος 1/Q, είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει ενώ ο όρος1/b*Q, είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y'.

Στην ισόθερμη Langmuir, λαμβάνεται υπ όψιν ότι:

- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του.
- Στην κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφανείας).
- Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια.
- Η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού θεωρείται ομογενής

Ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού q_e, σύμφωνα με την εξίσωση van't Hoff :

$$\ln\frac{b_1}{b_2}=\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

(2.8)

Όπου

T = Θερμοκρασία σε K

ΔH^o = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol.

R = Παγκόσμια σταθερά αερίων.

Στην περίπτωση μας δεν μεταβάλλουμε την ποσότητα του προσροφητή. Έτσι για να μελετήσουμε ιδιότητες κάθε ενεργοποιημένου άνθρακα(προσροφητής) υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του προσροφήματος που έχει προσροφηθεί από τη σχέση:

$$q_e=(C_0 - C_e)^* m/V \quad \textbf{(2.9)}$$

Όπου

q_e= η συγκέντρωση του προσροφήματος μετά την ισορροπία, mg προσροφήματος/g προσροφητή

C_0= η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος, mg/l

C_e= τελική συγκέντρωση του προσροφήματος αφού έχει προηγηθεί προσρόφηση

V=ο όγκος του υγρού της διάταξης ή του αντιδραστήρα, L

m= η μάζα του προσροφήματος, gr

3. Πειραματική διαδικασία

3.1 Εισαγωγή

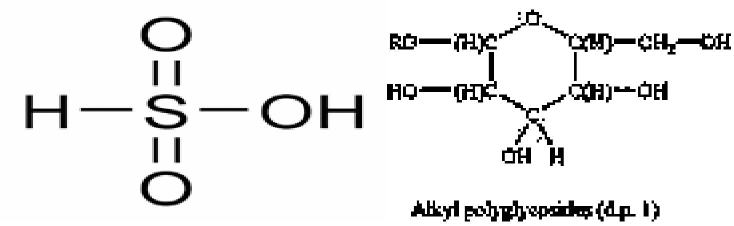
Προκειμένου να μελετήσουμε το μηχανισμό προσρόφησης τασιενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα, πραγματοποιήσαμε πλήθος πειραμάτων προσρόφησης. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήσαμε τρεις διαφορετικούς ενεργούς άνθρακες που υπήρχαν στο εργαστήριο(L.C.M.).Οι άνθρακες ήταν οι ακόλουθοι:

1. **Norit ROX 0.8** ,χωρίς καμιά επεξεργασία
2. **ROX 0.8 - HNO_3** , ενεργοποιημένο με νιτρικό οξύ συγκεντρώσεως 5M για έξι ώρες.
3. **ROX 0.8 – O2** ,ο άνθρακας οξειδώθηκε με 5 % O_2/N_2 στους 425 ºC, για δέκα ώρες με BO=19%

Sample	**SBET (m2/g)**	**Vmicro (cm3/g)**	**Smeso (m2/g)**
ROX	916	0.34	111
ROX-HNO3	*899*	*0.33*	*106*
ROX-O2	1128	0.44	146

Πίνακας 3.1:Χαρακτηρηστικά Ενεργών Ανθράκων

Μελετήσαμε λεπτομερώς το ανιονικό επιφανειοδραστικό **sulfonic acid 550** (CnH2n+1C6H4SO3H (n περίπου 11.7)) και διεξάγαμε συγκριτικά πειράματα με το μη-ιονικό τασιενεργό **lutensol gd 70**(alkyl polyglucoside).



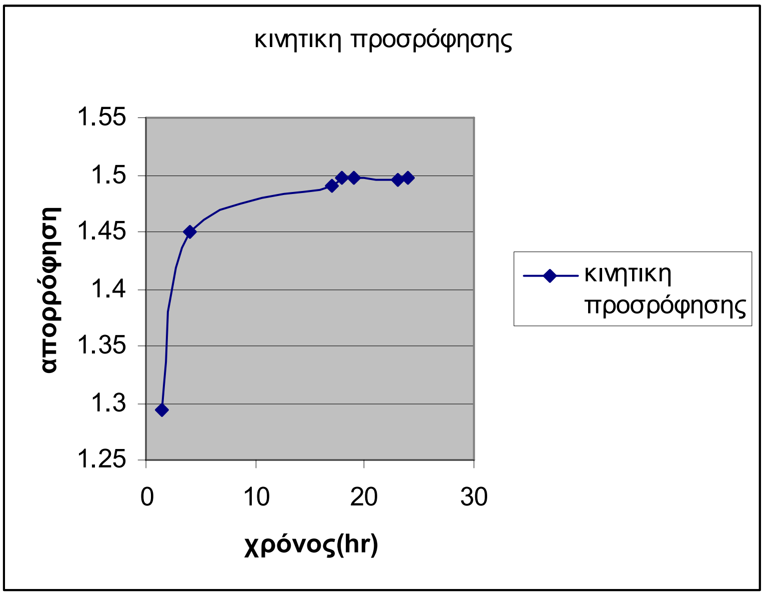
Σχήμα3.1: σουλφονικό οξύ, alkyl polyglucoside

Το κάθε διάλυμα το μελετήσαμε σε τρία διαφορετικά pH,συγκεκριμένα τα pH των διαλυμάτων είχαν τις ακόλουθες τιμές pH=2(όξινο), pH=7(ουδέτερο), pH=12(βασικό).Για να κατασκευάσουμε τις διαφορετικές τιμές των pH χρησιμοποιήσαμε διαλύματα NaOH και HCl.

3.1.1 Παρασκευή δείγματος-Πειράματα Προσρόφησης

Για να μελετηθεί ο μηχανισμός προσρόφησης των τασενεργών ουσιών σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο πλήθος πειραμάτων προσρόφησης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα με σταθερή ποσότητα προσροφητή ίση με 50mg.Ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας με διάμετρο μικρότερη των 50μm.Για να επιτευχθεί η διάμετρος αυτή αρχικά ο ενεργός άνθρακας θραύονταν σε μικρότερα κομμάτια και στη συνέχεια κοσκινίζονταν σε κατάλληλα κόσκινα με επιτρεπτή διάμετρο των 50μm.Κατόπιν ο ενεργός άνθρακας τοποθετούνταν σε κωνικά δοχεία χωρητικότητας $50cm^3$.Σε κάθε φιαλίδιο τοποθετούνταν διαφορετική ποσότητα προσροφόμενης ουσίας ώστε να επιτευχθεί διαφορετική συγκέντρωση για κάθε διάλυμα. Το επόμενο στάδιο ήταν να τοποθετηθούν όλα τα φιαλίδια σε μια διάταξη ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση του αέρα στους πόρους των ανθράκων. Η διάταξη αυτή ουσιαστικά ήταν μια αντλία που ροφούσε τον αέρα μέσα από το δείγμα. Με τη διαδικασία αυτή επιτευχθεί η προσρόφηση να είναι μεγαλύτερη και να μην δημιουργείται υπέρμετρος αφρισμός στα δείγματα.

Πριν από όλα αυτά όμως πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να εξακριβωθεί ο απαιτούμενος χρόνος για να επέλθει ισορροπία προσρόφησης , διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μια γρήγορη διαδικασία και η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνονταν σε χρόνο μικρότερο των τεσσάρων ωρών. Για το λόγω αυτό όλα τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιούταν για τουλάχιστον έξι ώρες ώστε να επέλθει ισορροπία.



Καμπύλη 3.1κινητικη προσρόφησης

Σε όλα τα δείγματα μετά την άντληση του αέρα προσθέτονταν η κατάλληλη ποσότητα προσροφόμενης ουσίας ώστε να παρασκευασθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του διαλύματος. Κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης του μηχανισμού της προσρόφησης όλα τα δείγματα αναδεύονταν με τη βοήθεια ειδικής συσκευής. Μετά τις έξι ώρες σε όλα τα δείγματα γινόταν διαχωρισμός του προσροφητή με την προσροφόμενη ουσία με τη βοήθεια φυγοκεντρικής συσκευής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός ήταν πιο δύσκολος στα δείγματα με μικρότερες συγκεντρώσεις,

Sulfonic Acid - MS		
Purity =	96.5	%
d =	1.06	Kg/dm^3
M =	321.5	g/mol
Cbottle =	3.30	mol/dm^3
in 96.5% =	3.18	mol/dm^3
CMS =	6138	mg/L
V =	1000	ml
m =	6138	mg
n =	0.0191	mol
C =	19.09	mmol/L
$V_{surf.\ bottle}$ =	0.0060	dm^3
	6.0006	ml
	6000.6	μL
V =	6000	μL
C =	19.09	mmol/L
C =	6137.4	mg/L
V_{FLASK} (ml) =	50	ml
C (mmol/L) =	2.4547	ABS

Πίνακας 3.1:Χαρακτηρηστικά μητρικού διαλύματος του σουλφονικού οξέος.

Lutensol GD70 - MS		
Purity =	70	%
d =	1.17	Kg/dm^3
M =	410	g/mol
Cbottle =	2.85	mol/dm^3
in 96.5% =	2.00	mol/dm^3
CMS =	6138	mg/L
V =	1000	ml
m =	6138	mg
n =	0.0150	mol
C =	14.97	mmol/L
$V_{surf.\ bottle}$ =	0.0075	dm^3
	7.4945	ml
	7494.5	μL
V =	7500	μL
C =	14.982	mmol/L
C =	6142.5	mg/L

Πίνακας 3.2:Χαρακτηρηστικά μητρικού διαλύματος lutensol GD 70 (alkyl polygloside)

Το επόμενο βήμα ήταν να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των προσροφημάτων μετά την ισορροπία. Προηγουμένως είχαν διεξαχθεί πειράματα ώστε να υπολογιστεί το μέγιστο μήκος απορρόφησης για κάθε τασενεργό. Τα δύο τασενεργά είχαν διαφορετικό μέγιστο μήκος απορρόφησης , συγκεκριμένα το σουλφονικό οξύ είχε λ_{max}=254 (nm) ενώ το lutensol gd 70 είχε μέγιστο μήκος ίσο με λ_{max} =261(nm).

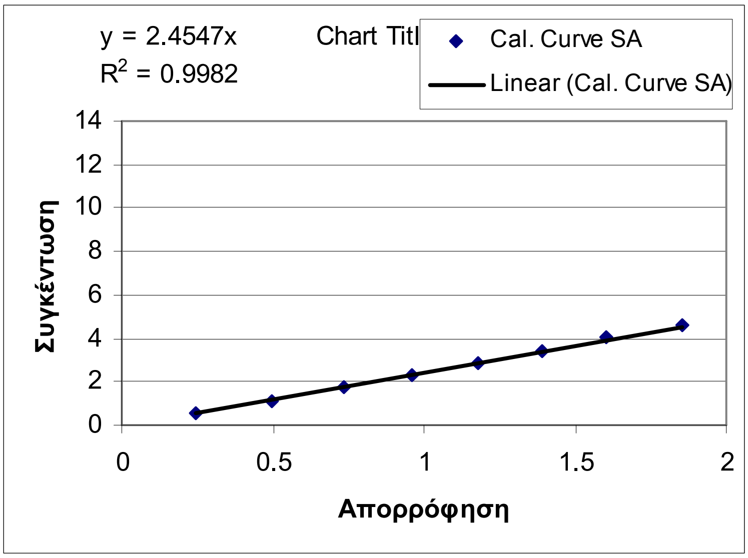
Ο μηχανισμός προσρόφησης μελετήθηκε όπως προαναφέρθηκε για τρεις διαφορετικούς ενεργούς άνθρακες σε δύο διαφορετικές προσροφόμηνες ουσίες. Επιπλέον τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τρεις διαφορετικές τιμές pH για κάθε διάλυμα τασενεργού. Για να επιτευχθούν οι διαφορετικές τιμές των pH χρησιμοποιήσαμε διαλύματα NaOH και HCl διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Εικόνα3.1:Διάταξη αφαίρεσης του αέρα από τους πόρους

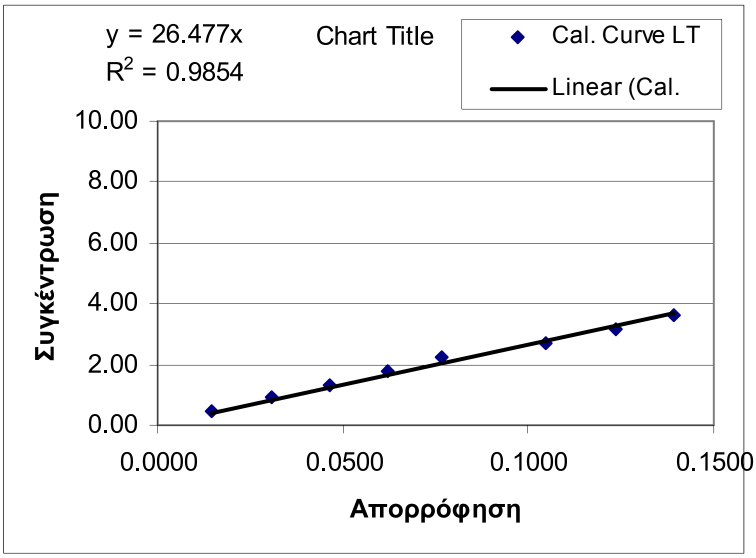
3.1.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση

Όπως προαναφέραμε για τα πειράματα μας χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά τασιενεργά με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Τα χημικά χαρακτηριστικά για το πρώτο επιφανειοδραστικό(ανιονικό) το sulfonic acid 550(C_nH_{2n+1}+$C_6H_4SO_3H$,nH,n περίπου ίσο με 11.7) δίνονται στο **πίνακα 3.1.** ,το δεύτερο επιφανειδραστικό που χρησιμοποιήσαμε ήταν μη-ιονικό το lutensol GD 70 (alkyl polygloside).,τα χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον **πίνακα 3.2**

Για κάθε τασιενεργό πραγματοποιήσαμε πειράματα απορρόφησης ώστε να υπολογίσουμε το μέγιστο μήκος κύματος για κάθε προσροφόμενη ουσία[λ_{max} (nm)].Από τους υπολογισμούς βρέθηκε ότι για το sulfonic acid το λ_{max} είναι ίσο με 254 nm,ενώ για το lutensol GD 70 το λ_{max} ισούται με 261 nm.Για κάθε τασιενεργό κατασκευάσαμε την καμπύλη απορρόφησης(καμπύλη3.1,2) ώστε στη συνέχεια να υπολογίσουμε την τελική συγκέντρωση του προσροφήματος(C_e).



Καμπύλη3.1:calibration curve για sulfonic acid (στον άξονα χ είναι η απορρόφηση και στο ψ η $C_{surfctant}$)



Καμπύλη3.2:calibration curve για lutensol GD 70 (στον άξονα χ είναι η απορρόφηση και στο ψ η $C_{surfctant}$)

Οι ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιήσαμε προϋπήρχαν στο εργαστήριο l.c.m. και τα λεπτομερή χαρακτηριστικά αυτών δίνονται στο **Παράρτημα Α.** Στον **πίνακα 3.3** που ακολουθεί δίνονται τα βασικά στοιχεία αυτών. Για κάθε δείγμα μας χρησιμοποιήσαμε σταθερή ποσότητα προσροφητή ίση με 50mg και η διάμετρος αυτού ήταν μικρότερη των 50μm. Για να επιτευχθεί αυτή η διάμετρος κονιορτοποιούσαμε τον αρχικό ενεργό άνθρακα και στη συνέχεια το κοσκινίζαμε.

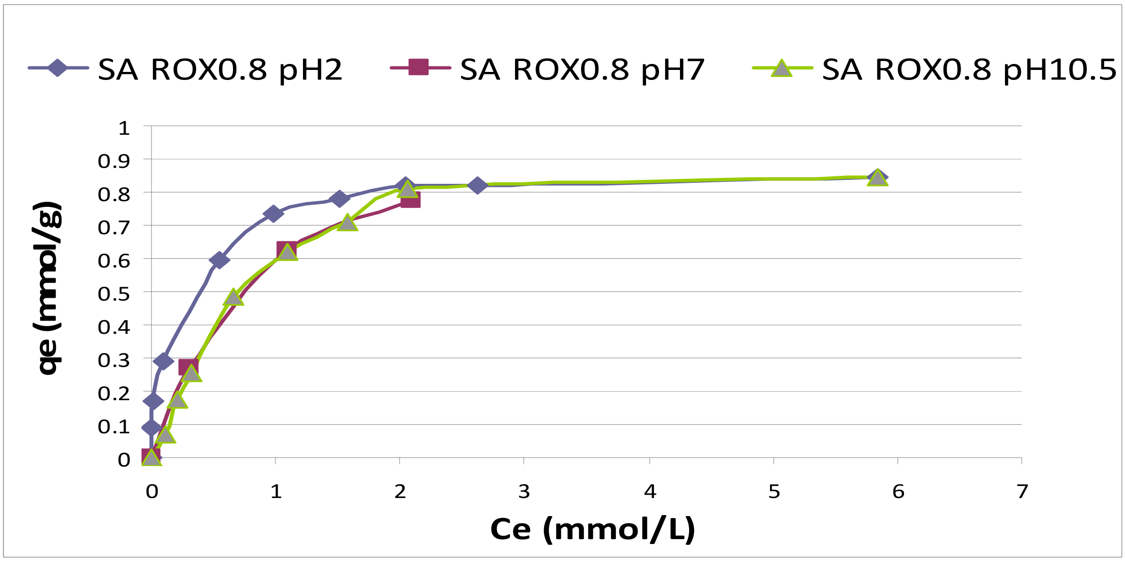
Για κάθε προσροφόμενη ουσία πραγματοποιήσαμε πλήθος πειραμάτων με διαφορετική συγκέντρωση και διαφορετικό pH.Όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε τασενεργό.

	Vfrom MS (ml)	nfrom MS (mmol)	CFLASK (mmol/L)
1	0.25	0.005	0.10
2	0.5	0.010	0.19
3	1	0.019	0.38
4	1.5	0.029	0.57
5	3	0.057	1.15
6	4.5	0.086	1.72
7	6	0.115	2.29
8	7.5	0.143	2.86
9	9	0.172	3.44
10	10.5	0.200	4.01
11	12	0.229	4.58
12	13.5	0.258	5.15
13	15	0.286	5.73
14	16.5	0.315	6.30
15	17.5	0.334	6.68

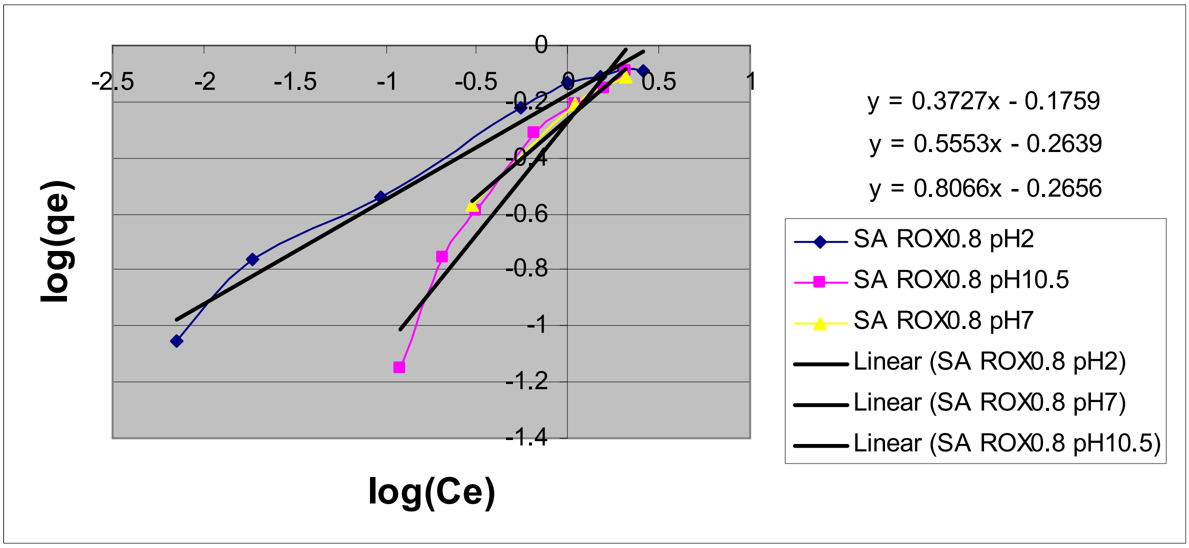
Πίνακας 3.4:Συγκέντρωση δειγμάτων για το **sulfonic acid**

Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων κατασκευάσαμε τα διαγράμματα προσρόφησης για τα τασενεργά. Στο τασενεργό   lutensol GD 70 δεν μπορέσαμε να πάρουμε ικανοποιητικές καμπύλες προσρόφησης μιας και όπως είχε ξανασυμβεί και στο παρελθόν στο εργαστήριο το επιφανειοδραστικό αυτό παρουσιάζει παράξενη συμπεριφορά και δεν μπορεί να ερμηνευθεί από τις εξισώσεις. Δυστυχώς δεν είχαμε έτσι αποτελέσματα πλην μιας σειράς πειραμάτων έτσι ώστε να κάνουμε σύγκριση μεταξύ ιονικού και μη-ιονικού τασιενεργού και να μπορέσουμε να εξάγουμε συμπεράσματα σε πιο από τα δύο έχουμε καλύτερα αποτελέσματα.

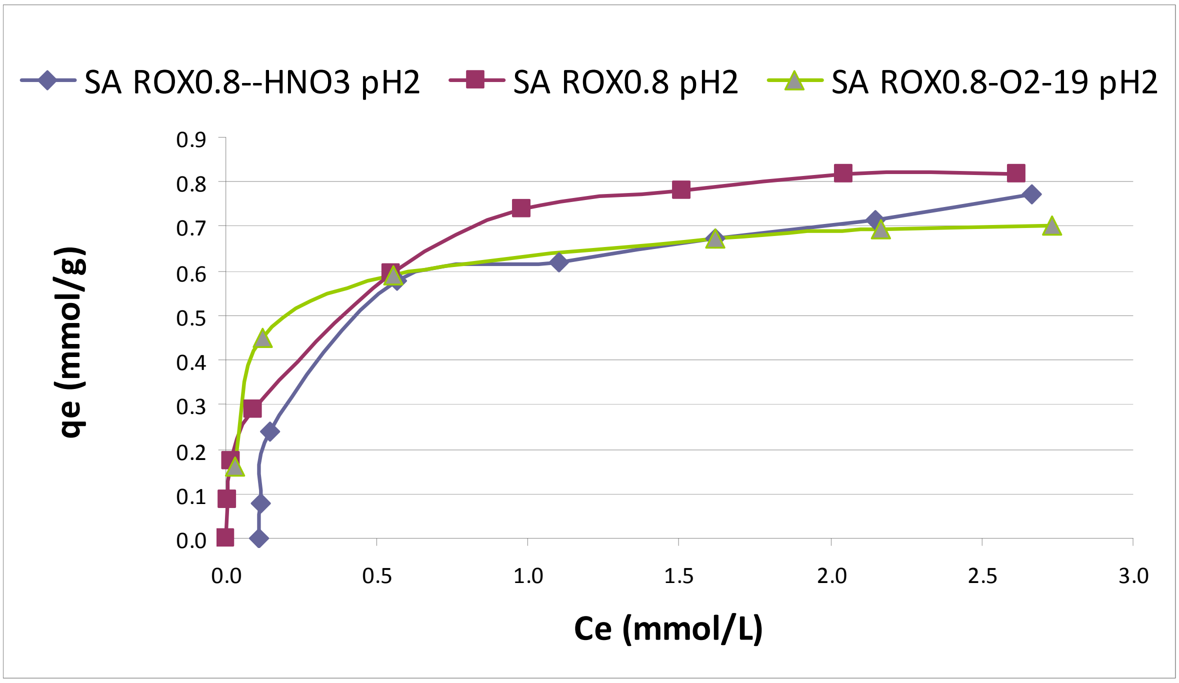
Ακολουθούν τα τελικά διαγράμματα που καταφέραμε να επιτύχουμε επιθυμητά αποτελέσματα.



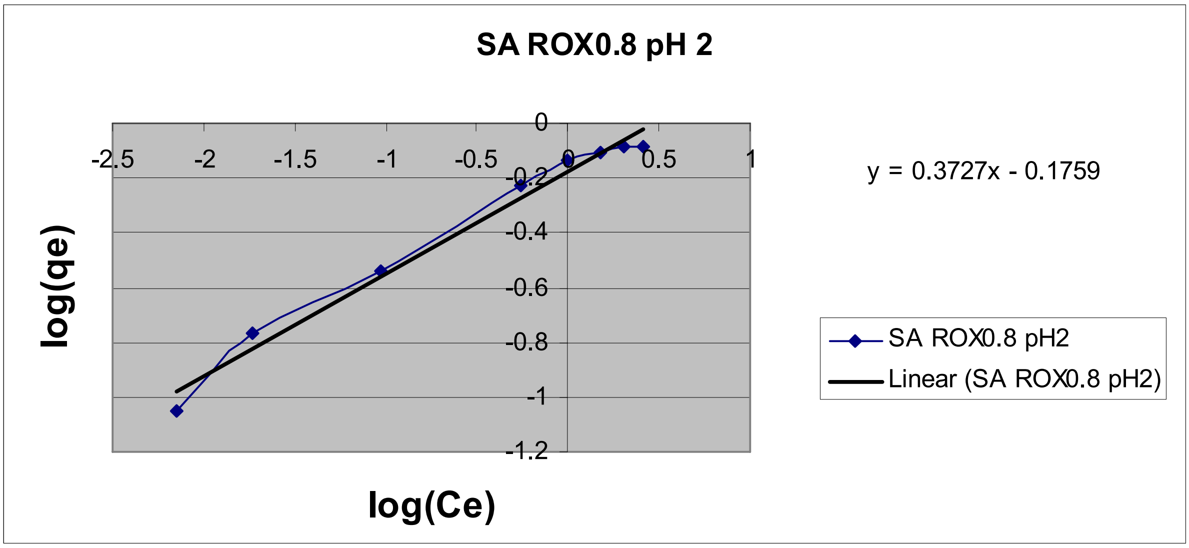
Διάγραμμα 3.1:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε διαφορετικά pH ,με ίδιο ενεργό άνθρακα.



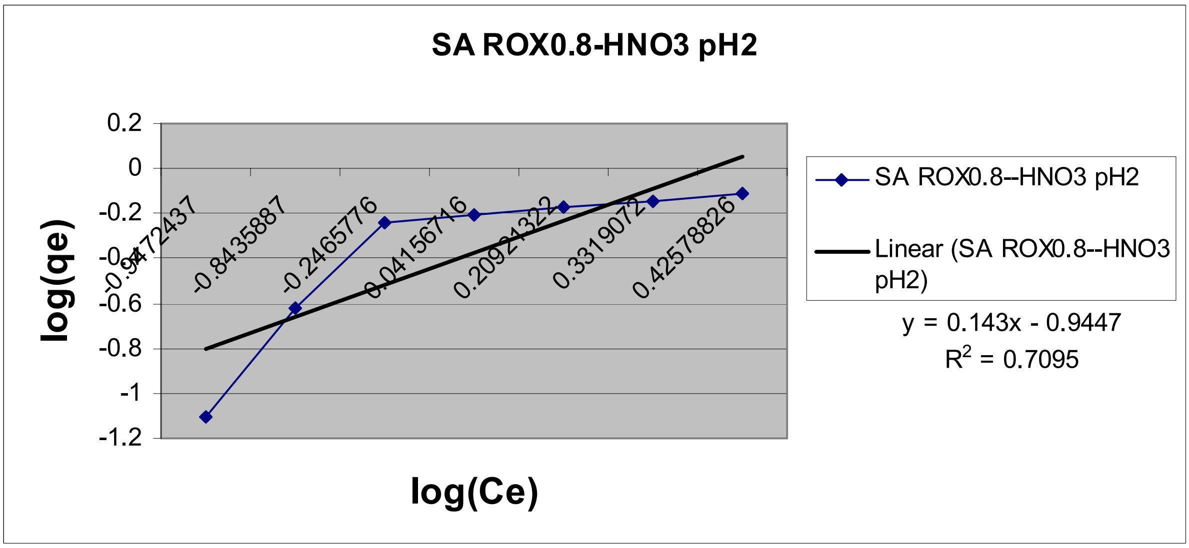
Διάγραμμα 3.2:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε διαφορετικά pH ,με ίδιο ενεργό άνθρακα, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



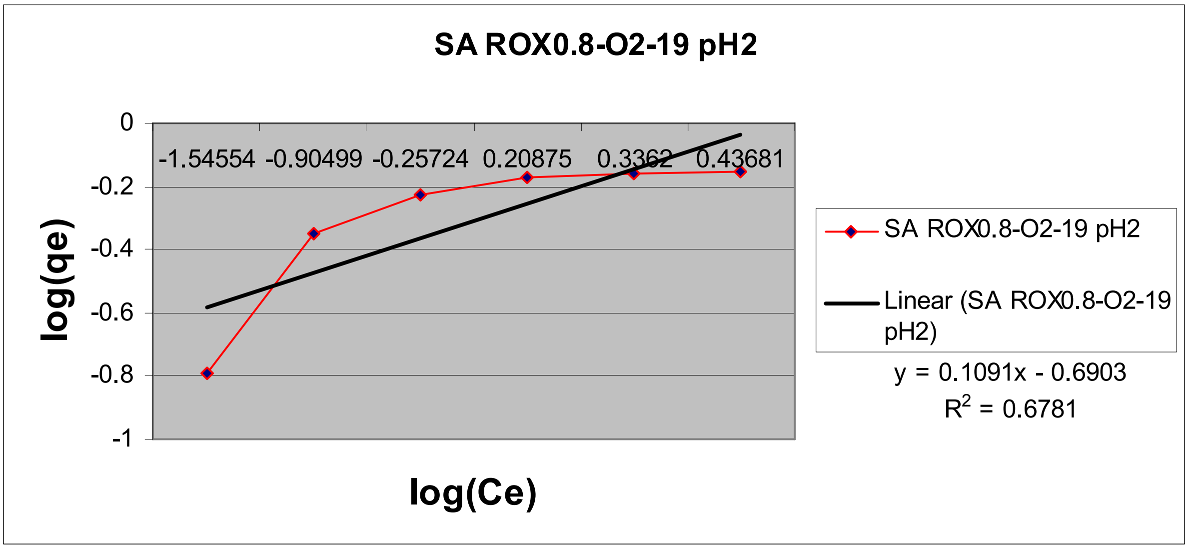
Διάγραμμα 3.3:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε τρεις διαφορετικούς ενεργούς άνθρακες με σταθερό pH.



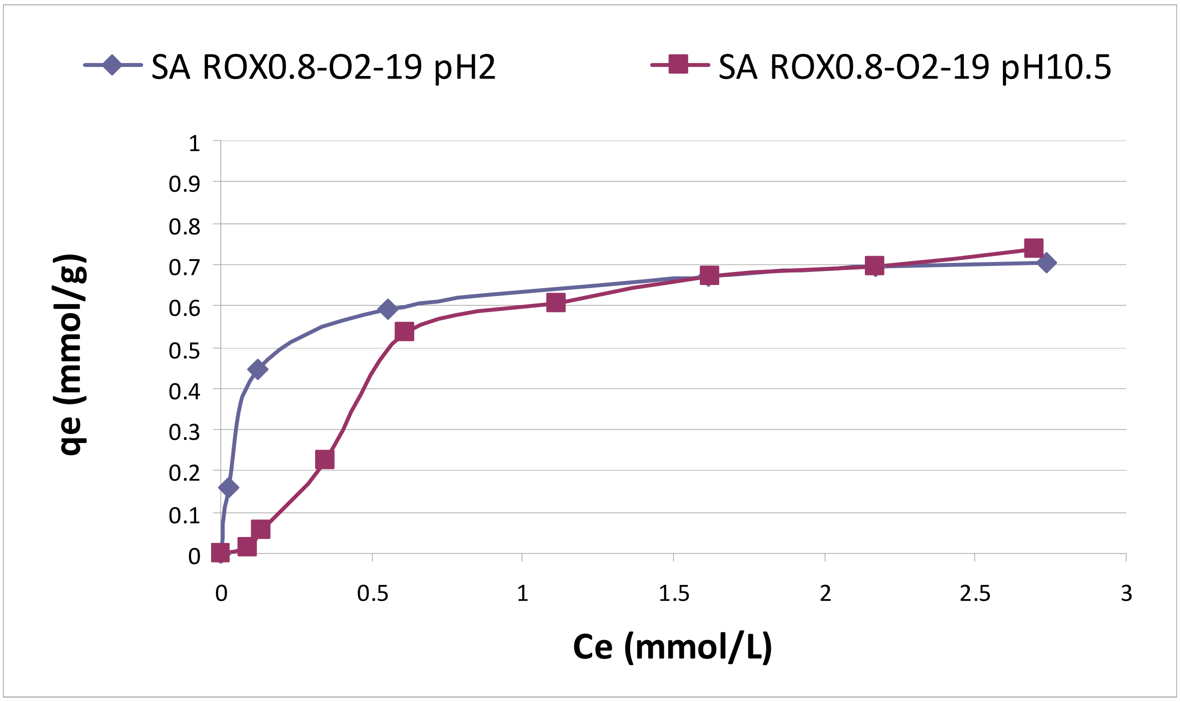
Διάγραμμα 3.4:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε ενεργό άνθρακα χωρίς επεξεργασία,γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



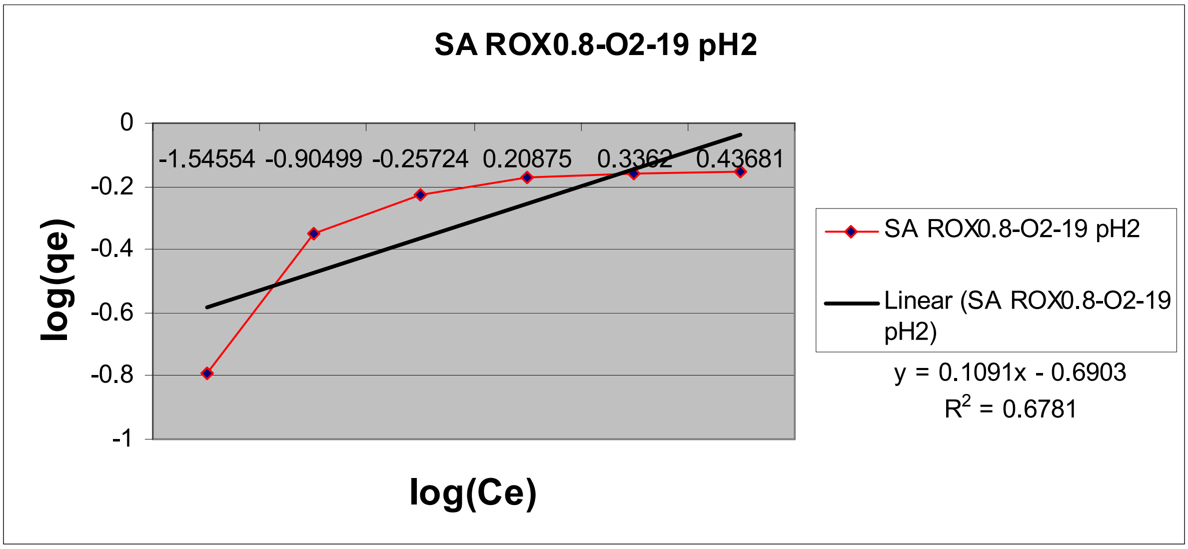
Διάγραμμα 3.5:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε ενεργό άνθρακα με επεξεργασία, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



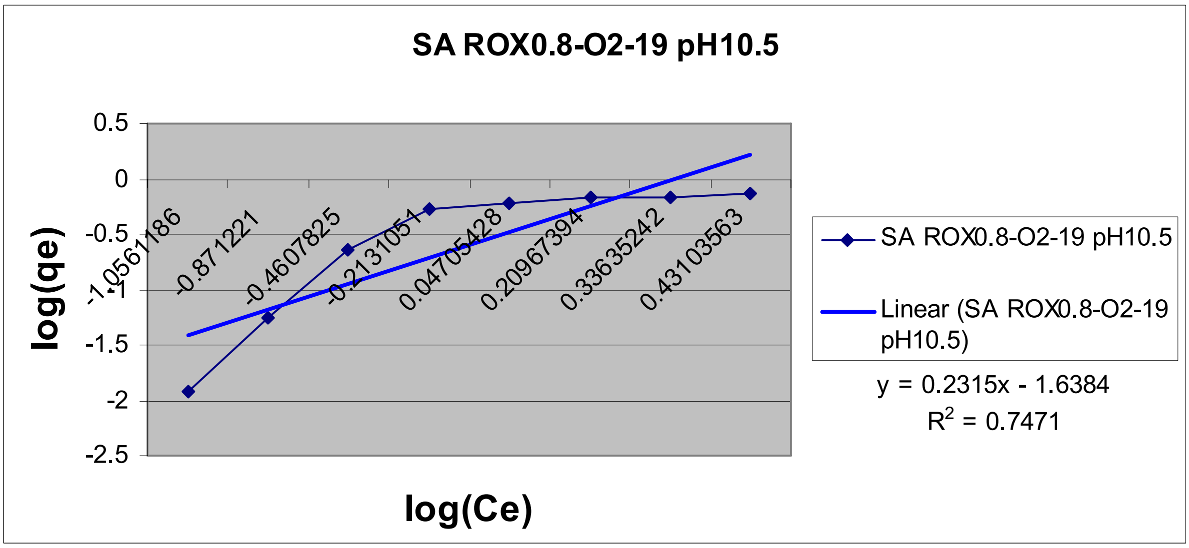
Διάγραμμα 3.6:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε ενεργό άνθρακα με επεξεργασία, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



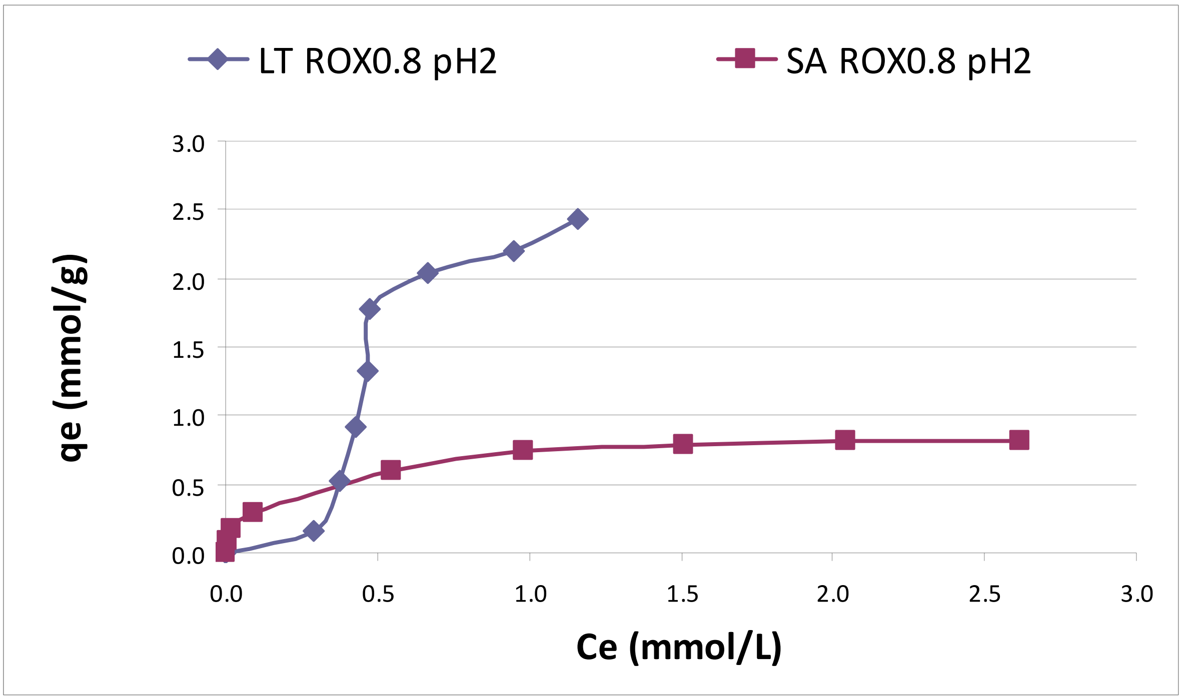
Διάγραμμα 3.7:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) ,με τον ίδιο προσροφητή και διαφορετικό pH διαλύματος.



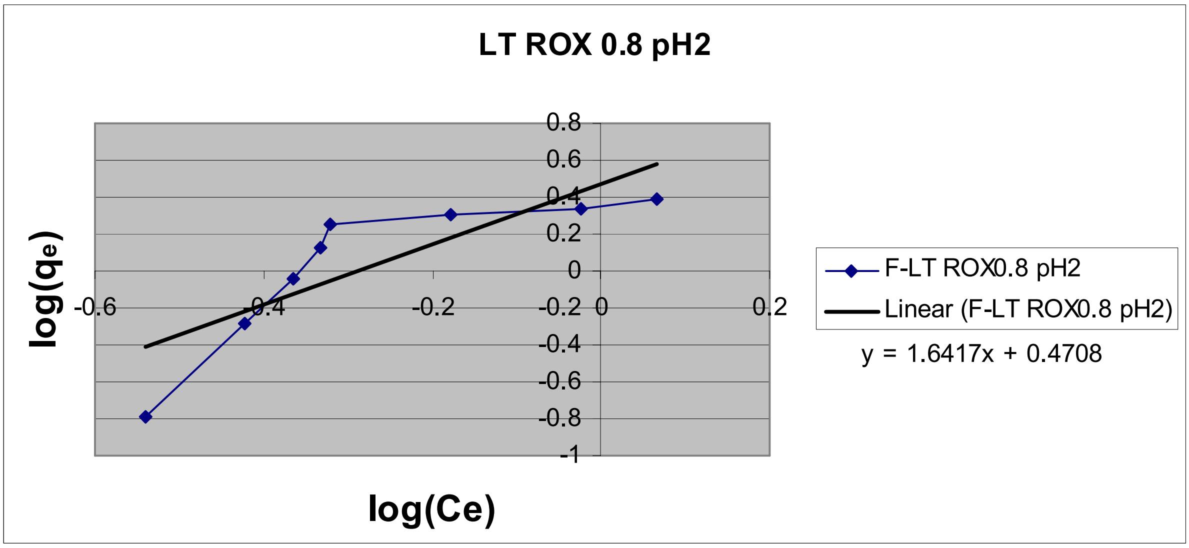
Διάγραμμα 3.8:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε ενεργό άνθρακα με επεξεργασία, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



Διάγραμμα 3.9:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) σε ενεργό άνθρακα με επεξεργασία, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.



Διάγραμμα 3.10:Καμπύλη Προσρόφησης sulfonic acid (SA) ,lutensol(LT) στον ίδιο ενεργό άνθρακα και pH.



Διάγραμμα 3.11:Καμπύλη Προσρόφησης ,lutensol(LT) σε ενεργό άνθρακα χωρίς επεξεργασία, γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich.

3.2 Συμπεράσματα-Μελλοντική εργασία

Το πιο σημαντικό κομμάτι στο μηχανισμό προσρόφησης των τασενεργών ουσιών και ενεργού άνθρακα είναι οι υδροφοβικές / αρωματικές ανταλλαγές που παρατηρούνται και οφείλονται στη διαφορετική φόρτιση του τασενεργού μορίου, στην επιφανειακή χημεία του ενεργού άνθρακα καθώς και την υφή του. Από το θεωρητικό μέρος της εργασίας μας γνωρίζαμε ότι η δομή του ενεργού άνθρακα και η επιφανειακή του χημεία θα διαδραματίσει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση των τασενεργών. Το φαινόμενο της προσρόφησης των τασενεργών ουσιών βασίζεται κυρίως σε δύο βασικούς τύπους αλληλεπιδράσεων. Από τη μια είναι λόγω της διασποράς και από την άλλη η παρουσία ηλεκτροστατικών φαινομένων. Στις αρχικές συγκεντρώσεις γνωρίζουμε πως επικρατούν κυρίως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και με την αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας έχουμε κυρίως δυνάμεις διασποράς. Από το διάγραμμα 3.1 παρατηρούμε ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι πιο αισθητές από τη στιγμή που η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη για τιμές με μικρότερο pH .

Στο διάγραμμα 3.3 βλέπουμε ότι η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη όταν ο ενεργός άνθρακας δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία. Στο διάγραμμα 3.7 βλέπουμε ότι ο επεξεργασμένος ενεργός άνθρακας με οξυγόνο παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα όταν το pH έχει μικρότερες τιμές. Τέλος από το διάγραμμα 3.10 παρατηρούμε ότι για τις αρχικές υψηλές συγκεντρώσεις η προσρόφηση του τασενεργού lutensol GD 70 είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές που παρατηρούμε για το άλλο επιφανειοδραστικό.

Όλα τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν και με τη γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich (**$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e$**).Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι μόνο όταν χρησιμοποιείται ως προσροφητής ενεργός άνθρακας χωρίς επεξεργασία επιτυγχάνεται σε πολύ καλό βαθμό περιγραφή από την ισόθερμη.Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι ο συντελεστής 1/n είναι μικρότερος του 1 άρα η ισόθερμη είναι ευνοϊκή.

Από τα αποτελέσματα που έχουμε δημιουργείται η αναγκαιότητα να μελετηθούν περισσότερες επιφανειοδραστικές ουσίες από όλες τις κατηγορίες αυτών καθώς και περισσότεροι προσροφητές. Θα πρέπει να μελετηθεί περισσότερο και το οικονομικό κόστος των προσροφητών καθώς και η διαδικασία σχεδιασμού εύχρηστων προσροφητικών μηχανισμών για χρησιμοποίηση τους ακόμη και σε μικροκλίμακα ώστε να επιτυγχάνεται επανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των νερών για οικιακή χρήση, μιας και τα προβλήματα με τους υδάτινους πόρους ολοένα και αυξάνονται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Scott M. J.; Jones M. N. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**.

[2] Field J. A.; Field T. M.; Poiger T.; Siegrist H.; Giger W. *Water Res.* **1995**.

[3] Schoeberl P.; Klotz H.; Spiker R.; Nitschke L. *Tenside, Surfactants, Deterg*. **1994**.

[4] Beltran F. J.; Garcia-Araya J. F.; Alvarez P. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *3*.

[5] Moreno A.; Ferrer J.; Bravo J.; Berna J. L.; Cavalli L. *Tenside, Surfactants, Deterg*. **1998**.

[6] Patterson D. A.; Metcalfe I. S.; Xiong F.; Livingston A. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**.

[7] Delanghe B.; Mekras C. I.; Graham N. J. D. *Ozone Sci. Eng*. **1991**.

[8] Tanaka S.; Ichikawa T. *Water Sci. Technol.* **1993**.

[9] Lin S. H.; Lin C. M.; Leu H. G. *Water Res.* **1999**.

[10] Mantzavinos D.; Burrows D. M. P.; Willey R.; Lo Biundo G.; Zhang S. F.; Livingston A. G.; Metcalfe I. S.; *Water Res.* **2001**.

[11] Patterson D. A.; Metcalfe I. S.; Xiong F.; Livingston A. G. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**.

[12] Zor S.; Yazici B.; Erbil M.; Galip H. *Water Res.* **1998**.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

CO_2 ADSORPTION OVER AN ACTIVATED CARBON: INFLUENCE OF THE CARBON SURFACE CHEMISTRY

Samples Tested

Table 1 – Samples tested.

C	Commercial activated carbon Norit ROX 0.8 without any treatment
C-HNO_3	C oxidized with 5 M nitric acid for 6 h
C-HNO_3-400	C-HNO_3 treated under N_2 at 400 ºC for 2 h
C-HNO_3-900	C-HNO_3 treated under N_2 at 900 ºC for 1 h
C-O_2-i [i=BO]	C oxidized with 5 % O_2/N_2 at 425 ºC to different extents: ▪ 10 h at 425 ºC BO=19% ▪ 2.5 h at 500 ºC BO=11%

Textural Characterization

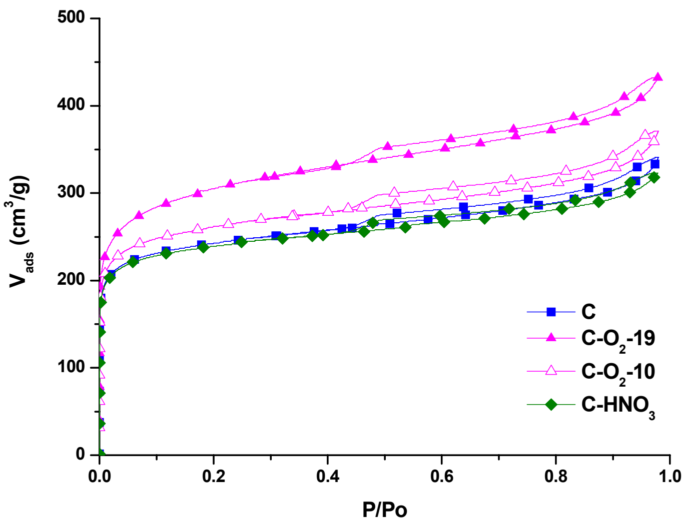


Figure 1 - N_2 adsorption isotherms at -196 ºC on the C before and after the different treatments.

Table 2 - Textural properties of C before and after the different treatments.

Sample	S_{BET} (m_2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{meso} (m^2/g)
C	916	0.34	111
C-HNO_3	*899*	*0.33*	*106*
C-HNO_3-400			
C-HNO_3-900			
C-O_2-10	974	0.37	121
C-O_2-19	1128	0.44	146

Surface Chemistry

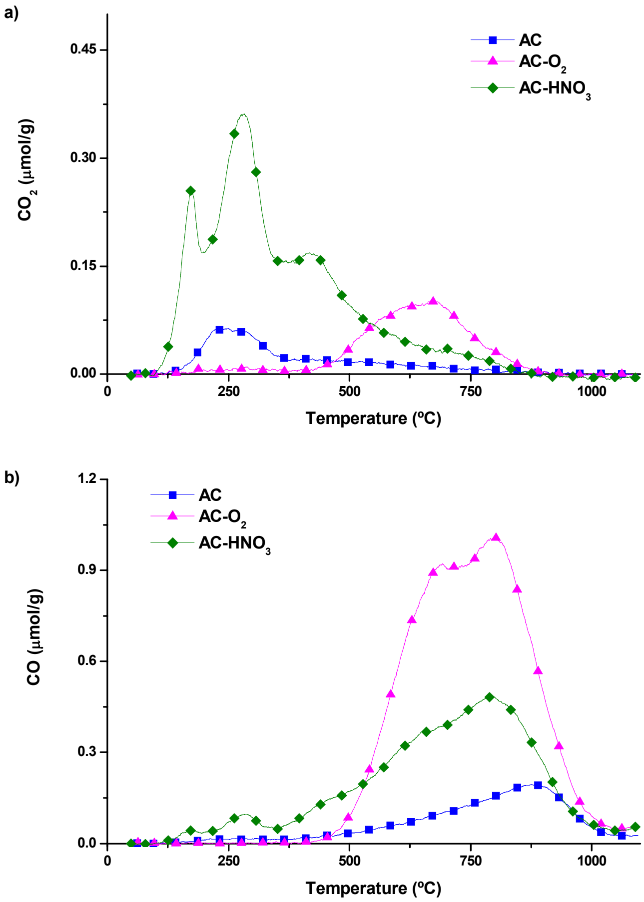


Figure 2 – TPD spectra obtained before and after the different treatments: a) CO_2 evolution profile; b) CO evolution profile.

Table 3 – CO and CO_2 evolved, determined by integration of the TPD peaks.

Sample	**CO (µmol/g)**	**CO_2 (µmol/g)**	**CO/CO_2**
C	776	188	4.1
$C\text{-}HNO_3$	2269	1029	2.2
$C\text{-}HNO_3$-400			

C-HNO$_3$-900			
C-O$_2$-10	?	?	?
C-O$_2$-19	3817	315	12.1

CO_2 Adsorption Experiments

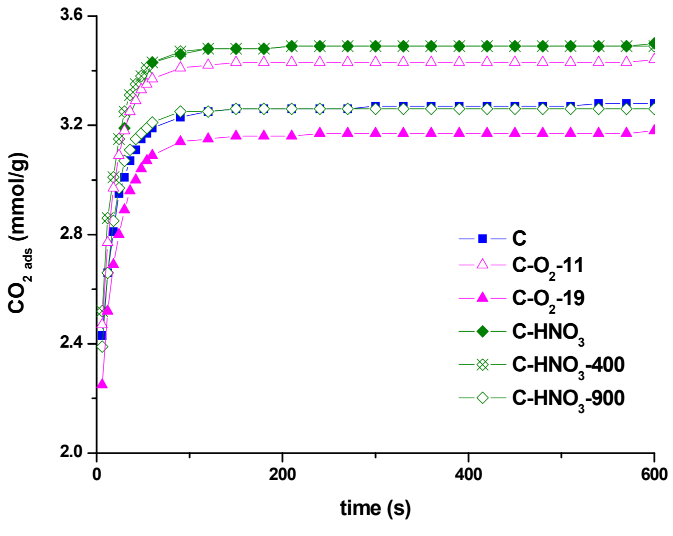


Figure 3 – CO_2 adsorption kinetics over the different activated carbon samples.

- CO_2 adsorption increases with the amount of basic groups. However, above a critical concentration a further increase in the amount of oxygen surface groups leads to a decrease in the amount of CO_2 adsorbed due to the development of steric hidrances/constrictions at the pore entrance.
- The similarity of C-HNO_3 and C-HNO_3-400 curves reveals that the presence of carboxylic acid groups does not significantly influence CO_2 adsorption.

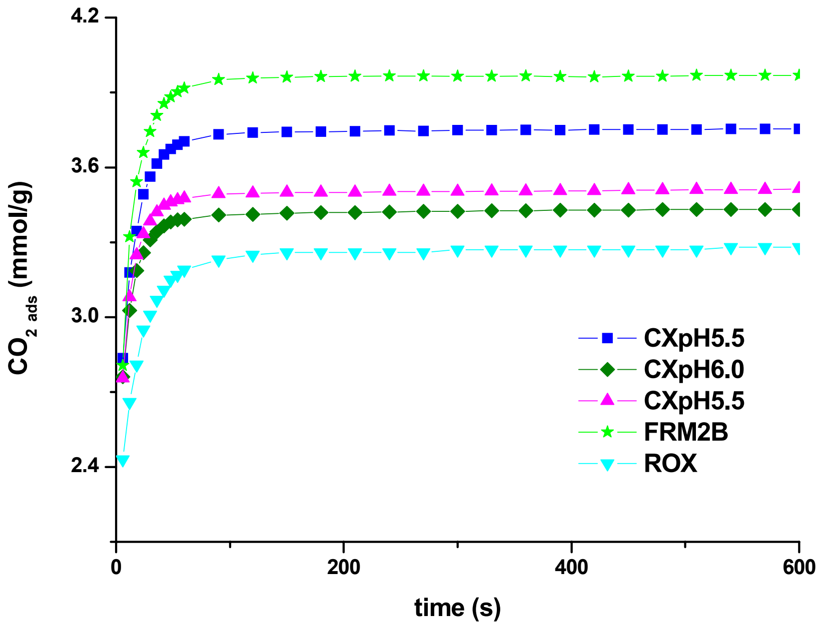


Figure 4 - CO_2 adsorption kinetics over the different samples.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ lutensol GD

Lutensol® GD 70

Alkali-resistant nonionic surfactant, primarily for use in detergents and cleaners

Chemical nature

Alkyl polyglucoside

Properties

Lutensol GD 70 is a clear, yellow or yellowish brown liquid.

		Lutensol GD 70
Physical form (23 °C)		Liquid
Concentration	%	approx. 70
Water content (EN 13267)	%	approx. 30
pH (EN 1262, 5 % in water)		approx. 8
Density (DIN 51757, 23 °C)	g/cm³	approx. 1.18
Setting point (DIN 51583)	°C	approx. – 10
Iodine colour (EN 1557, 23 °C)		max. 100
Wetting (EN 1772, 23 °C, in distilled water containing 2 g/l soda ash) The figures in brackets were measured at 70 °C.		
0.5 g/l	s	> 300 (> 300)
1 g/l	s	approx. 160 (> 300)
2 g/l	s	approx. 50 (approx. 80)
Foam formation (EN 12728, Sheet 1, 40 °C, 2 g/l in water with a hardness of 1.8 mmol/l Ca ions after 30 s)	cm³	approx. 300

The above information is correct at the time of going to press. It does not necessarily form part of the product specification.

A detailed product specification is available from your local BASF representative.

Solubility

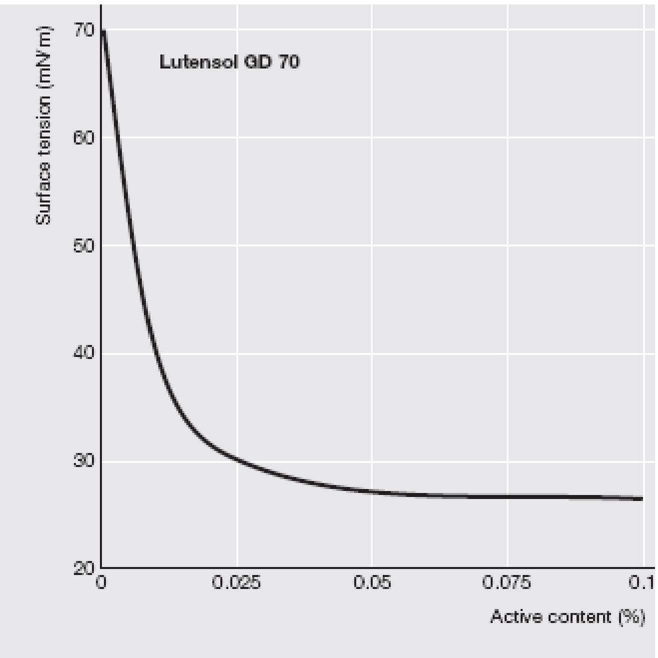
Lutensol GD 70 forms a clear solution in water and caustic soda (≤ 45 % NaOH) at a concentration of 10 %.

Viscosity

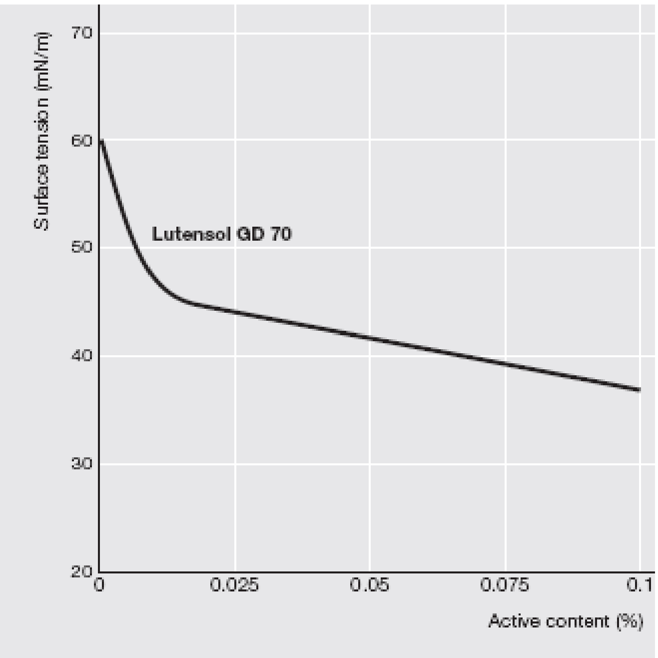
The relationship between viscosity and temperature is always an important point to consider when Lutensol GD 70 is to be stored or shipped. The following graph shows the viscosity of Lutensol GD 70 as a function of temperature.

Surface tension

The following curves show the surface tension against concentration of solutions of Lutensol GD 70 in distilled water and 3 % caustic soda.



Surface tension (EN 14370) in distilled water



Surface tension (EN 14370) in 3 % caustic soda

High-pressure cleaners	1.	5	Lutensol GD 70
		5	Lutensit® AN 10* or AN 30 (Mixtures of anionic and nonionic surfactants)
		9	Trilon® A Liquid (Na_3NTA, approx. 40 %)
		9	Tetrapotassium diphosphate
		72	Water
	2.	6	Lutensol GD 70
		5	Lutensit AN 10* or AN 30
		4	Sokalan CP 10
		5	Trilon A Liquid
		8	Soda ash
		72	Water
	3.	5	Lutensol GD 70
		5	Lutensit AN 10* or AN 30
		5	Sokalan CP 10
		10	Sodium metasilicate · 5 H_2O
		10	Tetrapotassium diphosphate
		65	Water
Water-based cleaner, applied cold		10	Lutensol ON 30 or ON 50
		2	Lutensol GD 70
		8	Sokalan CP 10
		80	Water

* *Please observe local regulations on the use of APEO-containing products.*

Safety

We know of no ill effects that could have resulted from using Lutensol GD 70 for the purpose for which it is intended and from processing it in accordance with current practice.

According to the experience we have gained over many years and other information at our disposal, Lutensol GD 70 does not exert any harmful effects on health, provided that it is used properly, due attention is given to the precautions necessary for handling chemicals, and the information and advice given in our safety data sheets are observed.

Handling

All contact with the eyes and prolonged contact with the skin must be avoided. Safety glasses must be worn when handling these products in their concentrated form.

Further details are contained in our Safety Data Sheet.

Labelling

Please refer to latest Safety Data Sheet for detailed information on product safety.

Note

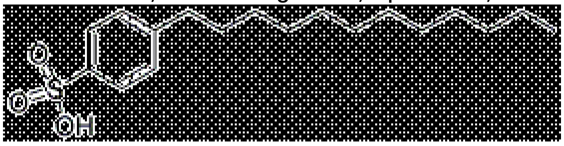
The data contained in this publication are based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application of our product, these data do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests; neither do these data imply any guarantee of certain properties, nor the suitability of the product for a specific purpose. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights etc. given herein may change without prior information and do not constitute the agreed contractual quality of the product. It is the responsibility of the recipient of our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

June 2008

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ

```
Sulfonic Acid 550 - CnH2n+1C6H4SO3H (n aprox. 11.7)
CAS: 85536-14-7; Anionic; M = 321.5 g/mol; pH = 6-8; d=1.06 g/cm3

Lutensol GD70 (alkyl polyglucoside)
Non-ionic; M=410 g/mol; pH = 8; d= 1.17 g/cm3
```



Material Safety Data Sheet

Dodecylbenzene sulfonic acid, mixture of C10-C13 isomers

ACC# 99402

Section 1 - Chemical Product and Company Identification

MSDS Name: Dodecylbenzene sulfonic acid, mixture of C10-C13 isomers
Catalog Numbers: AC325900000, AC325900010, AC325905000
Synonyms: None known.
Company Identification:

Acros Organics N.V.
One Reagent Lane
Fair Lawn, NJ 07410

For information in North America, call: 800-ACROS-01
For emergencies in the US, call CHEMTREC: 800-424-9300

Section 2 - Composition, Information on Ingredients

CAS#	Chemical Name	Percent	EINECS/ELINCS
85536-14-7	Dodecylbenzene sulfonic acid, mixture of C10-C13 isomers	100	287-494-3

Section 3 - Hazards Identification

EMERGENCY OVERVIEW

Appearance: brown viscous liquid.
Danger! Causes severe eye and skin burns. Causes severe digestive and respiratory tract burns. Harmful if swallowed.
Target Organs: Gastrointestinal system, eyes, skin, mucous membranes.

Potential Health Effects

Eye: Causes severe eye burns.
Skin: May be harmful if absorbed through the skin. Causes severe burns.
Ingestion: Harmful if swallowed. Causes severe digestive tract burns.
Inhalation: Causes chemical burns to the respiratory tract. May be harmful if inhaled.
Chronic: No information found.

Section 4 - First Aid Measures

Eyes: Immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Get medical aid imme diately.
Skin: Get medical aid immediately. Immediately flush skin with plenty of water for at least 15 minutes while removing contaminated clothing and shoes.
Ingestion: Do not induce vomiting. Get medical aid immediately. Call a poison control center.
Inhalation: Get medical aid immediately. Remove from exposure and move to fresh air immediately. If breathing is difficult, give oxygen. Do not use mouth-to-mouth resuscitation if victim ingested or inhaled the substance; induce artificial respiration with the aid of a pocket mask equipped with a one-way valve or other proper respiratory medical device.
Notes to Physician: Treat symptomatically and supportively.

Section 5 - Fire Fighting Measures

General Information: As in any fire, wear a self-contained breathing apparatus in pressure-demand, MSHA/NIOSH (approved or equivalent), and full protective gear.
Extinguishing Media: Use foam, dry chemical, or carbon dioxide.
Flash Point: 210 deg C (410.00 deg F)
Autoignition Temperature: 310 deg C (590.00 deg F)
Explosion Limits, Lower: Not available.
Upper: Not available.
NFPA Rating: (estimated) Health: 3; Flammability: 1; Instability: 0

Section 6 - Accidental Release Measures

General Information: Use proper personal protective equipment as indicated in Section 8.

Spills/Leaks: Absorb spill with inert material (e.g. vermiculite, sand or earth), then place in suitable container. Wear a self contained breathing apparatus and appropriate personal protection. (See Exposure Controls, Personal Protection section). Provide ventilation. Do not let this chemical enter the environment.

Section 7 - Handling and Storage

Handling: Do not get in eyes, on skin, or on clothing. Do not ingest or inhale. Use only in a chemical fume hood.

Storage: Store in a cool, dry place. Store in a tightly closed container. Corrosives area.

Section 8 - Exposure Controls, Personal Protection

Engineering Controls: Facilities storing or utilizing this material should be equipped with an eyewash facility and a safety shower. Use only under a chemical fume hood.

Exposure Limits

Chemical Name	ACGIH	NIOSH	OSHA - Final PELs
Dodecylbenzene sulfonic acid, mixture of C10-C13 isomers	none listed	none listed	none listed

OSHA Vacated PELs: Dodecylbenzene sulfonic acid, mixture of C10-C13 isomers: No OSHA Vacated PELs are listed for this chemical.

Personal Protective Equipment

Eyes: Wear appropriate protective eyeglasses or chemical safety goggles as described by OSHA's eye and face protection regulations in 29 CFR 1910.133 or European Standard EN166.

Skin: Wear appropriate protective gloves to prevent skin exposure.

Clothing: Wear appropriate protective clothing to prevent skin exposure.

Respirators: A respiratory protection program that meets OSHA's 29 CFR 1910.134 and ANSI Z88.2 requirements or European Standard EN 149 must be followed whenever workplace conditions warrant respirator use.

Section 9 - Physical and Chemical Properties

Physical State: Viscous liquid
Appearance: brown
Odor: stinging odor
pH: 1 (10 g/L aq.sol.(20°C))
Vapor Pressure: Not available.
Vapor Density: Not available.
Evaporation Rate: Not available.
Viscosity: 2400 mPa @ 20 deg C
Boiling Point: 315 deg C @ 760 mmHg
Freezing/Melting Point:-10 deg C
Decomposition Temperature:200 deg C
Solubility: 10 g/L (20°C)
Specific Gravity/Density:1.200
Molecular Formula: Not applicable.
Molecular Weight: Not available.

Section 10 - Stability and Reactivity

Chemical Stability: Stable under normal temperatures and pressures.
Conditions to Avoid: Incompatible materials, temperatures above 40°C.
Incompatibilities with Other Materials: Strong oxidizing agents.
Hazardous Decomposition Products: Carbon monoxide, oxides of sulfur, carbon dioxide.
Hazardous Polymerization: Has not been reported

Section 11 - Toxicological Information

RTECS#:
CAS# 85536-14-7 unlisted.
LD50/LC50:
Not available.

Carcinogenicity:
CAS# 85536-14-7: Not listed by ACGIH, IARC, NTP, or CA Prop 65.

Epidemiology: No information found
Teratogenicity: No information found
Reproductive Effects: No information found
Mutagenicity: No information found
Neurotoxicity: No information found
Other Studies:

Section 12 - Ecological Information

Ecotoxicity: Fish: Rainbow trout: LC50 = 10.8 mg/L; 96 Hr.; Static conditionsWater flea Daphnia: EC50 = 11-23 mg/L; 48 Hr.; Unspecified No data available.
Environmental: Aquatic: Water temperature affects biodegration. The rate of sodium-C12 linear alkylbenzene sulfonic acids biodegradation in Chesapeake Bay water was max at 25-30 deg C and decreased at lower incubation temperatures. Sodium-C12 linear alkylbenzene sulfonic acids. Terrestrial: The adsorption of sodium-C12 linear alkylbenzene sulfonic acids is affected by the type of soil. The affinity of the soil for surfactants competes with microbial attack, slowing biodegradation.
Physical: No information found.
Other: Do not empty into drains.

Section 13 - Disposal Considerations

Chemical waste generators must determine whether a discarded chemical is classified as a hazardous waste. US EPA guidelines for the classification determination are listed in 40 CFR Parts 261.3. Additionally, waste generators must consult state and local hazardous waste regulations to ensure complete and accurate classification.
RCRA P-Series: None listed.
RCRA U-Series: None listed.

Section 14 - Transport Information

	US DOT	Canada TDG
Shipping Name:	ALKYL SULFONIC ACIDS, LIQUID	ALKYL SULFONIC ACIDS LIQUID
Hazard Class:	8	8
UN Number:	UN2586	UN2586
Packing Group:	III	III

Section 15 - Regulatory Information

US FEDERAL

TSCA
CAS# 85536-14-7 is listed on the TSCA inventory.
Health & Safety Reporting List
None of the chemicals are on the Health & Safety Reporting List.

Chemical Test Rules
None of the chemicals in this product are under a Chemical Test Rule.
Section 12b
None of the chemicals are listed under TSCA Section 12b.
TSCA Significant New Use Rule
None of the chemicals in this material have a SNUR under TSCA.
CERCLA Hazardous Substances and corresponding RQs
None of the chemicals in this material have an RQ.
SARA Section 302 Extremely Hazardous Substances
None of the chemicals in this product have a TPQ.
Section 313 No chemicals are reportable under Section 313.
Clean Air Act:
This material does not contain any hazardous air pollutants.
This material does not contain any Class 1 Ozone depletors.
This material does not contain any Class 2 Ozone depletors.
Clean Water Act:
None of the chemicals in this product are listed as Hazardous Substances under the CWA.
None of the chemicals in this product are listed as Priority Pollutants under the CWA.
None of the chemicals in this product are listed as Toxic Pollutants under the CWA.
OSHA:
None of the chemicals in this product are considered highly hazardous by OSHA.
STATE
CAS# 85536-14-7 is not present on state lists from CA, PA, MN, MA, FL, or NJ.

California Prop 65

California No Significant Risk Level: None of the chemicals in this product are listed.

European/International Regulations
European Labeling in Accordance with EC Directives
Hazard Symbols:
C
Risk Phrases:
R 22 Harmful if swallowed.
R 35 Causes severe burns.

Safety Phrases:
S 26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S 36/37/39 Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face pr otection.
S 45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).

WGK (Water Danger/Protection)
CAS# 85536-14-7: 2
Canada - DSL/NDSL
CAS# 85536-14-7 is listed on Canada's DSL List.
Canada - WHMIS
This product has a WHMIS classification of E, D1B.
This product has been classified in accordance with the hazard criteria of the Controlled Products Regulations and the MSDS contains all of the information required by those regulations.
Canadian Ingredient Disclosure List

Section 16 - Additional Information

MSDS Creation Date: 9/25/1997
Revision #9 Date: 1/23/2008

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall Fisher be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if Fisher has been advised of the possibility of such damages.