



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**“ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΜΒΑΚΕΡΩΝ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΑ ΥΛΙΚΑ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΤΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ”**

ΓΚΟΓΚΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Ιωάννινα

Μάρτιος, 2022

© 2022 Γκόγκου Δέσποινα

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν.5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Ημερομηνία αίτησης της κ. Γκόγκου Δέσποινα:

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημοσθένης Λ. Γκιώκας

Θέμα: Τροποποίηση βαμβακερών υφασμάτων σε υπερυδρόφοβα υλικά για την απομάκρυνση αργού πετρελαίου και υπολειμμάτων πετρελαίου από το νερό.

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1009/

1. Δημοσθένης Λ. Γκιώκας, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. Γεώργιος Τσόγκας, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις:

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος

Μαρία Λουλούδη

Ξανθή Τουτουνζόγλου

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) με κατεύθυνση: «Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ.), του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκοπός της εργασίας ήταν η τροποποίηση βαμβακερών υφασμάτων σε υπερυδρόφοβα υλικά για την απομάκρυνση αργού πετρελαίου και υπολειμμάτων πετρελαίου από το νερό υπό στατικές και υπό δυναμικές συνθήκες.

Στην εκπόνηση της εργασίας αυτής, συνέβαλαν σε σημαντικό βαθμό τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντά μου Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Δημοσθένη Γκιώκα, για την καθοδήγηση και τις ανεκτίμητες συμβουλές του σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο. Επίσης, θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Εμμανουήλ Μάνο, στον Καθηγητή Δρ. Αθανάσιο Βλεσσίδα, στον Επίκουρο Καθηγητή Γεώργιο Τσόγκα, στην διδάκτορα Τατιάνα Χολέβα, στις υποψήφιες διδάκτορες Χαρά Τζιάσιου και Βάσια Γκούμα και στον μεταπτυχιακό φοιτητή Ηλία Μωυσιάδη για την αμέριστη βοήθεια και άριστη συνεργασία που μου προσέφεραν, αλλά και για το φιλικό κλίμα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πολύπλευρη συμπαράσταση κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Δέσποινα Γκόγκου

Ιωάννινα, Μάρτιος 2022

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Κεφάλαιο 1^ο Πετρέλαιο – Ιδιότητες & Διεργασίες	7
1.1.Εισαγωγή	8
1.2.Σύσταση του πετρελαίου	9
Ιδιότητες του πετρελαίου	11
1.3.Διεργασίες - Συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον	13
1.3.1.Μετακίνηση - Μετατόπιση (Transportation)	13
1.3.2.Εξάπλωση (Spreading)	13
1.3.3.Διασπορά (Dispersion)	14
1.3.4.Διάλυση (Dissolution)	14
1.3.5.Εξάτμιση (Evaporation)	15
1.3.6.Οξείδωση (Oxidation)	15
1.3.7.Γαλακτωματοποίηση (Emulsification)	16
1.3.8.Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)	16
1.3.9.Καθίζηση / Κατακρήμνιση (Sinking / Sedimentation)	17
Κεφάλαιο 2^ο Πετρελαϊκή ρύπανση – Πηγές & Επιπτώσεις	19
2.1.Εισαγωγή	20
2.2.Πηγές πετρελαϊκής ρύπανσης	21
2.3.Συνέπειες πετρελαϊκής ρύπανσης	24
2.3.1.Τοξικότητα πετρελαίου	24
2.3.2.Επιπτώσεις στον άνθρωπο	25
2.3.3.Επιπτώσεις στην πανίδα	26
2.3.4.Επιπτώσεις στην χλωρίδα	28

Κεφάλαιο 3^ο Μέθοδοι απομάκρυνσης πετρελαίου από το περιβάλλον	29
3.1.Εισαγωγή	30
3.2.Απομάκρυνση πετρελαίου από τα υδάτινα συστήματα	31
3.2.1.Μηχανικός καθαρισμός	31
3.2.1.1.Πλωτά φράγματα	31
3.2.1.2.Πετρελαιοσυλλέκτες	32
3.2.1.3.Σκάφη περισυλλογής	32
3.2.1.4.Υλικά ρόφησης	33
3.2.1.4.1.Βιοϋλικά	33
3.2.1.4.2.Υλικά με βάση τον άνθρακα	34
3.2.1.4.3.Υλικά με μεταλλο-οργανικά πολυμερή	39
3.2.1.4.4.Διάφορα προσροφητικά υλικά	43
3.2.2.Χημικός Καθαρισμός	46
3.2.2.1.Χημικά διασκορπιστικά	46
3.2.2.2.Επιτόπου καύση	47
3.2.3.Φυσικός Καθαρισμός	48
3.3.Απομάκρυνση πετρελαίου από τις ακτές	48
Κεφάλαιο 4^ο Πειραματικό Μέρος	50
4.1.Εισαγωγή	51
4.2.Υλικά	53
4.3.Εξοπλισμός και Όργανα	53
4.4.Παρασκευή υπερυδροφόβων βαμβακερών υφασμάτων	54
4.5.Πειραματικές διαδικασίες στατικής απομάκρυνσης αργού πετρελαίου και απομάκρυνσης υπολειμμάτων πετρελαίου υπό συνθήκες ροής	55

4.6.Ανάλυση υπολειμμάτων πετρελαίου στο νερό	56
4.7.Σύνθεση υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων	56
4.8.Βελτιστοποίηση υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων	58
4.9.Χαρακτηρισμός υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων	61
4.10.Σταθερότητα υπερυδροφобης επίστρωσης στα βαμβακερά υφάσματα	67
4.11.Εξέταση άλλων μεταλλικών ιόντων και μειγμάτων μετάλλων ως συνδετικών παραγόντων	68
4.12.Σύγκριση μεθόδων σύνθεσης υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων	72
4.13.Αφαίρεση ελαίων, πετρελαίου και υπολειμμάτων του από το νερό	75
4.13.1.Αφαίρεση ελαίων και πετρελαίου υπό στατικές συνθήκες	75
4.13.2.Αφαίρεση πετρελαίου υπό συνθήκες ροής	76
4.14.Επαναχρησιμοποίηση υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων	79
Συμπεράσματα	80
Βιβλιογραφία	82
Περίληψη	98
Abstract	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



1. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1.1. Εισαγωγή

Το πετρέλαιο είναι ένα παχύρρευστο, σκουρόχρωμο, υγρό μίγμα υδρογονανθράκων, το οποίο αποτελεί τη σπουδαιότερη φυσική πηγή ενέργειας. Η σύσταση και οι ιδιότητές του, το έχουν κάνει να θεωρείται «μαύρος χρυσός» και να αποτελεί μια παγκόσμια κινητήρια δύναμη.

Με το πέρασμα των ετών, παρατηρείται μια συνεχή αύξηση στη χρήση του πετρελαίου. Η παγκόσμια παραγωγή του ανέρχεται στα 3-4 δισεκατομμύρια το χρόνο. Λόγω της αυξημένης χρήσης του, η ρύπανση από πετρέλαιο δημιουργεί όλο και μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα (Urakawa et.al., 2019) (Ozigis et.al. 2019). Σύμφωνα με έρευνες, τεράστιες είναι οι ποσότητες που καταλήγουν σκόπιμα, ή μη, στα θαλάσσια συστήματα, προκαλώντας ιδιαίτερα επιβλαβείς συνέπειες στον υδάτινο κόσμο. Πρόκειται για το φαινόμενο των πετρελαιοκηλίδων και την επακόλουθη ρύπανση που δημιουργούν.

Το πετρέλαιο εισέρχεται στη θάλασσα με διάφορους τρόπους. Συνολικά, πάνω από 2 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου από κάθε πηγή το χρόνο, εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων πετρελαίου αλλάζουν ύστερα απ' την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον και τη συσσώρευσή τους σε εδάφη και ιζήματα. Οι καιρικές συνθήκες επηρεάζουν τη σύνθεση των μιγμάτων υδρογονανθράκων και την τοξικότητά τους. Η παραμονή του πετρελαίου στο περιβάλλον, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος του, ο βαθμός έκθεσής του, η εποχή και διαρκεί από μερικές έως πολλές δεκαετίες.

Το πετρέλαιο από τη στιγμή που θα καταλήξει στο περιβάλλον, υφίσταται μια σειρά διεργασιών: εξάπλωση, μετακίνηση, εξάτμιση, διάλυση, διασπορά, γαλακτωματοποίηση, βιοαποικοδόμηση, οξειδωση, και καθίζηση/κατακρήμνιση. Οι διεργασίες αυτές εξαρτώνται από την σύσταση και τις ιδιότητες του πετρελαίου, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια.

1.2. Σύσταση του πετρελαίου

Το αργό, ανεπεξέργαστο πετρέλαιο είναι ένα σκουρόχρωμο υγρό μίγμα υδρογονανθράκων (στερεών και αερίων) με κολλώδη μορφή (Marigomez I., 2014). Η αναλογία είναι περίπου 2 άτομα υδρογόνου προς ένα άτομο άνθρακα (Hassanshahian & Carpello, 2013). Στο ανεπεξέργαστο πετρέλαιο υπάρχουν, επιπλέον, σε χαμηλό ποσοστό, ενώσεις θείου, οξυγόνου και αζώτου, χλωριούχο νάτριο και άλλα στοιχεία (π.χ. βανάδιο, νικέλιο, μόλυβδος, υδράργυρος) (Marigomez I., 2014), (Clark R.B., 2003). Ένα μέσο αργό πετρέλαιο περιέχει ~ 84 % άνθρακα, ~ 14 % υδρογόνο, ~ 1-3 % θείο, ~ 1 % άζωτο, ~ 1 % οξυγόνο, ~ 0,1 % ανόργανα συστατικά και άλατα (USEPA, 2011). Η σύνθεση του πετρελαίου διαφέρει και εξαρτάται από την πηγή που αυτό έχει προέλθει (Marigomez I., 2014). Οι υδρογονάνθρακες με 1 έως 4 άτομα άνθρακα βρίσκονται στην αέρια κατάσταση, με 5 έως 16 άτομα άνθρακα στην υγρή και με πάνω από 17 άτομα άνθρακα στην στερεή κατάσταση. Τα ακατέργαστα έλαια θα μπορούσαν να ταξινομηθούν βάση του μοριακού τους βάρους σε ελαφριά, μεσαία και βαριά έλαια (Hassanshahian & Carpello, 2013).

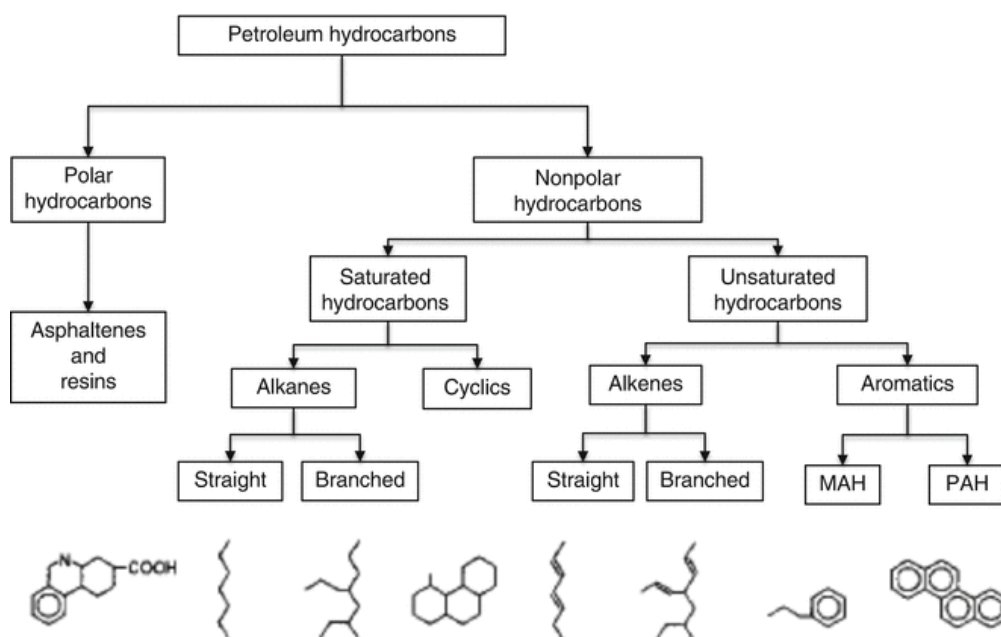
Τα ακατέργαστα έλαια είναι εξαιρετικά πολύπλοκα μίγματα χημικών ενώσεων. Κάθε έλαιο έχει μια μοναδική σύνθεση ή «χημικό αποτύπωμα» που συνήθως αποτελείται από μικρά συστατικά όπως μέταλλα, θείο, νερό και 4 μεγάλες κατηγορίες ενώσεων:

1. **Κορεσμένες ενώσεις** (n-αλκάνια, ισο-αλκάνια, κυκλο-αλκάνια) : Η πιο άφθονη κατηγορία χημικών στο πετρέλαιο. Οι ενώσεις αυτές, είναι αδιάλυτες στο νερό, βιοδιασπώνται εύκολα και είναι μη τοξικές. Τα κυκλοαλκάνια 5-6 ατόμων άνθρακα αποτελούν το 30-60 % του αργού πετρελαίου, ενώ οι αρωματικές ενώσεις το 2-4 % (Clark R.B., 2003).
2. **Αρωματικές ενώσεις** (Μονο-αρωματικές ενώσεις, Πολύ-κυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, Ναφθeno-αρωματικές ενώσεις) : Ενώσεις με υψηλότερη τοξικότητα και ανθεκτικότητα από την παραπάνω κατηγορία των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Η σύνδεση αλειφατικών ομάδων με αρωματικούς δακτυλίους έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισομερών και

ομόλογων σειρών. Στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες υπάγονται οι μονοκυκλικές και οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (Poly-Aromatic Hydrocarbons). Το πετρέλαιο περιλαμβάνει περισσότερους από 30 PAHs. Από αυτούς, 16 έχουν οριστεί ως ρύποι προτεραιότητας και 7 ως πιθανοί καρκινογόνοι παράγοντες για τον άνθρωπο, σύμφωνα με τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Συνεπώς, χρήζουν ιδιαίτερης περιβαλλοντικής σημασίας (Texas B., 2001).

3. **Ασφαλτένια** : Τα ασφαλτένια είναι τα πιο πολύπλοκα και υψηλότερου μοριακού βάρους συστατικά του πετρελαίου. Είναι τα λιγότερο ευαίσθητα σε βιοαποικοδόμηση, έχουν υψηλό ιξώδες και είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό.
4. **Ρητίνες** : Αρωματικές ενώσεις με δακτυλίους που μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα όπως θείο, οξυγόνο ή άζωτο. Σχετίζονται με τα ασφαλτένια, όμως έχουν μικρότερο μοριακό βάρος και αρωματικό περιεχόμενο (Lee, 2015).

Η κατηγοριοποίηση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου μαζί με ορισμένα παραδείγματα, φαίνονται στην Εικόνα 1.1. (Coulon F. & Wu G., 2014).



Εικόνα 1.1. Κατηγοριοποίηση αρωματικών υδρογονανθράκων.

Ιδιότητες του πετρελαίου

Τα έλαια μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες/τάξεις ανάλογα με τις ιδιότητές τους, σύμφωνα με τον Πίνακα 1.1. (Marigomez I., 2014).

Πίνακας 1.1. Κατηγοριοποίηση ελαίων βάση των ιδιοτήτων τους.

Κατηγορία	Όνομα	Περιγραφή
Τάξη Α	Ελαφρά έλαια	Υψηλή πτητικότητα, Υψηλή ρευστότητα, Έντονη μυρωδιά, Ευφλεκτότητα, Ικανότητα διείσδυσης στο έδαφος
Τάξη Β	Μη κολλώδη έλαια	Χαμηλή πτητικότητα, Κηρώδης αίσθηση, Δυνατότητα απομάκρυνσης
Τάξη Γ	Βαριά, κολλώδη έλαια	Χαμηλή πτητικότητα, Προσκόλληση στις επιφάνειες
Τάξη Δ	Μη ρευστά έλαια	Μηδενική πτητικότητα, Λιώσιμο κατά τη θέρμανση

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του πετρελαίου που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του στο περιβάλλον είναι οι ακόλουθες :

Η **πυκνότητα** εξαρτάται από τη σύσταση του πετρελαίου και λαμβάνει τιμές από $0,7 \text{ g/cm}^3$ (ελαφρά πετρέλαια) έως και λίγο μεγαλύτερες του $1,0 \text{ g/cm}^3$ (βαριά πισσώδη πετρέλαια) σε συνήθεις θερμοκρασίες.

Το **ιξώδες** του πετρελαίου αποτελεί μέτρο της αντίστασής του στη ροή. Πετρέλαια με υψηλό ιξώδες ρέουν πιο δύσκολα σε σχέση με πετρέλαια χαμηλότερου ιξώδους. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ιξώδους.

Ως **σημείο ροής** ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο εξακολουθεί να ρέει. Το σημείο ροής εξαρτάται από το περιεχόμενο του πετρελαίου σε ασφαλτένια και κηρούς (National Research Council, 2003).

Η **διαλυτότητα** του αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος ($20-28 \text{ }^{\circ}\text{C}$) εξαρτάται από τη σύσταση του πετρελαίου,

την αλατότητα, τη θερμοκρασία και τις υπόλοιπες ιδιότητες του νερού (Hamam et.al., 1988).

Το **χρώμα** του πετρελαίου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων και από τη σύσταση του πετρελαίου. Ποικίλει από κίτρινο, πορτοκαλί και μαύρο (ασφαλτενικά πετρέλαια), πράσινο (παραφινικό), έως και μπλε (ναφθενικό).

Η **επιφανειακή τάση** καθορίζει την ικανότητα του πετρελαίου να εξαπλώνεται και επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η τάση του πετρελαίου να εξαπλώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό.

Τα χαρακτηριστικά διύλισης ενός πετρελαίου αποτελούν μέτρο της **πτητικότητάς** του. Ως διύλιση ορίζεται ο διαχωρισμός των συστατικών/κλασμάτων του αργού πετρελαίου σε προϊόντα προς κατανάλωση. Πιο συγκεκριμένα, η διύλιση αποτελεί μια διαδικασία κλασματικής απόσταξης κατά την οποία το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται, τα διάφορα κλάσματά του φτάνουν στο σημείο βρασμού τους, εξατμίζονται και κατόπιν ψύχονται και συμπυκνώνονται ξεχωριστά. Κατ' αυτόν τον τρόπο, διαχωρίζονται. Τα κλάσματα διύλισης του αργού πετρελαίου φαίνονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Κλάσματα διύλισης πετρελαίου.

Κλάσμα πετρελαίου	Σημείο βρασμού (°C)	Αριθμός ατόμων C
Αέρια πετρελαίου	30	3-4
Ελαφριά βενζίνη	30-140	4-6
Νάφθα	120-175	7-10
Κηροζίνη	165-200	10-14
Ντίζελ	175-365	15-20
Μαζούτ, Ασφαλτικό υπόλειμμα	350	≥ 20

Η ελαφριά βενζίνη συνιστά τη βάση της βενζίνης, η νάφθα χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πετροχημικών, το μαζούτ ως καύσιμο στα πλοία και

τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και το ασφατικό υπόλειμμα στην παραγωγή πίσσας. Στα πετροχημικά προϊόντα που προέρχονται από τη νάφθα περιλαμβάνονται πλαστικά, εντομοκτόνα, απορρυπαντικά, αρώματα, συντηρητικά, παυσίπονα, αντιβιοτικά και διάφορα άλλα προϊόντα άκρως σημαντικά στην καθημερινή ζωή (Clark R.B., 2003).

1.3. Διεργασίες/Συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον

1.3.1. Μετακίνηση/Μετατόπιση (Transportation)

Οι πετρελαιοκηλίδες δεν παραμένουν σε ένα σημείο στην επιφάνεια της θάλασσας αλλά μετακινούνται με ταχύτητα που επηρεάζεται από την ταχύτητα των ρευμάτων και την ταχύτητα του ανέμου. Οι άνεμοι ευθύνονται για την επιφανειακή μετακίνηση του πετρελαίου, ενώ τα θαλάσσια ρεύματα για την υπο-επιφανειακή μετατόπιση (Clark R.B., 2003), (Κραγιοπούλου Ε., 2014).

1.3.2. Εξάπλωση (Spreading)

Το πετρέλαιο ως υγρό δυσδιάλυτο στο νερό και με μικρότερη πυκνότητα από αυτό, όταν εκχυθεί στη θάλασσα, εξαπλώνεται στην επιφάνειά της, δημιουργώντας ένα λεπτό υμένιο, την λεγόμενη πετρελαιοκηλίδα. Η φύση του πετρελαίου και η θερμοκρασία της θάλασσας επηρεάζουν το πάχος καθώς και τον ρυθμό εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας. Για παράδειγμα, ένα ελαφρύ πετρέλαιο θα εξαπλωθεί πιο γρήγορα σε σχέση με ένα βαρύ έλαιο. Επίσης, η υψηλή θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την γρηγορότερη εξάπλωση του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας. Αρχικά, η πετρελαιοκηλίδα έχει τη μορφή μιας συνεκτικής κηλίδας. Γρήγορα όμως αρχίζει και σπάει σε μικρότερα κομμάτια. Επίσης, σε ανοιχτές θάλασσες, δημιουργούνται στενές ζώνες παράλληλες με την κατεύθυνση του ανέμου. Το χρώμα της πετρελαιοκηλίδας όσο αυτή εξαπλώνεται στην επιφάνεια της

θάλασσας αλλάζει από μαύρο ή σκούρο καφέ σε ιριδίζον και ασημί και το πάχος της μειώνεται (Clark R.B., 2003), (Prince R.C., 2014).

1.3.3. Διασπορά (Dispersion)

Τα κύματα και η τύρβη προσφέρουν την απαραίτητη ενέργεια ώστε η πετρελαιοκηλίδες στην επιφάνεια της θάλασσας να σπάσουν σε μικρά σταγονίδια πετρελαίου με διάμετρο $< 70 \mu\text{m}$. Τα σταγονίδια αυτά, έχουν την τάση να βυθίζονται στο νερό και όχι να μένουν στην επιφάνειά του. Αιωρούνται λοιπόν στην στήλη του νερού σχηματίζοντας ένα γαλάκτωμα πετρελαίου σε νερό. Αντίθετα, τα σταγονίδια μεγάλης διαμέτρου επιστρέφουν στην επιφάνεια της θάλασσας, συσσωματώνονται και δημιουργούν ξανά μια πετρελαιοκηλίδα. Απ' τη μια πλευρά, η διασπορά απομακρύνει το πετρέλαιο από την επιφάνεια της θάλασσας και έτσι τα πουλιά δεν εκτίθενται σε αυτό όταν βουτάνε για αναζήτηση τροφής. Απ' την άλλη όμως, με το φαινόμενο της διασποράς, το πετρέλαιο δεν εξαφανίζεται από τη θάλασσα όπως συμβαίνει για παράδειγμα με την εξάτμιση. Αντιθέτως, απλά μεταφέρεται από την επιφάνεια της θάλασσας και διαχέεται σε όλο τον όγκο του νερού, όπου μπορεί να προκαλέσει τοξική δράση στους διάφορους οργανισμούς του. Επιπλέον, τα σταγονίδια μπορεί να προσροφηθούν από αιωρούμενα σωματίδια ιζήματος και σιγά-σιγά να καταβυθιστούν (ITOPF, 2011a), (Prince R.C., 2014).

1.3.4. Διάλυση (Dissolution)

Τα συστατικά του πετρελαίου στο νερό διαλύονται σε μικρό ποσοστό. Το ποσοστό αυτό, μειώνεται ακόμη περισσότερο με την αύξηση του μοριακού τους βάρους. Όμως, επειδή τα κλάσματα μικρού βάρους που μπορούν να διαλυθούν στο νερό, είναι ταυτόχρονα και πτητικά, η διάλυση και η εξάτμιση δρουν ανταγωνιστικά (Clark R.B., 2003). Όμως, τα αποτελέσματα των δύο διαδικασιών είναι εντελώς διαφορετικά. Κατά τη διάλυση, οι υδρογονάνθρακες εισέρχονται στην υδάτινη φάση προκαλώντας διάφορα προβλήματα στους θαλάσσιους οργανισμούς από πιθανή πρόσληψή τους, σε αντίθεση με την εξάτμιση κατά την οποία οι

υδρογονάνθρακες απομακρύνονται από το θαλάσσιο περιβάλλον (Κραγιπούλου Ε., 2014).

1.3.5. Εξάτμιση (Evaporation)

Με τον όρο εξάτμιση, εννοείται η διαδικασία μεταφοράς μέρους της μάζας του πετρελαίου από την πετρελαιοκηλίδα που βρίσκεται στην επιφάνεια της θάλασσας, στην ατμόσφαιρα. Από τη στιγμή της διαρροής, η σύσταση της πετρελαιοκηλίδας αλλάζει συνεχώς. «Λεπτές» πετρελαιοκηλίδες παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό εξάτμισης σε σχέση με τις «παχιές» πετρελαιοκηλίδες. Κατά συνέπεια, η εξάπλωση ευνοεί την εξάτμιση, καθώς το πάχος μειώνεται και η επιφάνεια αυξάνεται. Τα κλάσματα μικρού μοριακού βάρους εξατμίζονται πιο γρήγορα. Ο ρυθμός εξάτμισης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως η φύση του πετρελαίου, το πάχος της πετρελαιοκηλίδας, η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία και η ταχύτητα του ανέμου. Υπολογίζεται ότι ποσοστό ίσο με το 20-50 % του όγκου του αργού πετρελαίου μπορεί να απομακρυνθεί με εξάτμιση, ανάλογα με τη σύστασή του και τις καιρικές συνθήκες. Συνεπώς, η εξάτμιση αποτελεί έναν σημαντικό φυσικό παράγοντα για την απομάκρυνση του πετρελαίου. Όμως, η ποσότητα του πετρελαίου που υφίσταται εξάτμιση, συνεχίζει να υπάρχει στην ατμόσφαιρα και μέρος της μπορεί να επιστρέψει και πάλι μέσω των βροχών (Clark R.B., 2003), (Prince R.C., 2014).

1.3.6. Οξείδωση (Oxidation)

Με τον όρο οξείδωση, εννοείται η χημική αντίδραση των υδρογονανθράκων με το οξυγόνο. Πραγματοποιείται στην επιφάνεια της θάλασσας και ευνοείται σε περιπτώσεις πετρελαιοκηλίδων λεπτού πάχους. Παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, συμβαίνει το φαινόμενο της φωτοοξείδωσης ή αλλιώς, φωτοχημικής οξείδωσης. Η φωτοοξείδωση, εξαρτάται από τη χημική σύσταση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου και από τις καιρικές συνθήκες (Κραγιπούλου Ε., 2014).

1.3.7. Γαλακτωματοποίηση (Emulsification)

Με τον όρο γαλακτωματοποίηση του πετρελαίου σε νερό, εννοείται η διάσπαση του πετρελαίου σε σταγονίδια και η διασπορά τους στη στήλη του νερού λόγω έντονου κυματισμού ή υψηλής ταχύτητας του ανέμου. Κατά τη διαδικασία αυτή, η χημική σύσταση του πετρελαίου δεν αλλάζει. Πολλοί τύποι αργού πετρελαίου έχουν την τάση να απορροφούν νερό και να σχηματίζουν γαλακτώματα πετρελαίου-νερού. Τα γαλακτώματα διασπώνται πιο δύσκολα από τους μικροοργανισμούς συγκριτικά με το σκέτο πετρέλαιο (Carpello S., 2012). Όσο αυξάνεται το ποσοστό του νερού στο γαλάκτωμα, τόσο αλλάζει το χρώμα του από μαύρο σε κόκκινο και τέλος σε πορτοκαλί. Τα γαλακτώματα μετακινούνται στη στήλη του νερού μέσω των κυμάτων. Η τελική τους κατάληξη μπορεί να είναι είτε διάλυση, είτε βιοδιάσπαση είτε εναπόθεση στα ιζήματα, γεγονός αρκετά επικίνδυνο για τους μικροοργανισμούς (Κραγιπούλου Ε., 2014).

1.3.8. Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)

Η βιοαποικοδόμηση ή βιοδιάσπαση του πετρελαίου γίνεται από βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα και άλλους μικροοργανισμούς του θαλασσινού νερού, οι οποίοι μετασχηματίζουν τη δομή του πετρελαίου διασπώντας το τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων διασπάται από συγκεκριμένο τύπο μικροοργανισμού. Έτσι, για να ολοκληρωθεί, απαιτείται ταυτόχρονη δράση μεγάλου εύρους μικροοργανισμών (ITOPF, 2011a), (Κραγιπούλου Ε., 2014), (Carpello S., 2007).

Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές μπορούν επίσης να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό και την έκταση της βιοαποικοδόμησης (Atlas R.M., 1981). Πιο συγκεκριμένα, το **οξυγόνο** αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές απαιτήσεις για μικροβιακή αποικοδόμηση υδρογονανθράκων καθώς επιταχύνει τη διαδικασία. Απαιτούνται 3-4 μέρη οξυγόνου για τη διάσπαση 1 μέρους υδρογονάνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Βιοαποικοδόμηση απουσία οξυγόνου (αναερόβια) συμβαίνει, αλλά σε αμελητέα ποσοστά. Τα ποσοστά του οξυγόνου είναι μεγαλύτερα στην επιφάνεια της θάλασσας. Συνεπώς, πετρέλαιο βυθισμένο στον

πυθμένα της θάλασσας και καλυμμένο από ιζήματα χρειάζεται πολύ περισσότερο χρόνο για να αποικοδομηθεί (Caruso et.al., 2004), (Lebaron, 1999).

Θρεπτικά συστατικά όπως ο σίδηρος, ο φώσφορος και το άζωτο, παίζουν πολύ πιο κρίσιμο ρόλο από ότι το οξυγόνο. Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η ανεπαρκής ποσότητα των συστατικών αυτών, οδηγεί σε αργό ρυθμό βιοαποικοδόμησης (Pruthi & Cameotra, 1997). Μελέτες προσπάθησαν να προσαρμόσουν τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών με τη προσθήκη κατάλληλων λιπασμάτων και με άλλες μεθόδους, για την επιτάχυνση της βιοαποικοδόμησης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (Lebaron et.al., 1999), (Kloos et.al., 1999), (Hassanshahian M., 2010), (Das K., 2006).

Η **θερμοκρασία** του θαλασσινού νερού ποικίλει από -2 έως 35 °C (Anderson & Lovley, 2000). Βιοαποικοδόμηση έχει παρατηρηθεί σε όλο αυτό το εύρος των θερμοκρασιών. Τα ποσοστά της βιοαποικοδόμησης αυξάνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίστοιχα μειώνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το πετρέλαιο έχει υψηλότερο ιξώδες, μικρότερη εξάπλωση και κατά συνέπεια μικρότερη επιφάνεια είναι διαθέσιμη στους μικροοργανισμούς για αποικοδόμηση (Hassanshahian & Carpello, 2013).

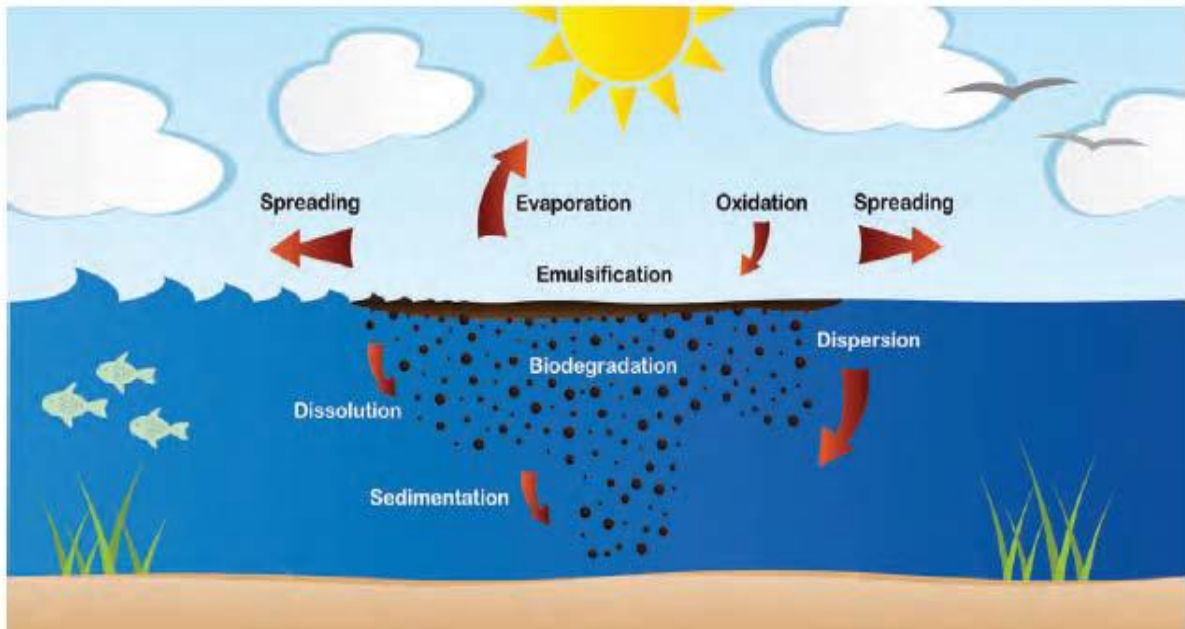
Διάφορες ακόμη μεταβλητές συμπεριλαμβανομένης της **πίεσης**, της **αλατότητας** και του **pH**, μπορεί να παρουσιάσουν σημαντική επίδραση στα ποσοστά βιοαποικοδόμησης. Αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ποσοστών βιοαποικοδόμησης. Η αλατότητα και το pH στα θαλάσσια περιβάλλοντα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις οπότε δε φαίνεται να έχουν τόσο σημαντική επίδραση στα ποσοστά βιοαποικοδόμησης (Li ZY et.al., 2007).

1.3.9. Καθίζηση-Κατακρήμνιση (Sinking-Sedimentation)

Η χρόνια παραμονή του πετρελαίου στο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την γήρανσή του, την αύξηση της πυκνότητάς του και κατά συνέπεια την βύθιση ορισμένων κλασμάτων υψηλού μοριακού βάρους στον πυθμένα της θάλασσας. Το πετρέλαιο εισχωρεί στα ιζήματα και καθώς δεν έρχεται πλέον σε επαφή με οξυγόνο (αναερόβιες συνθήκες), δεν μπορεί να βιοσπασπαστεί. Ως αποτέλεσμα, το

πετρέλαιο παραμένει στη θάλασσα σταθερό για εκατομμύρια χρόνια με τη μορφή απολιθωμάτων (Κραγιοπούλου Ε., 2014).

Στην Εικόνα 1.2. απεικονίζονται οι προαναφερθείσες διεργασίες του πετρελαίου στο περιβάλλον.



Εικόνα 1.2. Διεργασίες πετρελαίου στο περιβάλλον (ITOPF 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΕΤΡΕΛΑΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΠΗΓΕΣ & ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ



2. ΠΕΤΡΕΛΑΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ – ΠΗΓΕΣ & ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

2.1. Εισαγωγή

Κοιτάσματα πετρελαίου διαρρέουν στην επιφάνεια της γης επί χιλιετίες. Σύμφωνα με έρευνα του National Research Council των ΗΠΑ (2003), οι φυσικές πηγές συνιστούν την μεγαλύτερη πηγή πετρελαίου στα θαλάσσια συστήματα, με ποσοστό που ανέρχεται στο 47 % επί του συνόλου. Η ρύπανση των υδάτων από πετρέλαιο μπορεί επίσης να αποδοθεί στο γεγονός ότι η μεταφορά της μισής περίπου ποσότητας του πετρελαίου γίνεται δια θαλάσσης και κατά τη μεταφορά, μπορεί να προκύψουν διάφορα ατυχήματα με αποτέλεσμα το πετρέλαιο να καταλήξει στο περιβάλλον. Η μεταφορά συνεισφέρει με ποσοστό 12 % στις συνολικές εισροές του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Εκτός από τη διαρροή κατά τη μεταφορά, υπάρχουν και άλλες πηγές εισόδου του πετρελαίου στα θαλάσσια συστήματα όπως η κατανάλωση του πετρελαίου που ευθύνεται για το 38 % των συνολικών εισροών. Τέλος, η παραγωγή του πετρελαίου συνεισφέρει στην θαλάσσια ρύπανση από πετρέλαιο σε ποσοστό 3 % (Hassanshahian & Carrello, 2013).



Σχήμα 2.1. Πηγές πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η διαρροή του πετρελαίου επηρεάζεται από διάφορες μεταβλητές όπως η ποσότητα, ο τύπος του πετρελαίου, η τοποθεσία, το μέγεθος και ο ρυθμός της διαρροής (Ramseur, 2012), (Chang et.al., 2014). Το πετρέλαιο όταν εισέλθει σε υδάτινα συστήματα όπως η θάλασσα, διασπάται σε πολλά διαφορετικά χημικά και φυσικά συστατικά που εξαπλώνονται, επιπλέουν, αιωρούνται στο νερό, βυθίζονται στον πυθμένα ή επικάθονται στα ιζήματα και επικαλύπτουν οργανισμούς και παράκτιους βιότοπους (ακτές, παραλίες κ.λπ.) με σημαντικές αρνητικές συνέπειες (Ross J.P., 2010), (Ober H.K., 2010), (Overview of Environmental Impacts, 2017).

2.2. Πηγές πετρελαϊκής ρύπανσης

Η **παραγωγή** του πετρελαίου αποτελεί σημαντική πηγή πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον σε ποσοστό 3 % επί του συνόλου, παγκοσμίως. Σε ορισμένες περιπτώσεις, κατά την εξόρυξη, πετρέλαιο μπορεί να διαρρεύσει με έκρηξη. Τότε, μέχρι η διαρροή να τεθεί υπό έλεγχο, μεγάλες ποσότητες πετρελαίου απελευθερώνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι τεχνολογικές εξελίξεις, η συνεχής εκπαίδευση και η κατάρτιση του προσωπικού, έχουν συντελέσει στη σταδιακή μείωση των διαρροών (National Research Council, 2003).

Η **μεταφορά** του πετρελαίου, παγκοσμίως, συνεισφέρει σε ποσοστό 12 % στο σύνολο του πετρελαίου που απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Κατά τη μεταφορά του από το κοίτασμα στα διυλιστήρια και εν συνεχεία, από τα διυλιστήρια στην κατανάλωση, μπορεί να πραγματοποιηθούν διαρροές (National Research Council, 2003). Σε περίπτωση ατυχήματος, εκτός από την ποσότητα του πετρελαίου που έχει απελευθερωθεί στη θάλασσα, ο τύπος του πετρελαίου, οι καιρικές συνθήκες, η εποχή, τα χαρακτηριστικά της περιοχής του ατυχήματος (φυσικά, οικολογικά κ.λπ.) και οι τρόποι αντιμετώπισης που επιλέγονται, διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον (White & Baker, 1999).

Τέλος, κατά τη **χρήση** του πετρελαίου πραγματοποιούνται εκροές στις αστικές περιοχές από αυτοκίνητα, πετρελαιοφόρα και πλοία. Οι εκροές αυτές αποτελούν μεγάλη πηγή ρύπανσης σε ποσοστό που αγγίζει το 38 %. Κατά την εξόρυξη και την μεταφορά του πετρελαίου, μπορεί να συμβούν σημαντικά ατυχήματα, όμως η

κατανάλωση του πετρελαίου προκαλεί μακροπρόθεσμα προβλήματα με αργές και χρόνιες διαρροές.

Πίνακας 2.1. Εισροές πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον (National Research Council, 2003).

Πηγή	Καλύτερη εκτίμηση ($\times 10^3$ τόνοι)	Ελάχιστο ($\times 10^3$ τόνοι)	Μέγιστο ($\times 10^3$ τόνοι)	Ποσοστό επί του συνόλου των εισορών (%)
Φυσικές διαρροές	600	200	2.000	47,3
Εξόρυξη/Παραγωγή πετρελαίου	38	20	62	3,0
Πλατφόρμες	0,86	0,29	1,4	0,1
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	1,3	0,38	2,6	0,1
Παραγόμενο νερό	36	19	58	2,8
Μεταφορά πετρελαίου	153	120	260	12,1
Διαρροές αγωγών	12	6,1	37	0,9
Ατυχήματα πετρελαιοφόρων	100	93	130	7,9
Λειτουργικές διαρροές (εκπλύματα φορτίου)	36	18	72	2,8
Διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις	4,9	2,4	15	0,4
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	0,4	0,2	1	0,1
Χρήση/Κατανάλωση πετρελαίου	480	130	6.000	37,6
Χερσαίες πηγές (ποτάμια, απορροές)	140	6,8	5.000	11,0
Ατυχήματα πλοίων (εκτός από πετρελαιοφόρα)	7,1	6,5	8,8	0,6
Λειτουργικές διαρροές από μηχανές (σκάφη ≥ 100 GT)	270	90	810	21,3
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	52	23	200	4,1
Απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών	7,5	5,0	22	0,6
Γενικό Σύνολο	1.300	470	8.300	100%

2.3. Συνέπειες πετρελαϊκής ρύπανσης

2.3.1. Τοξικότητα πετρελαίου

Με τον όρο τοξικότητα εννοούμε τον βαθμό στον οποίο μια ουσία μπορεί να βλάψει έναν οργανισμό. Αποτελεί μέτρο των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Ryer Powder et.al., 1996). Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του πετρελαίου είναι συνήθως αρνητικές επειδή είναι τοξικές σχεδόν για όλες τις μορφές ζωής. Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα διαφορετικών οργανικών ενώσεων, πολλές από τις οποίες είναι ιδιαίτερα τοξικές και καρκινογόνες (Prasad & Kumari, 1987). Η ταξινόμηση των συστατικών του πετρελαίου βάση της τοξικότητάς τους σχετίζεται με τη χημική τους δομή και έχει ως εξής : αλκάνια < κυκλικοί υδρογονάνθρακες < αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Υψηλότερη τοξικότητα έχουν οι ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, τα οκτάνια και τα δεκάνια είναι ισχυρά τοξικές ενώσεις, σε αντίθεση με τα δωδεκάνια και τις παραφίνες οι οποίες είναι σχεδόν μη τοξικές (Clark R.B., 2003).

Το πετρέλαιο και τα πετροχημικά προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον τόσο με φυσικά όσο και με χημικά/τοξικά μέσα. Οι φυσικές επιπτώσεις του πετρελαίου, προκύπτουν από την τάση του να καλύπτει επιφάνειες, εμποδίζοντας έτσι ορισμένες φορές τη σίτιση διαφόρων ζώων όπως πουλιά και ψάρια (Marigomez I., 2014). Με φυσικά μέσα δρουν, για παράδειγμα, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες μακράς αλυσίδας. Οι χημικές επιπτώσεις του πετρελαίου αφορούν την τοξική τους δράση στους οργανισμούς. Για παράδειγμα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες ενώσεις και οι ενώσεις με χαμηλά σημεία βρασμού, έχουν χημικές/τοξικές επιπτώσεις. Οι επιπτώσεις του αργού πετρελαίου στο περιβάλλον, εξαρτώνται από τη χημική του σύσταση, την ανθεκτικότητα των ενώσεών του αλλά και από τις καιρικές συνθήκες. Για παράδειγμα, η έκθεση του πετρελαίου στο ηλιακό φως, αυξάνει την τοξικότητα του υδατοδιαλυτού κλάσματος του πετρελαίου (WSF), καθώς αποτελείται από πολικές ενώσεις και από ενώσεις υδρογονάνθρακα που είναι φωτοτοξικές ή που εμφανίζουν φωτοενισχυμένη τοξικότητα.

Στον Πίνακα 2.2., φαίνονται οι τοξικές επιδράσεις για ορισμένους χαρακτηριστικούς υδρογονάνθρακες του πετρελαίου (Ryer Powder et.al., 1996).

Πίνακας 2.2. Τοξικές επιδράσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου.

Άτομα Άνθρακα	Ένωση Αναφοράς	Τοξική επίδραση
C ₅	n-Πεντάνιο	Νάρκωση, Ερεθισμός
C ₅ – C ₈	n-Εξάνιο	Νευροτοξικότητα
C ₆ – C ₁₁	Ορυκτά αποστάγματα	Αυξημένα ηπατικά ένζυμα στους ανθρώπους
C ₉ – C ₁₈ (Αλειφατικά)	n-Nonane	Νευροτοξικότητα
C ₉ – C ₂₂ (Αρωματικά)	Πυρένιο	Νευροτοξικότητα
C ₉ – C ₂₀	Ντίζελ	Ήπιες ιστολογικές αλλαγές στο ήπαρ
C ₁₉ – C ₅₀	Λευκό ορυκτέλαιο	Διάρροια

2.3.2. Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Η έκθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα, από την δερματική επαφή με το πετρέλαιο στο χώρο εργασίας ή στο περιβάλλον, είτε έμμεσα, από την επαφή με αντικείμενα στον περιβάλλοντα χώρο (π.χ. περιοχές διαρροής πετρελαίου) που έχουν ρυπανθεί από αυτό. Μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με εισπνοή κάποιου πτητικού κλάσματος του αργού πετρελαίου ή κατάποση σκόνης χρώματος ρυπασμένου με αργό πετρέλαιο. Συχνά συμπτώματα οξείας έκθεσης σε υδρογονάνθρακες, αποτελούν η ζαλάδα, ο πονοκέφαλος, ο βήχας, η ναυτία, ο εμετός, η διάρροια, η αναπνευστική δυσφορία, ο κοιλιακός πόνος και ο πόνος στο

στήθος. Η επαφή του δέρματος με το πετρέλαιο, μπορεί να οδηγήσει σε ξηρότητα, δερματίτιδες, δευτερογενείς δερματικές λοιμώξεις και δερματικές αντιδράσεις υπερευαισθησίας όπως έκζεμα, οιδήματα και εξανθήματα. Η υπερβολική, χρόνια έκθεση ενός ανθρώπινου οργανισμού στο πετρέλαιο, μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε υπερπλασία των ιστών. Η χρόνια υπερπλασία έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της ακεραιότητας, την βλάβη των ιστών ακόμη και την δημιουργία ορισμένων τύπου καρκίνου, κυρίως σε ηλικιωμένους άνδρες (Marigomez I., 2014), (Clark R.B., 2003).

2.3.3. Επιπτώσεις στην πανίδα

Τα πιο συχνά και εμφανή επεισόδια ρύπανσης των οικοσυστημάτων από το πετρέλαιο, σχετίζονται με τους θανάτους των **θαλασσοπουλιών**, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στο πετρέλαιο. Οι βλάβες στο φτέρωμά τους από το πετρέλαιο και η επακόλουθη απώλεια θερμότητας του σώματός τους, αποτελεί μια από τις πιο συχνές αιτίες θανάτου τους. Επίσης, η κατάποση του πετρελαίου μπορεί να τους προκαλέσει εντερικές διαταραχές, νεφρική και ηπατική ανεπάρκεια. Τέλος, η κατάποση πετρελαίου είτε άμεσα, είτε έμμεσα από ρυπασμένα τρόφιμα, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη γονιμότητα και ικανότητα επιβίωσης (Marigomez I., 2014), (Clark R.B., 2003).



Εικόνα 2.1. Πτηνά επικαλυμμένα με πετρέλαιο στις ακτές της Σαχαλίνης (Sakhalin Watch and Club Boomerang).

Τα υδρόβια **θηλαστικά** είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στο αιωρούμενο πετρέλαιο καθώς αναδύονται συχνά για να αναπνέουν. Τα σημαντικότερα προβλήματα που μπορεί να προκληθούν ύστερα από επαφή με πετρέλαιο είναι δυσλειτουργίες στα νεφρά και στο ήπαρ, βλάβες στο ανώτερο πεπτικό σύστημα και στο γαστρεντερικό σύστημα, ερεθισμός γύρω από τα μάτια, αφυδάτωση, αιμόλυση και αναιμία. Θηλαστικά με γούνα, αντιμετωπίζουν το ίδιο πρόβλημα με τα πτηνά όταν έρθουν σε δερματική επαφή με το πετρέλαιο δηλαδή απώλεια θερμότητας με αποτέλεσμα υποθερμία και κίνδυνο θανάτου. Η θνησιμότητα μπορεί να μην εμφανιστεί αμέσως, αλλά να είναι αποτέλεσμα χρόνιας αναπνευστικής βλάβης, διαταραχής της θερμικής ρύθμισης ή αδυναμίας σωστής σίτισης (Lee, 2015).

Το πετρέλαιο επηρεάζει αρνητικά επίσης την συμπεριφορά, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών. Τα ενήλικα **ψάρια** έχουν την ικανότητα να αποφεύγουν το πετρέλαιο που επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα αυγά των ψαριών και οι προνύμφες όμως, είναι ευάλωτα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις πετρελαίου. Η μακροχρόνια έκθεση σε πετρέλαιο, αυξάνει την ευαισθησία σε ασθένειες και την πιθανότητα ανάπτυξης όγκων. Το πετρέλαιο μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς το προφίλ των κυττάρων τους, την πρόσληψη της τροφής, ακόμη και την επιβίωση. Η κατάποση μπορεί να προκαλέσει εσωτερική ζημιά στον οργανισμό των δελφινιών και των φωκιών (Marigomez I., 2014), (Clark R.B., 2003).



Εικόνα 2.2. Νεκρά ψάρια λόγω ρυπασμένων υδάτων από πετρέλαιο (theguardian.com).

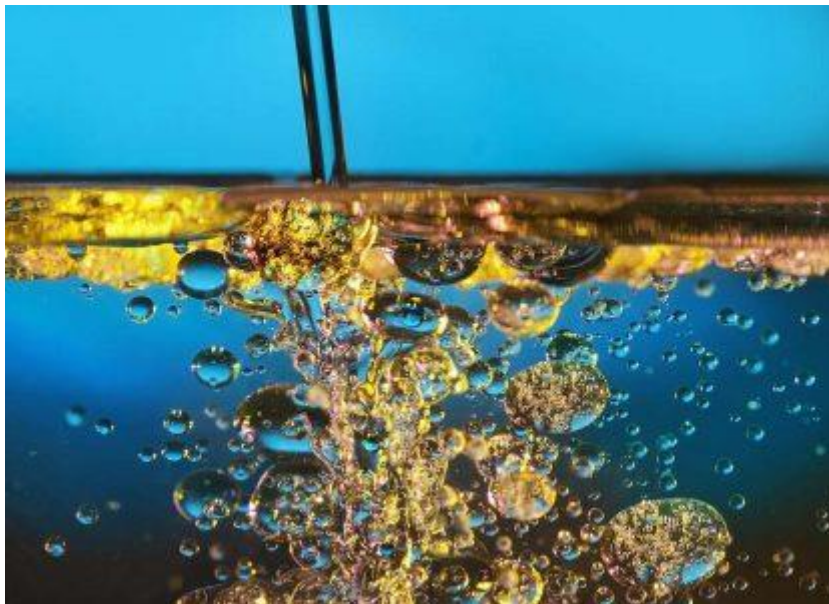
2.3.4. Επιπτώσεις στην χλωρίδα

Οι επιφάνειες των φυτών διαβρέχονται εύκολα από πετρέλαιο, το οποίο απλώνεται επάνω σε αυτά ως λεπτή μεμβράνη. Το πετρέλαιο αφού διεισδύσει στην επιφάνεια ενός φύλλου, μετακινείται στους μεσοκυττάριους χώρους και ταξιδεύει μέσα στο φυτό. Ο ρυθμός και η έκταση της διείσδυσης εξαρτώνται από την ποσότητα του πετρελαίου, την σύστασή του, το ιξώδες του, την τοξικότητά του, το μέρος του φυτού που έχει ρυπανθεί (φύλλα ή ρίζες) και το πάχος της επιδερμίδας του φυτού. Τα μη τοξικά έλαια μπορούν να εισέλθουν στο φυτό μόνο μέσω των στομάτων, ενώ τα τοξικά έλαια εισέρχονται από οποιοδήποτε σημείο επαφής. Επιπλέον, η συγκέντρωση συγκεκριμένων υδρογονανθράκων στα ιζήματα, αυξάνει τον αριθμό των γενετικών μεταλλάξεων στα φυτά (Lee, 2015), (Baker J.M., 1970).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.1. Εισαγωγή

Η πρόληψη της πετρελαϊκής ρύπανσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εξάλειψη, την αλλαγή ή την μείωση πρακτικών στις βιομηχανίες που οδηγούν σε απορρίψεις πετρελαίου στο περιβάλλον. Εκτός από την πρόληψη, μπορούν να εφαρμοστούν και άλλες μέθοδοι σε μεταγενέστερο στάδιο, όπως η ελαχιστοποίηση και η σωστή διαχείριση των αποβλήτων, η επαναχρησιμοποίηση και η ανάκτηση/ανακύκλωση (Speight J.G., 2005) (MVLWB, 2011) (European Commission Rirectorate General Environment, 2012).

Μετά την εμφάνιση της ρύπανσης εφαρμόζονται μέθοδοι που θα την περιορίσουν και θα εμποδίσουν σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό την πρόκληση σημαντικών συνεπειών τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Βασικός στόχος των μεθόδων αυτών είναι να εμποδιστεί η εξάπλωση του πετρελαίου ώστε να μην ρυπάνει μεγάλο μέρος υδάτων και ακτών. Οι μέθοδοι απομάκρυνσης του πετρελαίου από το περιβάλλον θα μπορούσαν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες :

- Μέθοδοι απομάκρυνσης πετρελαίου από τα ύδατα
- Μέθοδοι απομάκρυνσης πετρελαίου από τις ακτές

Ο καθαρισμός των υδάτων από διαρροές πετρελαίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχανική, χημική ή βιολογική προσέγγιση (Xia et.al., 2014). Παρακάτω αναλύονται οι κλασικές μέθοδοι αντιμετώπισης της πετρελαϊκής ρύπανσης (Κραγιοπούλου Ε., 2014).

3.2. Απομάκρυνση πετρελαίου από τα υδάτινα συστήματα

3.2.1. Μηχανικός Καθαρισμός

Οι μέθοδοι που υπάγονται στο μηχανικό καθαρισμό εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Παρόλο που χρησιμοποιούνται ευρέως, πρόκειται για δαπανηρές μεθόδους καθώς είναι απαραίτητη η τεχνική υποστήριξη και η χρήση εξειδικευμένου εξοπλισμού (Al-Majed et.al., 2012).

3.2.1.1. Πλωτά φράγματα (barriers/booms)

Η χρήση πλωτών φραγμάτων πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία ευαίσθητων περιοχών από την πετρελαϊκή ρύπανση. Επίσης, χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό των πετρελαιοκηλίδων με αποτέλεσμα την ευκολότερη συλλογή και απομάκρυνσή της με χρήση πλωτών συστημάτων επιφανειακής άντλησης. Μια μορφή φραγμάτων είναι τα απορροφητικά φράγματα (sorbents booms). Αποτελούνται από απορροφητικές λωρίδες στο εσωτερικό του φράγματος. Αυτός ο τύπος φράγματος επιτρέπει στο πετρέλαιο να διεισδύσει βαθύτερα στο εσωτερικό του. Η απορροφητικότητα αυξάνεται και εμποδίζεται η περαιτέρω εξάπλωση του πετρελαίου από το σημείο διαρροής (Lee, 2015).



Εικόνα 3.1. Κόλπος Μεξικού. Αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας Deepwater Horizon (U.S. Coast Guard, Jason Radcliffe).

Η συγκράτηση του πετρελαίου μέσω πλωτών φραγμάτων και η άντλησή του μέσω διαφόρων μηχανικών διατάξεων συλλογής, είναι η πιο φιλική μέθοδος απομάκρυνσης του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά της ποικίλει καθώς οι κακές καιρικές συνθήκες εμποδίζουν την συγκράτηση του πετρελαίου (Lee, 2015). Για αυτό, οι ποσότητες του πετρελαίου που είναι δυνατόν να ανακτηθούν με τον τρόπο αυτό, είναι σχετικά μικρές (ITOPF, 2011b), (ITOPF, 2012a).

3.2.1.2. Πετρελαιοσυλλέκτες (skimmers)

Με τον όρο πετρελαιοσυλλέκτης, εννοείται κάθε μηχανική συσκευή που έχει κατασκευαστεί για τη συλλογή πετρελαίου ή μίγματος πετρελαίου-νερού από την επιφάνεια των υδάτων. Πετρελαιοσυλλέκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με φράγματα, φτιάχνοντας τα λεγόμενα φράγματα περισυλλογής πετρελαίου (Κραγιοπούλου Ε., 2014). Τα φράγματα και οι πετρελαιοσυλλέκτες (booms & skimmers) είναι οι πρώτες μέθοδοι που εφαρμόζονται στις διαρροές πετρελαίου στο νερό. Ο βαθμός επιτυχίας των μεθόδων αυτών ποικίλει ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες και το ιξώδες του πετρελαίου (Lee, 2015).

3.2.1.3. Σκάφη Περισυλλογής (skimmer vessels)

Τα σκάφη περισυλλογής χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια των υδάτων. Πρόκειται για ειδικού τύπου σκάφη με ειδικά σχεδιασμένα, προσαρμοσμένα συσκευή περισυλλογής (Κραγιοπούλου Ε., 2014). Συνήθως, συνεργάζονται 2 σκάφη για να τραβήξουν ένα φράγμα συλλογής με σκοπό την συγκέντρωση του πετρελαίου και την ευκολότερη ανάκτησή του (Lee, 2015). Η απόδοση σχεδόν όλων των συσκευών ανάκτησης επηρεάζονται από το ιξώδες του πετρελαίου. Επίσης, η ανάκτηση επηρεάζεται σημαντικά από την τάση του πετρελαίου να σχηματίζει γαλακτώματα με το νερό, γεγονός που αυξάνει το ιξώδες του πετρελαίου καθώς και τον όγκο της ποσότητας που πρέπει να απομακρυνθεί κατά 3-4 φορές (Lee, 2015). Σε τέτοιες περιπτώσεις, πραγματοποιείται προσθήκη απογαλακτοποιητών.



Εικόνα 3.2. Πλοίο συλλέγει το πετρέλαιο που χύθηκε από την έκρηξη Deepwater Horizon στον Κόλπο του Μεξικού τον Απρίλιο του 2010 (NOAA).

3.2.1.4. Υλικά ρόφησης (sorbents)

Η αποκατάσταση της διαρροής πετρελαίου από ροφητικά υλικά έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Τα υλικά αυτά, διαθέτουν απορροφητικές ή προσροφητικές ικανότητες. Ένα καλό υλικό για τη χρήση αυτή, πρέπει να έχει μεγάλη ικανότητα ρόφησης για συγκράτηση μεγάλης ποσότητας πετρελαίου και υψηλή αντοχή κατά την ανάκτηση. Συνήθως, χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις μικρών διαρροών πετρελαίου (ITOPF, 2012b).

3.2.1.4.1. Βιοϋλικά

Τα βιοϋλικά διαθέτουν διάφορες ευεργετικές ιδιότητες όπως υψηλή ικανότητα προσρόφησης ελαίου από γαλακτώματα ελαίου-νερού. Έχουν υδρόφοβη και ελαιοφιλή φύση, είναι βιοδιασπώμενα και δεν προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Πρόκειται για υλικά χαμηλού κόστους και υψηλής ποιότητας. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το βαμβάκι και το βιοεξανθράκωμα.

A. Βαμβάκι

Διάφορα φυσικά προϊόντα όπως το βαμβάκι είναι άφθονα, οικονομικά, βιοδιασπώμενα, μη τοξικά και μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά ως απορροφητικά υλικά πετρελαίου (Yati et.al., 2016), (Asadrour et.al., 2016). Το ατροποποίητο βαμβάκι δεν διαθέτει υψηλή ικανότητα προσρόφησης πετρελαίου και διαχωρισμού του από το νερό. Ύστερα όμως από κατάλληλη τροποποίηση, η ικανότητα αυτή, μπορεί να βελτιωθεί σε σημαντικό βαθμό. Επίσης, το βαμβάκι παρέχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, εφόσον πλυθεί με η-εξάνιο ή χλωροφόρμιο. Σύμφωνα με έρευνες, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί έως και 10 φορές (Eduart Wolok et.al., 2020).

B. Βιοεξανθράκωμα

Η χρήση βιολογικών προσροφητικών υλικών, όπως το βιοεξανθράκωμα, είναι μια εναλλακτική λύση, φιλική προς το περιβάλλον. Η προσθήκη βιοεξανθράκωματος σε διάλυμα πετρελαίου-νερού, υπό ανάδευση (70 λεπτά) και θέρμανση (25 °C, 45 °C), έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση και την απομάκρυνση του πετρελαίου από το νερό, σε απόδοση έως και 91 %. Το υλικό παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης με χρήση ανοξειδωτού πλέγματος και επαναχρησιμοποίησης έως και 3 φορές. Η έκπλυση του υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί με προσθήκη του σε φιάλη με εξάνιο σε αναλογία 0,15 g υλικού / ml εξανίου (Khawla Al Ameria et.al., 2019).

3.2.1.4.2. Υλικά με βάση τον άνθρακα

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν προσελκύσει σε μεγάλο βαθμό το επιστημονικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση τους στο διαχωρισμό μιγμάτων πετρελαίου-νερού έχει μελετηθεί και έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματική. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν ο ενεργός άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοϊνες άνθρακα, το γραφένιο και ο γραφίτης. Συνήθεις βάσεις που τροποποιούνται με τα υλικά αυτά για τον

παραπάνω σκοπό, αποτελούν τα βαμβακερά υφάσματα, το σφουγγάρι πολυουρεθάνης (PU), το σφουγγάρι μελαμίνης (ME), οι αφροί κ.α.

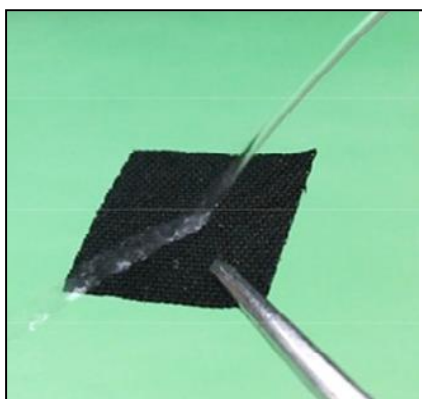
A. Τροποποιημένος ενεργός άνθρακας

Η τροποποίηση της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα με νιτρικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητάς του να προσροφά πετρέλαιο σε μίγματα πετρελαίου-νερού. Η αύξηση του χρόνου επαφής οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης υδρογονανθράκων. Η ισορροπία αποκαθίσταται στις 4 ώρες τόσο για τον ατροποποίητο όσο και για τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα. Όσον αφορά την αρχική συγκέντρωση των υδρογονανθράκων, καλύτερη προσρόφηση πραγματοποιείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Γενικά, ο τροποποιημένος ενεργός άνθρακας εμφανίζει αρκετά υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης από τον ατροποποίητο (Eman Abdelwahab, 2013).

B. Νανοσωλήνες άνθρακα σε βαμβακερά υφάσματα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενα υλικά, λόγω των ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων τους και της σταθερότητάς τους. Τόσο οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nano Tubes) όσο και οι πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nano Tubes), διαθέτουν μοναδική δομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια, μηχανικές ιδιότητες και υψηλή ικανότητα προσρόφησης (Noor Al Jammal, 2020). Στην προσπάθεια εύρεσης κατάλληλου υλικού για την προσρόφηση πετρελαίου και διαχωρισμού του από το νερό, προτάθηκε η κατασκευή ενός αγωγίμου υπερυδρόφοβου βαμβακερού υφάσματος με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με επικάλυψη καρβοξυλομάδων (MWCNTs-COOH) και αμινομάδων (MWCNTs-NH₂) και με τροποποίηση με πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο.

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το ύφασμα παρουσιάζει υπερυδροφοβικότητα με γωνία επαφής ύδατος 162° . Επίσης, παρέχει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Για το μίγμα τριχλωρομεθάνιο-νερό η ικανότητα διαχωρισμού είναι 94,5 % ενώ για το μίγμα εξάνιο-νερό 94,8 %. Ακόμη και μετά από 30 κύκλους διαχωρισμού, η ικανότητα διαχωρισμού και η γωνία επαφής σταγόνas ύδατος παραμένουν πάνω από 90 % και 150° αντίστοιχα (Longzhu Zheng, 2019).



Εικόνα 3.3. Υδρόφοβο τροποποιημένο βαμβακερό ύφασμα.

C. Νανοϊνες άνθρακα σε σφουγγάρι πολυουρεθάνης

Οι νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nano-Fibers), εμφανίζουν εξαιρετική υδροφοβικότητα. Το σφουγγάρι πολυουρεθάνης (PU) χρησιμοποιείται συχνά λόγω της φυσικά πορώδους του δομής, που δίνει τη δυνατότητα προσρόφησης υγρών ουσιών. Ο ρόλος των εμβολιασμένων νανοϊνών άνθρακα σε πολυουρεθάνη για την προσρόφηση ελαίων, έχει ερευνηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο εμβολιασμός μειώνει το μέγεθος των πόρων στο PU, γεγονός που δεν αφήνει καμία πιθανότητα στο νερό να το διαπεράσει. Οι νανοϊνες άνθρακα είναι μη πολικές και επιτρέπουν στο μη πολικό έλαιο να εξαπλωθεί στην επιφάνεια του σφουγγαριού ενώ ταυτόχρονα εμποδίζουν το νερό να περάσει την επιφάνεια και να προσροφηθεί. Το προσροφημένο έλαιο μπορεί να ανακτηθεί με συμπίεση του σφουγγαριού. Μετά την παύση της εφαρμοζόμενης πίεσης, το σχήμα του σφουγγαριού δεν καταστρέφεται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Ακόμη και μετά από 30 κύκλους διαχωρισμού, η ικανότητα προσρόφησης παραμένει η ίδια (Nadeem Baiga et. al., 2019).

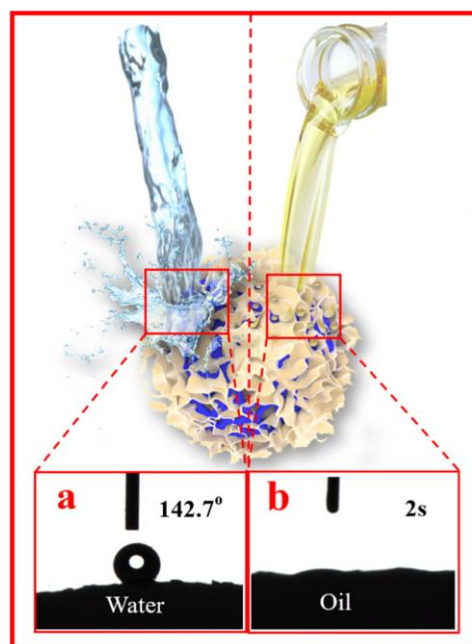
D. Οξείδια του γραφενίου σε σφουγγάρι μελαμίνης και σε πλέγματα

Οξείδια γραφενίου έχουν ενσωματωθεί σε σφουγγάρι μελαμίνης (ME) με σκοπό τη δημιουργία υδρόφοβου σφουγγαριού, με εξαιρετικές ικανότητες προσρόφησης ελαιωδών οργανικών ενώσεων. Το τροποποιημένο σφουγγάρι είναι ικανό να διαχωρίσει μίγματα ελαίου-νερού σε λίγα δευτερόλεπτα και να προσροφήσει ποσότητα ελαίων που αντιστοιχεί σε έως και 76 φορές το βάρος του. Επιπλέον, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και να ανακυκλωθεί (Jian Zhoua, 2019).

Οξείδια του γραφενίου έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε πλέγματα. Το υλικό παρασκευάζεται με επικάλυψη οξειδωμένων πλεγμάτων χαλκού με υδροφιλικά οξείδια του γραφενίου. Το παραγόμενο πλέγμα εμφανίζει σταθερότητα και εξαιρετική ικανότητα διαχωρισμού μιγμάτων ελαίου-νερού με ποσοστά που αγγίζουν το 99,5 %. Το νερό απωθείται από το πλέγμα, ενώ το έλαιο προσροφάται στην επιφάνειά του. Τέλος, ακόμη και μετά από 10 κύκλους διαχωρισμού, το πλέγμα εμφανίζει εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης, παρέχοντας δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης (Cheng Chen, 2019).

E. Αερογέλη γραφενίου

Ένα ακόμη σύνθετο προσροφητικό υλικό αποτελεί η ενεργοποιημένη, τρισδιάστατη αερογέλη γραφενίου (P - Graphene Airgel), η οποία προκύπτει από ενσωμάτωση του πολυμερούς P(AM-DMDAAC) σε αερογέλη γραφενίου (GA). Η τροποποιημένη αερογέλη, εμφανίζει μια σειρά από εξαιρετικές φυσικο-μηχανικές ιδιότητες όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή υδροφοβικότητα και αντίσταση στην καύση. Η γωνία επαφής σταγόνας νερού στην επιφάνεια της PGA είναι $142,7^\circ$, αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη στην GA ($80,2^\circ$). Η βύθιση της PGA σε μίγμα

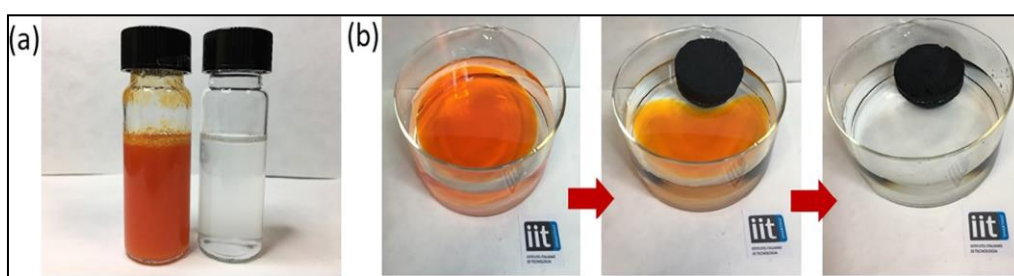


Εικόνα 3.4. Σταγόνα ύδατος (a) και ελαίου (b) στην PGA.

τολουολίου-νερού ή χλωροφορμίου-νερού, έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση σχεδόν όλης της ποσότητας του εκάστοτε ελαίου από την αερογέλη σε μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα και με άλλα έλαια, όπως η βενζίνη, ο πετρελαϊκός αιθέρας και το εξάνιο. Τέλος, η αερογέλη PGA παρέχει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης ακόμη και για 10 κύκλους διαχωρισμού, χωρίς να μειώνεται η απόδοσή της (Shumei Zhang et. al., 2019).

F. Αφρός διογκωμένου γραφίτη πολυ-βινυλιδενοφθοριδίου

Ένας εξαιρετικά πορώδης αφρός αποτελείται από πολυ-βινυλιδενοφθορίδιο (PVDF) και διογκωμένο γραφίτη (Expanded Graphite). Το πολυμερές PVDF λειτουργεί ως κόλλα που διατηρεί συνδεδεμένους τους κόκκους EGr σε μια 3D δομή. Η μέθοδος σύνθεσης είναι απλή, οικονομική και οικολογική. Όσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες του αφρού τόσο μεγαλύτερη είναι η γωνία επαφής σταγόνας ύδατος στην επιφάνειά του και τόσο υψηλότερη είναι η ικανότητά του να προσροφά έλαια. Πιο συγκεκριμένα, για πορώδες 75 % η γωνία επαφής σταγόνας ύδατος είναι 129°, ενώ για πορώδες 90 % (αφρός PVDF : EGr) η γωνία φτάνει τις 160° και η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται έως και 70 % σε λίγα δευτερόλεπτα. Ο αφρός παρουσιάζει ικανοποιητική ανακυκλωσιμότητα, αφού για 6 κύκλους διαχωρισμού δεν μειώνεται η απόδοσή του (Ricardo Bentini, 2019).



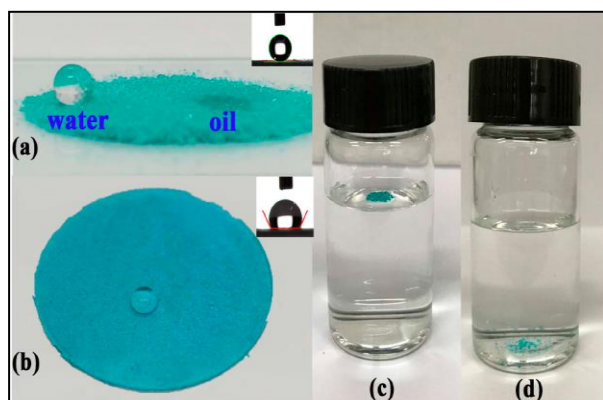
Εικόνα 3.5. (α) Δείγματα ελαίου και νερού, (b) Βύθιση του αφρού PVDF : EGr σε μίγμα ελαίου-νερού και άμεση προσρόφηση όλης της ποσότητας του ελαίου από τον αφρό.

3.2.1.4.3. Υλικά με μεταλλο-οργανικά πλέγματα

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η εύρεση κατάλληλων μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (Metal Organic Frameworks) για το διαχωρισμό ελαίων από το νερό. Τα MOFs χωρίζονται σε 1D (Νανοσωματίδια), 2D (Μεμβράνες, Υφάσματα) και 3D (Σφουγγάρια, Αερογέλες, Αφροί). Τα 1D MOFs και τα 2D MOFs εμφανίζουν αδυναμίες στην μηχανική τους αντοχή, στη διαχωριστική τους ικανότητα και στη σταθερότητα της δομής τους. Το γεγονός αυτό εμποδίζει την ευρεία χρήση τους. Τα 3D MOFs εμφανίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή μηχανική αντοχή και βελτιωμένη ικανότητα διαχωρισμού. Για τους παραπάνω λόγους, τα 3D MOFs βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της προσρόφησης (Kolleboyina Jayaramulu et.al., 2019), (Jingcheng Du, 2019).

A. Μεταλλο-οργανικό πλέγμα χαλκού UPC-29

Το UPC-29 είναι ένα αμφιφιλικό MOF με χαλκό. Το υδρόφοβο μέρος του μορίου αποτελεί ένας εύκαμπτος καρβοξυλικός υποκαταστάτης (pentitryptcene), ενώ το υδρόφιλο μέρος, δευτερεύουσες εσωτερικές δομικές μονάδες (SBU). Έχει δισδιάστατη δομή η οποία μπορεί να γίνει τρισδιάστατη με αλληλεπίδραση γειτονικών πλεγμάτων. Στη χαλαρή μορφή του, η γωνία επαφής σταγόνας ύδατος είναι $178 \pm 1^\circ$. Αντίθετα, στην συμπιεσμένη μορφή, η γωνία επαφής σταγόνας ύδατος είναι $118 \pm 1^\circ$. Δείγματα UPC-29 σε φιαλίδια, μπορούν να επιπλέουν για 15 ημέρες χωρίς να βυθίζονται. Ύστερα από ταλάντωση βυθίζονται στο νερό, γεγονός που αποδεικνύει τα αμφιφιλικά χαρακτηριστικά τους.



Εικόνα 3.6.(α) Σταγόνες νερού και λαδιού στην επιφάνεια UPC χαλαρής μορφής, (b) Σταγόνα νερού στην επιφάνεια UPC συμπιεσμένης μορφής, (c) UPC στην επιφάνεια του νερού, (d) UPC βυθισμένο ύστερα από ανακίνηση.

Στη χαλαρή μορφή, το νερό έχει εύκολη πρόσβαση στις SBU και συνεπώς διέρχεται από το κρυσταλλικό δείγμα και συλλέγεται, ενώ νάφθα, βενζίνη και ντίζελ συγκρατούνται. Αντίθετα, στη συμπιεσμένη μορφή, οι οργανικοί διαλύτες διέρχονται από το κρυσταλλικό πλέγμα ενώ το νερό συγκρατείται σε αυτό. Στην περίπτωση του μίγματος νάφθα-νερό, η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού παραμένει στο 99,4 % ακόμη και μετά από 8 κύκλους διαχωρισμού (Minghui Zhang et.al., 2019).

B. Μεταλλο-οργανικό πλέγμα χρωμίου-οκταδεκυλαμίνης S-MIL-101 (Cr)

Το S-MIL-101 (Cr) είναι ένα υπερυδρόφοβο MOF που προκύπτει από την αντίδραση του ενεργοποιημένου MIL-101 (Cr) ($\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3$) με οκταδεκυλαμίνη (OA). Η OA αποτελείται από μια υδρόφοβη αλυσίδα. Η πρόσδεσή της στην επιφάνεια των MOFs έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υδροφοβικότητάς τους. Η σχηματιζόμενη γωνία επαφής σταγόνας ύδατος στο MIL-101 (Cr) είναι 2°. Αντιθέτως, η γωνία επαφής στο S-MIL-101 (Cr) είναι 156°. Επίσης, το S-MIL-101 (Cr) παρουσιάζει υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης από το ανεπεξέργαστο MIL-101 (Cr). Έχουν δοκιμαστεί διάφοροι διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, το τολουόλιο και το n-εξάνιο. Τα βαριά έλαια παρουσιάζουν καλύτερη αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση (> 99,9 %) συγκριτικά με τα ελαφριά έλαια (> 99,5 %). Ακόμη και μετά από 10 κύκλους, η προσροφητική ικανότητα δεν αλλάζει. Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζουν και τα MOFs : S-UiO-66, S-ZIF-67 και S-HKUST-1. Είναι υπερυδρόφοβα και διαθέτουν εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης ελαίων και διαχωρισμού τους από το νερό (> 99,5 %) (Ming Liang et.al., 2019).

C. Μεταλλο-οργανικό πλέγμα σιδήρου-οκταδεκυλομερκαπτάνης σε σφουγγάρι πολυουρεθάνης

Ένα ακόμη υλικό που έχει παρασκευαστεί για τον ίδιο σκοπό, είναι ένα υδρόφοβο σφουγγάρι πολυουρεθάνης (PU) με επικάλυψη MOF από ιόντα σιδήρου και οκταδεκυλομερκαπτάνη (OM). Η OM κάνει υδρόφοβη την επιφάνεια του

σφουγγαριού. Οι σταγόνες νερού στην επιφάνεια του σφουγγαριού μοιάζουν με σφαίρες (γωνία επαφής σταγόνας νερού 163°), ενώ οι σταγόνες λαδιού απορροφούνται πλήρως (γωνία επαφής σταγόνας ελαίου 0°) σε μόλις 10 δευτερόλεπτα. Το σφουγγάρι εμφανίζει ικανοποιητική εκλεκτική απορρόφηση ελαίου και οργανικών ουσιών, απωθώντας το νερό. Μπορεί να προσροφήσει διάφορα είδη ελαίων και οργανικών ουσιών σε ποσότητες από 34,2 έως και 53,6 φορές το βάρος του. Τα απορροφημένα έλαια μπορούν να συλλεχθούν πολύ εύκολα μέσω μια απλής διαδικασίας συμπίεσης. Το σφουγγάρι αντέχει τουλάχιστον 50 κύκλους πλυσίματος (συμπίεσης) χωρίς να χάσει την υπερυδροφοβικότητα και τις μαγνητικές του ιδιότητες. Εμφανίζει μόνο μια ελαφρά μείωση της ικανότητας προσρόφησης, της τάξεως του 10 % (Pengfei Liu, 2019).

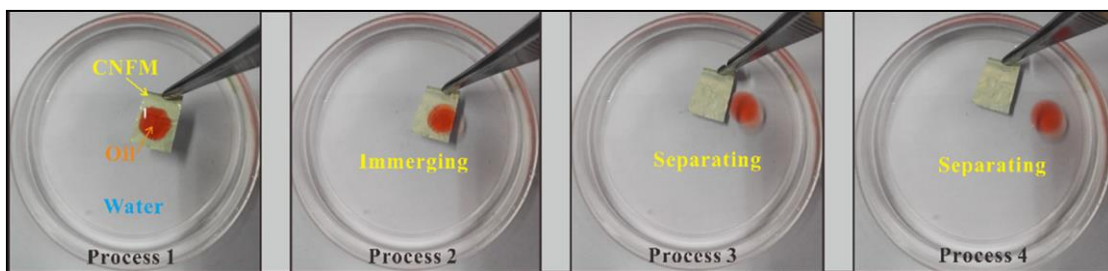
D. Ζεολιθικό πλέγμα ψευδαργύρου ZIF-8 σε σφουγγάρι μελαμίνης

Τα ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) αποτελούν μια υποκατηγορία των MOFs. Το ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$ όπου MeIM: 2-μεθυλ-ιμιδαζόλιο) αποτελεί ένα MOF 3D δομής. Το εμπορικά διαθέσιμο σφουγγάρι μελαμίνης (ME), διαθέτει υψηλό περιεχόμενο σε άζωτο παρέχοντας άφθονες θέσεις σύνδεσης για το ZIF-8. Ένα συνεχές λεπτό στρώμα ZIF-8 αναπτύσσεται επάνω στο σκελετό του σφουγγαριού με απλή βύθιση του ανεπεξέργαστου σφουγγαριού σε διάλυμα ZIF-8. Το ανεπεξέργαστο σφουγγάρι ME χαρακτηρίζεται για την υπερυδροφιλικότητά του, ενώ το τροποποιημένο με ZIF-8 για την υπερυδροφοβικότητά του, η οποία προέρχεται από την ανάπτυξη νανοκρυστάλλων ZIF-8 στο σφουγγάρι, γεγονός που αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειάς του, εμποδίζοντας το νερό να εισέρθει σε αυτό. Το ZIF-8 σφουγγάρι εμφανίζει σταθερή δομή υψηλού πορώδους, μηχανική σταθερότητα και εξαιρετικές ικανότητες απορρόφησης οργανικών διαλυτών (εξάνιο, δωδεκάνιο, τολουόλιο). Ανάλογα με την πυκνότητα του διαλύτη, μπορεί να απορροφήσει από 74 έως και 145 φορές το βάρος του. Η βύθιση του σφουγγαριού σε μίγμα νερού-χλωροφορμίου έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση όλης της ποσότητας του χλωροφορμίου. Ύστερα με συμπίεσή του είναι εφικτή η παραλαβή του ελαίου σε ποσοστό της τάξεως του 85 %. Επίσης, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί 30 φορές χωρίς να μειωθεί η απόδοσή του, γεγονός που

υποδηλώνει την αντοχή και την ανθεκτικότητα του (Syamantak Roy et.al., 2019), (He Zhu et.al., 2017).

Ε. Μεταλλο-οργανικό πλέγμα ζirkονίου UiO-66-NH₂ σε μεμβράνη νανοϊνών πολυακρυλονιτριλίου

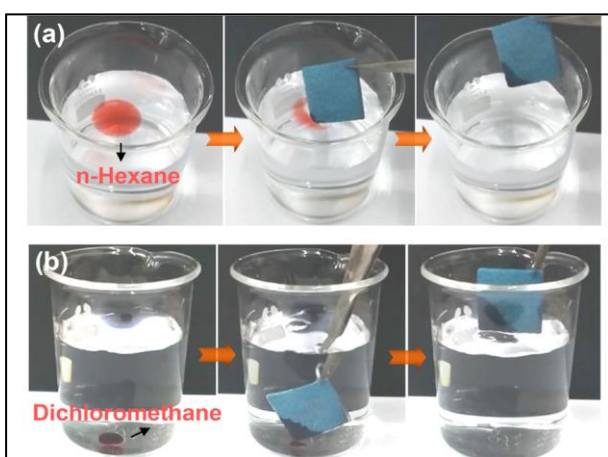
Το UiO-66-NH₂ είναι ένα πορώδες, οκταεδρικής δομής, υπερυδρόφιλο-υπερελαιόφοβο MOF του ζirkονίου με αμινο-ομάδες και καρβοξυ-ομάδες. Μια μεμβράνη νανοϊνών πολυακρυλονιτριλίου (PANM) μπορεί να επικαλυφθεί με το συγκεκριμένο MOF με μια απλή και ευέλικτη μέθοδο και να προκύψει μια σύνθετη μεμβράνη νανοϊνών (CNFM) με υψηλή ικανότητα διαχωρισμού ελαίων από το νερό (> 99 %). Η τελική μεμβράνη χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφιλη-υπερλεόφοβη εξαιτίας των αμινο-ομάδων, των καρβοξυ-ομάδων και των κενών ανάμεσα στα γειτονικά UiO-66-NH₂. Το μέγεθος των κενών ανάμεσα στα γειτονικά UiO-66NH₂ είναι μικρότερο από το μέγεθος των σταγόνων ελαίου. Συνεπώς, οι σταγόνες ελαίου περνάνε πολύ δύσκολα από την μεμβράνη, σε αντίθεση με τις σταγόνες νερού που ρέουν με μεγάλη ευκολία. Κατ' αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο επιθυμητός διαχωρισμός. Στην επιφάνεια της μεμβράνης CNFM έχουν γίνει δοκιμές με διάφορα έλαια (ντίζελ, έλαιο σιλικόνης, n-εξάνιο, βενζίνη). Η μεμβράνη εμφανίζει χημική σταθερότητα και μπορεί να ανακυκλωθεί με ευκολία (Hui Li. et.al., 2019).



Εικόνα 3.7. Διαχωρισμός ελαίου-νερού από την μεμβράνη CNFM.

F. Μεταλλο-οργανικό πλέγμα χαλκού-1,3,5-βενζοτρίκαρβοξυλικού οξέος HKUST-1 σε αφρό χαλκού

Το HKUST-1 είναι ένα 3D MOF αποτελούμενο από ιόντα χαλκού συνδεδεμένα με μόρια 1,3,5-βενζοτρίκαρβοξυλικού οξέος. Η εφαρμογή του σε αφρό χαλκού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υπερυδρόφοβου υλικού (αφρός HBCF) με υψηλή ικανότητα διαχωρισμού ελαίων από το νερό. Σταγόνες νερού παραμένουν στην επιφάνειά του, σε αντίθεση με τα έλαια που το διαπερνούν. Η τοποθέτηση του αφρού σε ποτήρι με μίγμα ελαίου-νερού (π.χ. εξάνιο-νερό, διχλωρομεθάνιο-νερό), έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση όλου του ελαίου στον αφρό σε μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Ακόμη και μετά από 10 επαναλαμβανόμενους κύκλους διαχωρισμού, η αποτελεσματικότητα κυμαίνεται στο 97-99 %. Μετά από 30 κύκλους, η γωνία σταγόνας ύδατος μειώνεται ελάχιστα ($139 \pm 2,8^\circ$), όμως η ικανότητα διαχωρισμού παραμένει στο 97 % (Jingcheng Du. et.al., 2019).



Εικόνα 3.8. Εκλεκτική προσρόφηση (a) εξανίου και (b) διχλωρομεθανίου από το HBCF.

3.2.1.4.4. Διάφορα προσροφητικά υλικά

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το σφουγγάρι μελαμίνης και το σφουγγάρι πολυουρεθάνης αποτελούν συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται ως βάση για τη δημιουργία υλικών κατάλληλων για το διαχωρισμό μιγμάτων πετρελαίου-νερού. Στη συνέχεια παρατίθενται ένα ακόμη υλικό που έχει παρασκευαστεί με βάση το σφουγγάρι ME και μια συγκριτική μελέτη για διάφορα σφουγγάρια PU.

A. Τροποποιημένο σφουγγάρι μελαμίνης με πολυντοπαμίνη και ν-δωδεκυλθειόλη

Ένα ακόμη προσροφητικό υλικό που έχει παρασκευαστεί στην προσπάθεια απομάκρυνσης πετρελαίου από το νερό, είναι το σφουγγάρι ME-PDA-DT. Το τροποποιημένο σφουγγάρι μελαμίνης (ME) προκύπτει με χρήση πολυντοπαμίνης (PDA) και ν-δωδεκυλθειόλης (DT). Διαθέτει πορώδη δομή, χημική/μηχανική σταθερότητα και υπερυδρόφοβες/υπερολεόφιλες ιδιότητες.

Το ατροποποίητο σφουγγάρι είναι υπερυδρόφιλο και βυθίζεται στο νερό σε αντίθεση με το τροποποιημένο σφουγγάρι, το οποίο επιπλέει στο νερό λόγω της υδροφοβικότητάς του. Σε αντίθεση με το νερό που απωθείται από το υπερυδρόφοβο σφουγγάρι ME-PDA-DT, έλαια όπως το εξάνιο και το χλωροφόρμιο, προσροφώνται από την επιφάνειά του σε μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Ο απορροφημένος διαλύτης μπορεί εύκολα να συλλεχθεί με μηχανική συμπίεση. Το σφουγγάρι μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και 6 φορές χωρίς να μειώνεται η απόδοσή του.

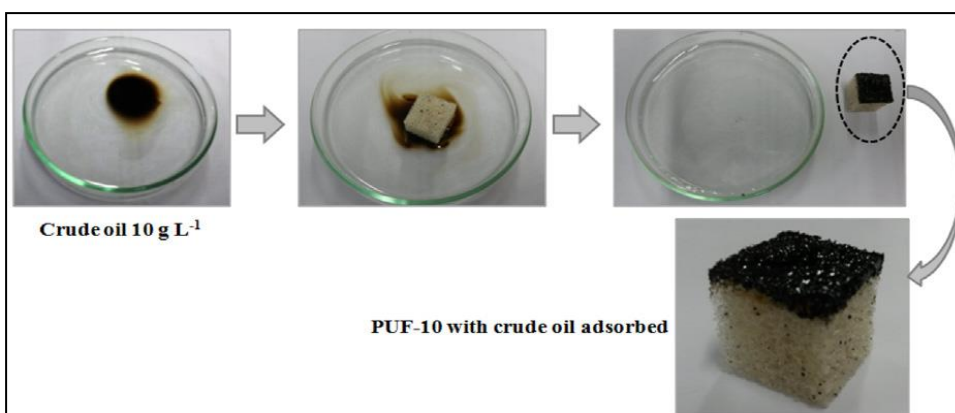
Ένα χαρακτηριστικό του σφουγγαριού που το κάνει να ξεχωρίζει και να υπερτερεί έναντι των άλλων προσροφητικών υλικών είναι η αντοχή του στη φλόγα. Το γεγονός αυτό, καθιστά το υλικό κατάλληλο σε περιπτώσεις εύφλεκτων οργανικών ενώσεων (π.χ. μαζούτ). Σύμφωνα με έρευνες, το σφουγγάρι πολυουρεθάνης (PU-PDA-DT) καίγεται σχεδόν ολόκληρο σε λίγα δευτερόλεπτα ύστερα από ανάφλεξη, σε αντίθεση με το σφουγγάρι μελαμίνης (ME-PDA-DT), το οποίο αντιστέκεται στη φλόγα και διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος του βάρους του (Yuqian Xiang et.al., 2018).

B. Αφροί πολυουρεθάνης

Ο αφρός πολυουρεθάνης είναι ένα από τα συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά στον διαχωρισμό μιγμάτων πετρελαίου-νερού, λόγω της πορώδους του δομής, της δυνατότητας χημικών τροποποιήσεων και της υδροφοβικότητάς του. Για την απορρόφηση πετρελαίου έχουν παρασκευαστεί διάφοροι τροποποιημένοι αφροί πολυουρεθάνης (PUF-lignin, PUF-nanoclay (Nikkhah A.A. et.al., 2015), PUF-silica-

DTMS (Wang J. et.al., 2015), PUF-activated carbon (Keshavarz A. et.al., 2016), PUF-carbon nanotubes (Keshavarz A. et.al., 2015).

Ο λιγνίτης έχει χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό στον αφρό PU. Έχει σύνθετη τρισδιάστατη πολυφαινολική δομή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς χημική προ-επεξεργασία (Lora J., 2008), (Luo X., 2013). Η προσθήκη λιγνίτη στον αφρό οδηγεί σε αύξηση της ικανότητάς του στην προσρόφηση ελαίων (Grunde K. et.al., 2015). Ο τροποποιημένος αφρός μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί έως και 5 φορές, με την απόδοσή του να παραμένει άνω του 95 %, γεγονός που αποδεικνύει την χημική του σταθερότητα και την ανακυκλωσιμότητα.



Εικόνα 3.9. Προσρόφηση πετρελαίου από τον αφρό PUF-Lignin.

Στον πίνακα 3.1., συγκρίνονται διάφοροι αφροί PU για την προσρόφηση ελαίων. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως οι τροποποιημένοι αφροί παρουσιάζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα πετρελαίου, συγκριτικά με τον ατροποποίητο. Την υψηλότερη τιμή προσροφημένης ποσότητας πετρελαίου παρουσίασε ο αφρός λιγνίτη (Santos O.S.H. et.al., 2016).

Πίνακας 3.1. Προσρόφηση πετρελαίου από τροποποιημένους αφρούς PUF.

Προσροφητικό υλικό	Μέγιστη προσροφημένη ποσότητα πετρελαίου (g / g)
PUF-Lignin	28,9
PUF-Activated carbon	27,2
PUF- Silica-DTMS	25,6
PUF-Carbon Nanotubes	24,8
PUF-Nanoclay	21,5

3.2.2. Χημικός Καθαρισμός

Ο χημικός καθαρισμός χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που οι καιρικές συνθήκες δεν ευνοούν την εφαρμογή των μηχανικών μεθόδων. Βασικοί χημικοί τρόποι απορρύπανσης των υδάτων αποτελούν η χρήση χημικών ουσιών και τα μέσα ανάφλεξης (Hong et.al., 2018).

3.2.2.1. Χημικά διασκορπιστικά

Το πετρέλαιο διασπάται και διασκορπίζεται στο νερό φυσικά, με τη μηχανική ενέργεια των κυμάτων. Η διαδικασία αυτή μπορεί να υποβοηθηθεί μέσω ψεκασμού χημικών διασκορπιστικών. Με την προσθήκη τους σχηματίζονται μικροσκοπικά σταγονίδια πετρελαίου περιβαλλόμενα από μόρια χημικού διασκορπιστικού, τα οποία αιωρούνται στη στήλη του νερού. Σε περιπτώσεις μεγάλων πετρελαιοκηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας, είναι δύσκολη η συγκέντρωση μεγάλου αριθμού πλοίων ή αεροσκαφών, οπότε απλώς ψεκάζεται ένα μικρό μόνο μέρος της πετρελαιοκηλίδας (ITOPF, 2011c).



Εικόνα 3.10. Πολεμικό της Αμερικανικής Αεροπορίας ψεκάζει διασκορπιστικό πάνω από την πετρελαιοκηλίδα του Deepwater Horizon (US Air Force public affairs).

Η μέθοδος πλεονεκτεί ως προς το γεγονός ότι το πετρέλαιο απομακρύνεται από την επιφάνεια της θάλασσας και έτσι διάφοροι οργανισμοί που βουτούν στην θάλασσα για αναζήτηση τροφής, δεν κινδυνεύουν να ρυπανθούν. Μειονεκτεί όμως σε διάφορα σημεία. Πρώτον, δεν είναι αποτελεσματική σε ιξώδη πετρέλαια. Επίσης,

δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις όπου το πετρέλαιο έχει παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επιφάνεια της θάλασσας και έχει, πιθανόν, υποστεί μετασχηματισμούς. Ακόμη, ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η τοξικότητα των διασκορπιστικών στους θαλάσσιους οργανισμούς.

3.2.2.2. Επιτόπου καύση

Με τον όρο «επιτόπου καύση» εννοούμε την υπό έλεγχο καύση του πετρελαίου στη θάλασσα, άμεσα, από τη στιγμή της διαρροής του σε αυτή. Το πετρέλαιο θα πρέπει να περιοριστεί σε μια συγκεκριμένη περιοχή στην επιφάνεια της θάλασσας με χρήση άκαυστων φραγμάτων τα οποία λειτουργούν ως εμπόδιο στην εξάπλωσή του. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε ήπιες καιρικές συνθήκες. Η μέθοδος μειονεκτεί σε αρκετά σημεία. Αρχικά, η ανάφλεξη και η διατήρηση της καύσης είναι από μόνη της μια δύσκολη διαδικασία καθώς επηρεάζεται αρνητικά από τις χαμηλές θερμοκρασίες, από τα κύματα της θάλασσας και από τις μεταβολές στις ιδιότητες του πετρελαίου με το πέρασ του χρόνου. Επιπλέον, κατά την καύση παράγονται αέριοι ρύποι (π.χ. μονοξείδιο του άνθρακα) οι οποίοι αποτελούν κίνδυνο. Τέλος, με την καύση καίγονται μόνο τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου, ενώ τα βαριά παραμένουν άκαυστα και καταλήγουν στον βυθό της θάλασσας (NOAA, 2015).



Εικόνα 3.11. Ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου που διέρρευσε στον Κόλπο του Μεξικού μετά το ατύχημα Deep Water Horizon (United States Navy).

3.2.3. Φυσικός Καθαρισμός

Το πετρέλαιο βιοδιασπάται φυσικά από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα). Η δομή του πετρελαίου μετασχηματίζεται και το ίδιο, τελικά, διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Για να πραγματοποιηθεί η βιοδιάσπαση του πετρελαίου απαιτείται ταυτόχρονη δράση πολλών μικροοργανισμών καθώς κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων διασπάται από συγκεκριμένο τύπο μικροοργανισμού (Κραγιπούλου Ε., 2014), (Carpello S., 2007). Ο φυσικός καθαρισμός είναι η πιο φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον, αλλά η πιο χρονοβόρα. Επίσης, δεν είναι απόλυτα αποτελεσματική καθώς οι μικροοργανισμοί μπορεί να μην είναι σε θέση να βιοδιασπάσουν όλες τις οργανικές ενώσεις μια πετρελαιοκηλίδας (Goj et.al., 2006). Βακτήρια που έχουν απομονωθεί για την βιοδιάσπαση των υδρογονανθράκων είναι τα : *Alcanivorax* (Ghanavati H., 2008), *Cycloclasticus* (Yakimov M.M., 1998), *Marinobacter* (Dyksterhouse S.E., 1995), *Neptunomonas* (Emtiazi G., 2005), *Oleiphilus* (Gauthier M.J., 1992) και *Oleispira* (Golyschin P.N., 2002). Η διαδικασία επηρεάζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλά ποσοστά οξυγόνου και κατάλληλη ποσότητα θρεπτικών συστατικών (Atlas & Hazen, 2011).

3.3. Απομάκρυνση πετρελαίου από τις ακτές

Για τον καθορισμό της καταλληλότερης τεχνολογίας και του τύπου καθαρισμού που θα εφαρμοστεί κάθε φορά στις ακτές για την απομάκρυνση του πετρελαίου, απαραίτητο πρώτο βήμα είναι ο προσδιορισμός του τύπου της ρύπανσης, της μορφής της ακτής και της προσβασιμότητας σε αυτή. Σε περιπτώσεις πετρελαίων με υψηλό ιξώδες, ή πετρελαίων που έχουν εισχωρήσει στην άμμο, χρησιμοποιείται μηχανική συλλογή με χρήση ποικίλων μηχανημάτων. Σε περιπτώσεις ευαίσθητων περιβαλλοντικά ακτών στις οποίες δεν είναι εύκολη η πρόσβαση μηχανικών μέσων, η απομάκρυνση του πετρελαίου και του ρυπασμένου ιζήματος από τις ακτές, πραγματοποιείται χειροκίνητα, με φτυάρια. Για την απομάκρυνση του θαμμένου ή προσκολλημένου πετρελαίου, πραγματοποιείται

ξέπλυμα της ακτής με υψηλές ποσότητες νερού χαμηλής είτε υψηλής πίεσης. Ορισμένες ακτές καθαρίζονται και με φυσικό τρόπο με το πέρασμα του χρόνου. Ακτές με μεγάλο κυματισμό, καθαρίζονται γρήγορα. Αντίθετα, σε ακτές χωρίς κύματα, ο φυσικός καθαρισμός προχωρά πολύ αργά και το πετρέλαιο μένει ανέπαφο για χρόνια (ITOPF, 2014). Ανάλογα με τη μορφή της ακτής, επιλέγεται και η κατάλληλη μέθοδος καθαρισμού. Για παράδειγμα, ο καθαρισμός του πετρελαίου από τα βράχια μπορεί να επιτευχθεί με χρήση νερού ή ατμού υπό πίεση. Οι αμμώδεις ακτές καθαρίζονται επιφανειακά χειρονακτικά ή με μπουλντόζες. Σε περίπτωση που υπάρχουν φύκια, στα οποία έχει εγκλωβιστεί ποσότητα πετρελαίου, πρέπει να κοπούν και να απομακρυνθούν από την ακτή. Τέλος, το συλλεγμένο πετρέλαιο μεταφέρεται στα διυλιστήρια προς επεξεργασία και ακολουθεί καύση σε βιομηχανικούς κλιβάνους ή εναπόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ITOPF, 2011d).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Εισαγωγή

Τα βαμβακερά υφάσματα αποτελούν ένα ιδανικό υπόστρωμα για τη δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών, δηλαδή επιφανειών στις οποίες η σχηματιζόμενη γωνία επαφής σταγόνας νερού είναι μεγαλύτερη από 150° (Teisala H. et.al., 2014), (Mukherjee S. et.al, 2019), (Kim D. et.al., 2017), (Bhushan B. et.al., 2011). Το βαμβάκι είναι ένα εύκολα διαθέσιμο, φθηνό υλικό, το οποίο επιδέχεται με ευκολία αρκετούς χημικούς μετασχηματισμούς (Rojas O.J. et.al., 2016). Επιπλέον, τα υλικά με βάση το βαμβάκι είναι βιοσυμβατά, ανακυκλώσιμα και μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικές λύσεις έναντι των μη βιοαποδομήσιμων πλαστικών, η παραγωγή των οποίων αναμένεται να περιοριστεί τα επόμενα χρόνια (Song J.H., et.al, 2009). Από αυτή την άποψη, τα υπερυδρόφοβα βαμβακερά υλικά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως στο διαχωρισμό πετρελαίου-νερού, στην ιατρική τεχνολογία, στην προσρόφηση πολυαρωματικών ενώσεων κ.α. (Bhushan B. et.al., 2011), (Andreeben C. et.al., 2019), (Shang Q. et.al., 2020), (Wei D.W. et.al., 2020), (Yao X. et.al., 2011), (Dolshi B. et.al., 2018).

Παρά τη μεγάλη πρόοδο που έχει σημειωθεί, εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί στις υπάρχουσες μεθόδους κατασκευής υπερυδρόφοβων βαμβακερών υλικών. Μερικές από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα, βασίζονται στην ακινητοποίηση και στην εναπόθεση μικρο-/νανο-σωματιδίων στις ίνες βαμβακιού μέσω συνθετικών μεθόδων πολλαπλών σταδίων που απαιτούν πολύπλοκες διαδικασίες (π.χ. εναπόθεση χημικών ατμών, εναπόθεση μέσω παλμικού λέιζερ κ.λπ.) ή/και χρήση δαπανηρών αντιδραστηρίων και τοξικών οργανικών διαλυτών (Teisala H. et.al., 2014), (Zhang J. et.al., 2019), (Brown P.J. et.al., 2007). Επιπλέον, πολλές από αυτές τις μεθόδους απαιτούν προ-επεξεργασία του βαμβακερού υλικού με χρονοβόρες μεθόδους ενεργοποίησης της επιφάνειας (π.χ. επικάλυψη με πολυντοπαμίνη). Αυτές οι

προσεγγίσεις, αν και εφαρμόζονται σε ερευνητικά εργαστήρια, δεν μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε κλίμακα μαζικής παραγωγής επειδή συνεπάγονται αυξημένη τεχνική πολυπλοκότητα, υψηλό κόστος επένδυσης, ακριβά υλικά και εξειδικευμένο εξοπλισμό. Επιπλέον, παράγουν επικίνδυνα παραπροϊόντα που περιπλέκουν τη διαχείριση των αποβλήτων που παράγονται κατά τα στάδια της σύνθεσης (Li S. et.al., 2017). Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν τεχνολογίες τροποποίησης βαμβακερών υλικών που συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά της απλότητας, της φιλικής προς το περιβάλλον σύνθεσης και της οικονομικής αποδοτικότητας. Η ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών, μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή υπερυδροφобων βαμβακερών υλικών με χαμηλό κόστος, σε άφθονες ποσότητες και με ελάχιστη παραγωγή αποβλήτων.

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος για τη γρήγορη και εύκολη παρασκευή υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων που περιλαμβάνει ευρέως διαθέσιμα και μη τοξικά ιόντα μετάλλων και ανιόντα λιπαρών οξέων. Η μέθοδος βασίζεται στην ισχυρή χημική πρόσδεση συμπλοκών ιόντων μετάλλου - ανιόντων λιπαρού οξέος στο βαμβάκι, μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων, παρέχοντας μια ομοιογενή υπερυδροφобη επίστρωση στις ίνες του βαμβακιού. Επιπλέον, η χρήση χημικά αδρανών πρόδρομων υλικών διασφαλίζει τη σταθερότητα της επικάλυψης έναντι : οξειδωτικής ή προκαλούμενης από το φως αποικοδόμησης, οργανικών διαλυτών, θερμικής επεξεργασίας και ήπιων επιφανειοδραστικών ουσιών, που μπορεί να οδηγήσουν σε σταδιακή απώλεια των υπερυδροφобων ιδιοτήτων. Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που εστιάζουν κυρίως στην αφαίρεση αργού πετρελαίου υπό στατικές συνθήκες, στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται, για πρώτη φορά, η χρήση τροποποιημένων υφασμάτων για την αφαίρεση αργού πετρελαίου και υπό δυναμικές συνθήκες ροής (έως 200 mL/min), επιτυγχάνοντας διαχωρισμό πετρελαίου από το νερό σε αποδόσεις σχεδόν 100 %. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα υλικά αυτά μπορούν να εξαλείψουν όχι μόνο το αργό πετρέλαιο αλλά και τα υπολείμματα πετρελαίου, επιτυγχάνοντας συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο νερό κάτω από τα προτεινόμενα ανώτερα επίπεδα. Η παρούσα, «πράσινη», χαμηλού κόστους σύνθεση για τη δημιουργία υπερυδροφобων βαμβακερών υλικών, καθιστά τα τροποποιημένα υλικά

υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις αντί των πλαστικών πολυμερών και των προηγμένων νανοϋλικών, που χρησιμοποιούνται μέχρι στιγμής για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων και την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων (Fingas M. et.al., 2011).

4.2. Υλικά

Τα άλατα μετάλλων και το ολεϊκό νάτριο αγοράστηκαν από Aldrich και Alfa Aesar και χρησιμοποιήθηκαν όπως παρελήφθησαν. Τα βαμβακερά υφάσματα (100% βαμβάκι) αγοράστηκαν από εμπορικά καταστήματα και πλύθηκαν με νερό βρύσης. Ο διαλύτης τετραχλωροαιθυλένιο που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις, ελήφθη από VWR Chemicals.

4.3. Εξοπλισμός και Όργανα

Τα φάσματα ATR-IR καταγράφηκαν στην περιοχή $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ με χρήση ενός φασματοφωτόμετρου υπερύθρου FTIR Agilent Cary 630 108. Η διάχυτη ανάκλαση UV-Vis (Diffuse Reflectance – DRS) μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο Cary 60 UV-Vis. Τα δεδομένα ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Kubelka-Munk. Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) ελήφθησαν σε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, Bruker D2 Phaser (ακτινοβολία CuK α , μήκος κύματος = $1,54184\text{ \AA}$). Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις (Thermogravimetric Analyses - TGA) πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή DTG-60 Shimadzu Simultaneous DTA-DTG σε θερμοκρασίες από 25 έως 700 °C, σε ατμοσφαιρικό αέρα, με ρυθμό ροής 100 mL/min και με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Πραγματοποιήθηκαν μελέτες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και Φασματοσκοπίας Διασποράς Ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) σε FEG-SEM Zeiss SUPRA 35 VP (ανάλυση 1,7 nm στα 15 kV) εξοπλισμένο με ανιχνευτή EDS (QUANTA 200, Bruker AXS). Τα δείγματα επικαλύφθηκαν με ένα φιλμ Au 5-10 nm για μείωση της φόρτισης. Οι γωνίες επαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια των υφασμάτων, προσδιορίστηκαν

χρησιμοποιώντας το λογισμικό ImageJ και συγκεκριμένα τη μέθοδο Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis (LBADSA) (Stalder A.F. et.al., 2010), (Stalder A.F. et.al., 2006). Η υφή των υφασμάτων μελετήθηκε μετά από λήψη φωτογραφιών από τα τροποποιημένα βαμβακερά υφάσματα, με στερεοσκόπιο Leica (Model S8 APO) εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα Canon S50. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων πετρελαίου πραγματοποιήθηκε με χρήση φασματοφωτόμετρου υπερύθρου Perkin Elmer Spectrum Two IR, σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7066-04 χρησιμοποιώντας τετραχλωροαιθυλένιο ως διαλύτη εκχύλισης.

4.4. Παρασκευή υπερυδροφόβων βαμβακερών υφασμάτων

Τα υπερυδροφόβα υφάσματα που παρασκευάστηκαν είχαν διαστάσεις $L \times H \times W$: 3,5 cm x 3,5 cm x 0,05 cm και βάρος $\approx 0,45$ g. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη: Ένα κομμάτι βαμβακερού υφάσματος μεταφέρεται σε υδατικό διάλυμα FeCl_3 (1,85 - 11,1 mmol / 200 mL) σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL και το μείγμα θερμαίνεται υπό μαγνητική ανάδευση στους 70 °C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το ύφασμα αφαιρείται από το διάλυμα FeCl_3 , έχοντας αποκτήσει κοκκινωπό χρώμα λόγω της επικάλυψης με ιόντα Fe^{3+} . Μετά το ξέπλυμα του υφάσματος με άφθονο νερό, το ύφασμα μεταφέρεται σε υδατικό διάλυμα ολεϊκού νατρίου (2,7 - 5,3 mmol / 200 mL) σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL και το μείγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 λεπτά. Το ύφασμα, τέλος, πλένεται με νερό και ακετόνη και τοποθετείται στο φούρνο στους 110 – 120 °C για 3 ώρες. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την παρασκευή υπερυδροφόβων βαμβακερών υφασμάτων με άλλα μεταλλικά ιόντα (Zr^{4+} , Cu^{2+}) και μείγματα αυτών (Fe^{3+} - Zr^{4+} , Fe^{3+} - Cu^{2+}), ρυθμίζοντας μόνο τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων και διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του ολεϊκού νατρίου.

4.5. Πειραματικές διαδικασίες στατικής απομάκρυνσης αργού πετρελαίου και απομάκρυνσης υπολειμμάτων πετρελαίου υπό συνθήκες ροής

Η μέγιστη ποσότητα πετρελαίου που μπορεί να προσροφηθεί από ένα τροποποιημένο ύφασμα προσδιορίστηκε με την προσθήκη του σε αργό πετρέλαιο. Μετά από 1 λεπτό, το ύφασμα αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε σε ένα πλέγμα από ανοξείδωτο χάλυβα για περίπου 10 λεπτά, μετά το πέρας των οποίων, δεν έπεφταν άλλα σταγονίδια πετρελαίου. Η ποσότητα του προσροφημένου αργού πετρελαίου υπολογίστηκε με ζύγιση του υφάσματος πριν και μετά την προσθήκη του.

Η αποτελεσματικότητα του τροποποιημένου υφάσματος στη συγκράτηση χύδην πετρελαίου υπό στατικές συνθήκες, διερευνήθηκε προσθέτοντας ένα κομμάτι υφάσματος σε 100 mL εμφιαλωμένου νερού εμπλουτισμένο με διάφορα έλαια (ακατέργαστο πετρέλαιο, πετρέλαιο θέρμανσης, λιπαντικό έλαιο, έλαιο κινητήρα/μηχανής) περιεκτικότητας 2 - 4 % (v/v). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ελαίων, αξιολογήθηκε οπτικά.

Η απομάκρυνση του πετρελαίου και των υπολειμμάτων του υπό δυναμικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκε με διήθηση δείγματος πετρελαίου-νερού μέσω του υπερυδρόφοβου φίλτρου. Ακολούθησε οπτικός έλεγχος για υπολείμματα χύδην ελαίων καθώς και προσδιορισμός των συνολικών εκχυλίσμων ουσιών στο διήθημα. Παρασκευάστηκαν δείγματα εμφιαλωμένου νερού (100 – 1000 mL) με διαφορετικές συγκεντρώσεις ακατέργαστου ελαίου (2 - 8 % v/v). Τα δείγματα ανακινήθηκαν έντονα για 10 λεπτά και αφέθηκαν όλη τη νύχτα με σκοπό να ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός του πετρελαίου από το νερό και να επιτευχθεί μια ισορροπία μεταξύ των υπολειμμάτων πετρελαίου που ήταν διασκορπισμένα στο νερό και του ακατέργαστου πετρελαίου που επέπλεε στην κορυφή του δείγματος. Πριν από τη διήθηση, ένα δείγμα 100 mL αφαιρέθηκε από τον πυθμένα του μπουκαλιού, με γυάλινο σιφώνιο, προσεκτικά, ώστε να μην συλλεχθεί καθόλου ακατέργαστο πετρέλαιο. Η αρχική συγκέντρωση υπολειμμάτων πετρελαίου στο νερό προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία IR μετά από υγρή-υγρή εκχύλιση με τετραχλωροαιθυλένιο. Πριν την διήθηση των υδατικών δειγμάτων τα φίλτρα

διαβρέχτηκαν με νερό, με σκοπό να γεμίσουν οι πόροι του υφάσματος και να γίνει δυνατή η διείσδυση του νερού μέσω των πόρων του φίλτρου. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθήθηκαν μέσω των φίλτρων υπό ροή (από 0,86 έως 12 L/h), με τη βοήθεια ήπιου κενού. Το διήθημα (100 mL) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης υπολειπόμενου πετρελαίου με φασματοσκοπία IR μετά από υγρή-υγρή εκχύλιση με τετραχλωροαιθυλένιο.

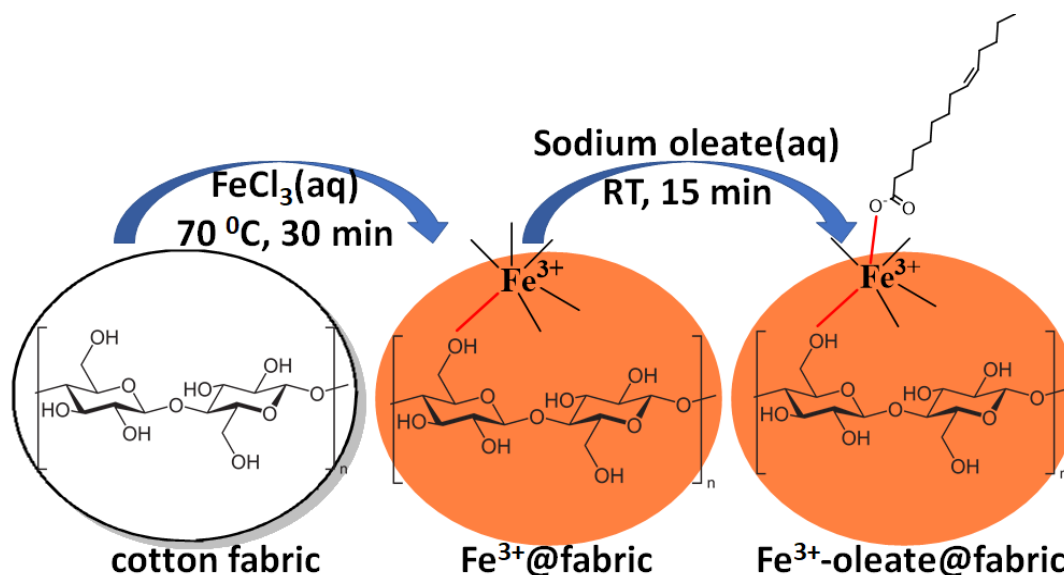
4.6. Ανάλυση υπολειμμάτων πετρελαίου στο νερό

Δείγμα 100 mL που λήφθηκε ύστερα από διήθηση, οξινίστηκε σε pH = 2 με H₂SO₄ και εκχυλίστηκε σειριακά 3 φορές με 6 mL τετραχλωροαιθυλένιο. Το συνδυασμένο εκχύλισμα ξηράνθηκε με διήθηση μέσω 1 g άνυδρου θειικού νατρίου και στη συνέχεια αραιώθηκε στα 25 mL σε ογκομετρική φιάλη με τετραχλωροαιθυλένιο. Τα φάσματα IR λήφθηκαν χρησιμοποιώντας κυψέλη χαλαζία με μήκος διαδρομής 10 mm. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή 3200 - 2700 cm⁻¹ και προσδιορίστηκε το μέγιστο μεταξύ 2945 και 2915 cm⁻¹. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα αποτελούμενο από ίσες αναλογίες ισοοκτανοϊκού οξέος και ισοοκτάνιου σε συγκεντρώσεις από 25 έως 400 mg/L.

4.7. Σύνθεση υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων

Η σύνθεση υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας χαμηλού κόστους, άμεσα διαθέσιμα, μη τοξικά και βιοαποδομήσιμα υλικά (βαμβάκι, ιόντα μετάλλων, λιπαρά ανιόντα) σε υδατικό διάλυμα μέσω μιας συνθετικής πορείας δύο σταδίων. Ο σχηματισμός της υπερυδρόφοβης επικάλυψης βασίζεται αρχικά στην ακινητοποίηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του βαμβακιού που λειτουργούν ως κέντρα δέσμευσης για τα λιπόφιλα ανιόντα. Το βαμβάκι, το οποίο είναι κυρίως κατασκευασμένο από κυτταρίνη, είναι πλούσιο σε ομάδες OH που αποτελούν εξαιρετικούς υποκαταστάτες για ιόντα σκληρών μετάλλων όπως Fe³⁺, Zr⁴⁺ κ.λπ. (Pearson R.G.

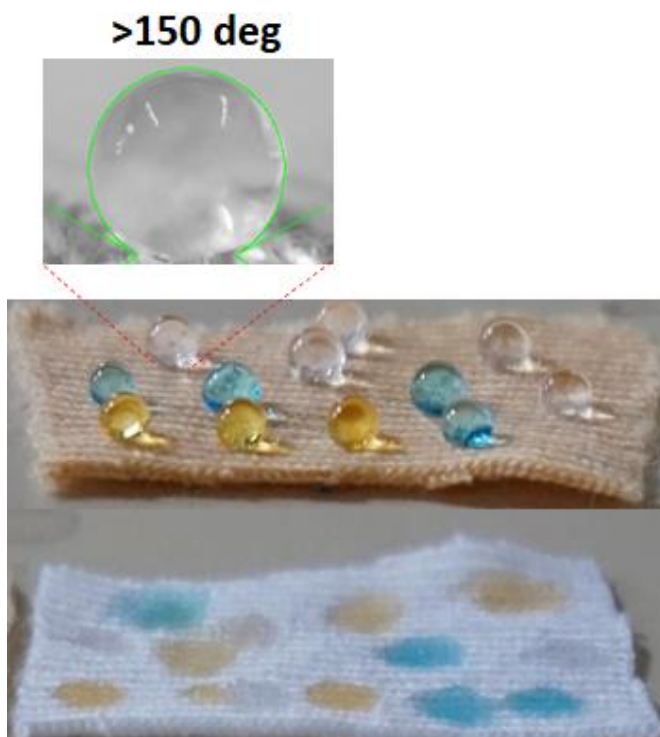
1966), (Overton T.L. et.al., 2018). Τα λιπαρά ανιόντα όταν προστίθενται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει το επικαλυμμένο με μεταλλο-ιόντα βαμβάκι, δεσμεύονται χημικά με τα μεταλλικά ιόντα μέσω των ομάδων COO^- , ενώ οι μακριές αλκυλικές αλυσίδες τους κατευθύνονται έξω από την επιφάνεια, μετατρέποντας την σε υπερυδρόφοβη. Η μέθοδος σύνθεσης απεικονίζεται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου παρασκευής υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων.

Η σύνθεση της υπερυδρόφοβης επικάλυψης μελετήθηκε μέσω μέτρησης της γωνίας διεπαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια των τροποποιημένων υφασμάτων (επάνω Εικόνα 4.2. στην οποία απεικονίζεται ο προσδιορισμός της γωνίας επαφής σταγόνας νερού), μέσω του προγράμματος ανάλυσης σχήματος σταγόνας, του λογισμικού ImageJ (μέθοδος LBADSA) (Stalder A.F. et.al., 2010), (Stalder A.F. et.al., 2006).

Όπως φαίνεται στην κάτω Εικόνα 4.2., το υπερυδρόφοβο ύφασμα δεν διαβρέχεται από νερό και υδατο-διαλυτές οργανικές βαφές (μπλε του μεθυλενίου και πορτοκαλί του μεθυλίου), σε αντίθεση με το ατροποποίητο βαμβακερό ύφασμα.



Εικόνα 4.2. Σταγόνες νερού και υδατο-διαλυτών οργανικών βαφών στην επιφάνεια του τροποποιημένου υφάσματος Fe^{3+} - ολεϊκό και στην επιφάνεια του μη τροποποιημένου υφάσματος.

4.8. Βελτιστοποίηση υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων

Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για το σχηματισμό της υπερυδρόφοβης επικάλυψης στην επιφάνεια του βαμβακιού διερευνήθηκαν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση διαφορετικών μεταλλικών ιόντων, τη συγκέντρωση των λιπαρών ανιόντων, τον χρόνο αντίδρασης και τη θερμοκρασία.

Τα μεταλλικά άλατα του Fe^{3+} διερευνήθηκαν αρχικά λόγω της χαμηλής τους τοξικότητας και του χαμηλού κόστους. Επιπλέον, το Fe^{3+} είναι ένα σκληρό οξύ κατά Lewis το οποίο μπορεί να σχηματίσει ισχυρούς δεσμούς με τις OH^- ομάδες του βαμβακιού (Pearson R.G., 1966). Τα άλατα σιδήρου, ανεξάρτητα από τον τύπο των αντισταθμιστικών ανιόντων τους (χλωριούχο, νιτρικό ή θειικό), βρέθηκε ότι έχουν παρόμοια δράση στο σχηματισμό του υπερυδρόφοβου υλικού. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκε το FeCl_3 , ως το άλας μετάλλου με το χαμηλότερο κόστος. Οι

μετρήσεις των γωνιών διεπαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια των τροποποιημένων, με ποικίλες συγκεντρώσεις άλατος, βαμβακερών υφασμάτων, έδειξαν ότι, κατ' ελάχιστον, 1,85 mmol Fe³⁺, είναι αρκετά για την αποτελεσματική κάλυψη ενός υφάσματος εμβαδού 12,3 cm² (ή επιφάνειας 25,2 cm² και στις 2 πλευρές), προκειμένου να επιτευχθεί υπερυδροφοβικότητα (γωνία διεπαφής > 150°). Αν και μια πληθώρα ανιόντων λιπαρών οξέων είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, (Ahmad M.U., 2017) για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ολεϊκό νάτριο διότι:

α) Έχει αλυσίδα C₁₈-αλκυλίου που είναι εξαιρετικά μη πολική.

β) Έχει ικανοποιητική διαλυτότητα στο νερό (≈ 100 mg/mL) σε θερμοκρασία δωματίου. Ως εκ τούτου, δεν απαιτούνται οργανικοί διαλύτες ή θέρμανση για τη διάλυσή του. Επίσης, λόγω της διαλυτότητας του, μη δεσμευμένο λιπαρό οξύ μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί με νερό από την επιφάνεια του βαμβακιού.

γ) Διατίθεται σε χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με άλλα άλατα λιπαρών οξέων. Εάν είναι απαραίτητο, ωστόσο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα άλατα λιπαρών οξέων (όπως το στεατικό νάτριο) αλλά απαιτούν θερμές συνθήκες για να διαλυθούν (reflux στους 110 °C) και υψηλότερο κόστος αγοράς.

Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η υπερυδροφοβικότητα επιτυγχάνεται σε μάζα λιπαρού οξέος > 2,0 mmol. Δεδομένου ότι οι υπερυδρόφοβες ιδιότητες του βαμβακιού εξαρτώνται από την ολεϊκή επίστρωση, στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 2,7 mmol ολεϊκού, με σκοπό να εξασφαλιστεί επαρκή περίσσεια και να επιτευχθεί πλήρης και ομοιογενής κάλυψη.

Τέλος, διερευνήθηκε ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία που απαιτούνται για να αποκτήσει το βαμβάκι τη μέγιστη υδροφοβικότητα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρασκευή υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων απαιτεί:

- 1) χρόνο αντίδρασης / κατεργασίας με Fe³⁺ : τουλάχιστον 30 λεπτά στους 70 °C

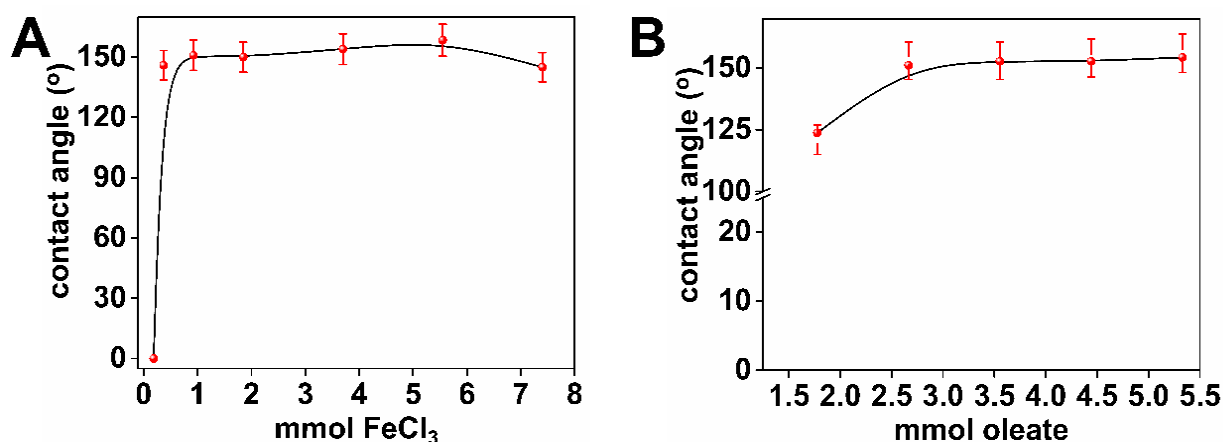
- 2) χρόνο αντίδρασης / κατεργασίας με ολεϊκό νάτριο : τουλάχιστον 10 - 15 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

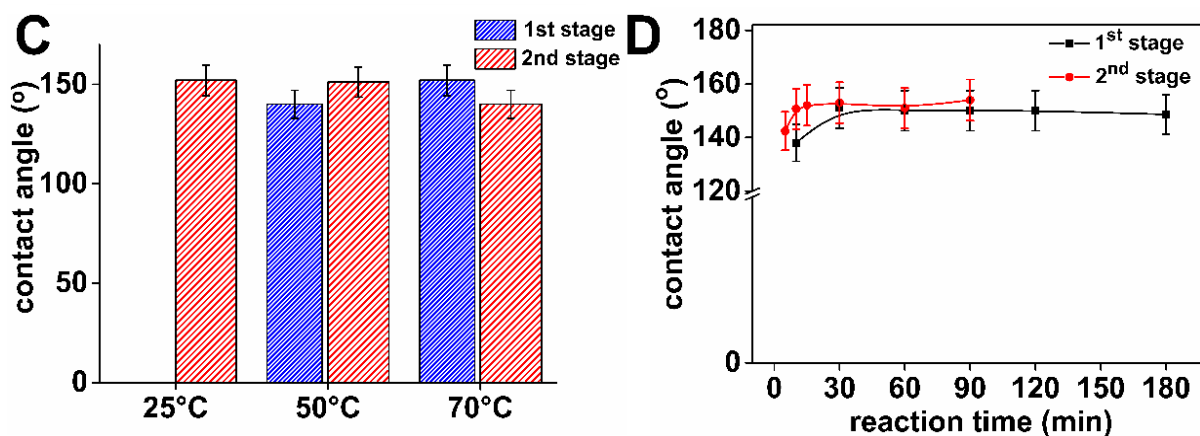
Επομένως, απαιτείται συνολικός χρόνος επεξεργασίας 45 λεπτών (30 λεπτά κατεργασίας με Fe^{3+} και 15 λεπτά κατεργασίας / συμπλοκοποίησης με ολεϊκό νάτριο) για την δημιουργία υπερυδρόφοβων ιδιοτήτων στο βαμβάκι.

Για να αξιολογηθεί η δυνατότητα κλιμάκωσης (scale-up) της παραπάνω συνθετικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε σύνθεση υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων υπό τις βελτιστοποιημένες πειραματικές συνθήκες (1,85 mmol Fe^{3+} στους $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά και 2,7 mmol ολεϊκού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 λεπτά) χρησιμοποιώντας βαμβακερά υφάσματα σε μεγαλύτερες διαστάσεις ($L \times H \times W = 12\text{ cm} \times 12\text{ cm} \times 0,05\text{ cm}$, δισδιάστατη επιφάνεια = 144 cm^2 , συνολική-τρισδιάστατη επιφάνεια = $290,4\text{ cm}^2$).

Μετά από κάθε σύνθεση, τα ίδια διαλύματα αντιδραστηρίων (Fe^{3+} και ολεϊκά διαλύματα) επαναχρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση πρόσθετων βαμβακερών υφασμάτων. Παρατηρήθηκε ότι τα διαλύματα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν έως και πέντε φορές, παράγοντας έτσι υπερυδρόφοβα βαμβακερά υφάσματα συνολικής επιφάνειας 1452 cm^2 (ή $\approx 0,15\text{ m}^2$).

Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει ότι η κλιμάκωση της διαδικασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς να ανανεωθούν τα διαλύματα των αντιδραστηρίων, για αρκετές φορές, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος και τον χρόνο σύνθεσης.



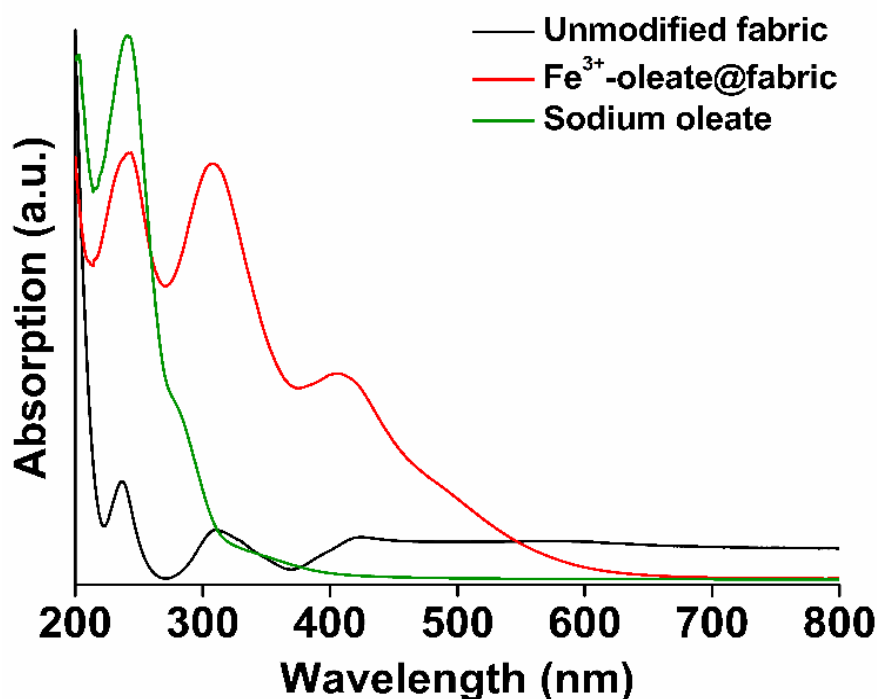


Σχήμα 4.1. (Α) Βελτιστοποίηση μάζας Fe^{3+} . Πειραματικές συνθήκες : χρόνος και θερμοκρασία ανάμιξης / κατεργασίας με Fe^{3+} : 2 h στους 70 °C, μάζα ολεϊκού = 2,7 mmol, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία κατεργασίας με ολεϊκό : 1 h στους 70 °C. **(Β)** Βελτιστοποίηση ελαιώδους μάζας. Πειραματικές συνθήκες : μάζα Fe^{3+} = 1,85 mmol, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας με Fe^{3+} : 2 h στους 70 °C, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας με ολεϊκό : 1 h στους 70 °C. **(Γ)** Βελτιστοποίηση α) θερμοκρασίας και β) χρόνου αντίδρασης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με Fe^{3+} . Πειραματικές συνθήκες: α) μάζα Fe^{3+} = 1,85 mmol, μάζα ολεϊκού = 2,7 mmol, χρόνος ανάμιξης / επεξεργασίας με Fe^{3+} : 2 h, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας ολεϊκού : 1 h στους 70 °C. β) μάζα Fe^{3+} = 1,85 mmol, μάζα ολεϊκού = 2,7 mmol, θερμοκρασία ανάμιξης / κατεργασίας με Fe^{3+} : 70 °C, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας με ολεϊκό : 1 h στους 70 °C. **(Δ)** Βελτιστοποίηση α) θερμοκρασίας και β) χρόνου αντίδρασης κατά την επεξεργασία με ολεϊκό. Πειραματικές συνθήκες: α) μάζα Fe^{3+} = 1,85 mmol, μάζα ολεϊκού = 2,7 mmol, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας με Fe^{3+} : 30 min στους 70 °C, χρόνος ανάμιξης κατεργασίας με ολεϊκό : 1 h. β) μάζα Fe^{3+} = 1,85 mmol, μάζα ολεϊκού = 2,7 mmol, χρόνος ανάμιξης και θερμοκρασία επεξεργασίας με Fe^{3+} : 30 min στους 70 °C, θερμοκρασία ανάμιξης / κατεργασίας με ολεϊκό : 20 °C.

4.9. Χαρακτηρισμός υπερυδροφобων βαμβακερών υφασμάτων

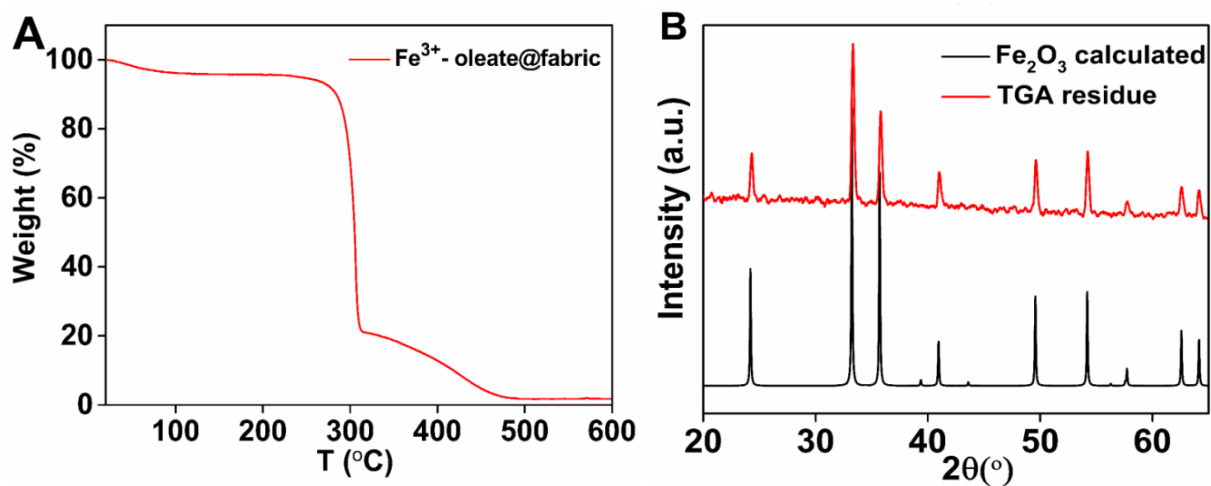
Τα τροποποιημένα υφάσματα χαρακτηρίστηκαν μέσω μικροσκοπίας, ATR-IR, UV-Vis DRS, TGA, PXRD και FE-SEM/EDS. Η δέσμευση του Fe^{3+} επιβεβαιώθηκε αρχικά με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης UV-Vis, η οποία αποκάλυψε μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στα 406 nm, που εκτείνεται έως τα 700 nm, και

αποδόθηκε στη μετάβαση φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (ligand metal charge transfer, LCMTM) και συγκεκριμένα από χαμηλής στάθμης O^{2-} σε ηλεκτρονικές καταστάσεις αντιδεσμικού Fe^{3+} (Σχήμα 4.2.) (Overton T.L. et.al., 2018).

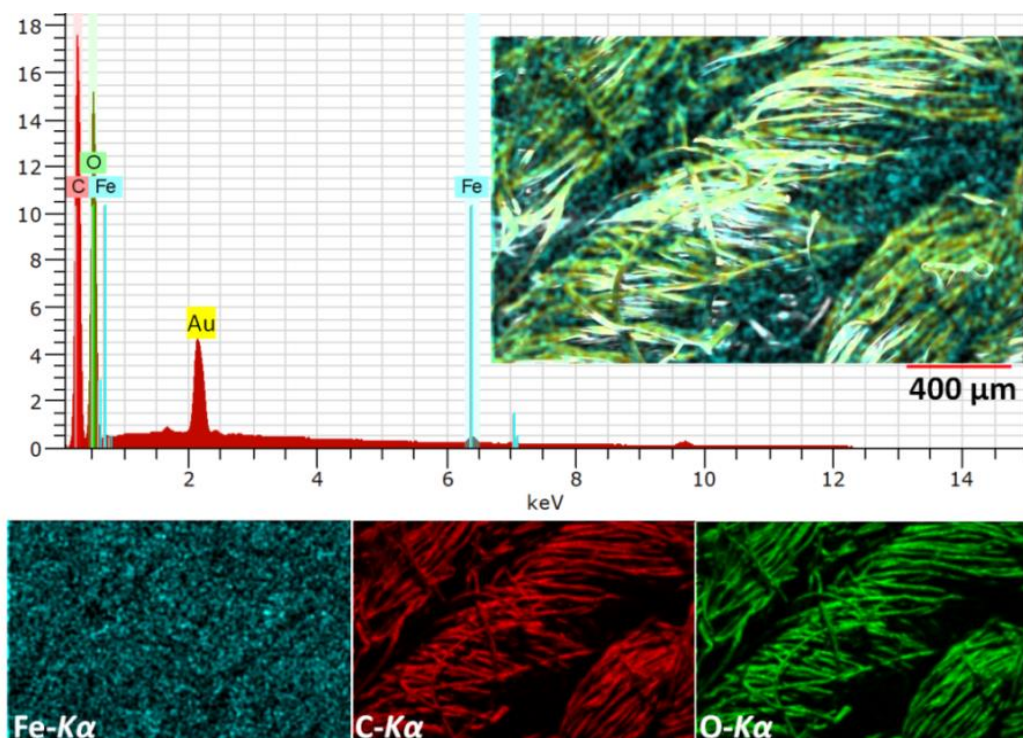


Σχήμα 4.2. Φάσμα UV-Vis DRS για το ατροποποίητο ύφασμα, το τροποποιημένο υπερυδροφόβο ύφασμα και το ολεϊκό νάτριο.

Τέτοιες κορυφές απορρόφησης στο ορατό εύρος είναι τυπικές για ενώσεις Fe^{3+} με υδροξυ-/οξο-υποκαταστάτες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση κοκκινωπών χρωμάτων (Reinen D. 2014). Η περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe) των τροποποιημένων υφασμάτων προσδιορίστηκε ποσοτικά μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) (Σχήμα 4.3.) και βρέθηκε ότι είναι 1,23 % (w/w) ως Fe_2O_3 . Η ομοιογενής κατανομή του σιδήρου στην επιφάνεια του τροποποιημένου βαμβακερού υλικού επιβεβαιώθηκε μέσω στοιχειακής χαρτογράφησης EDS (Σχήμα 4.4.).

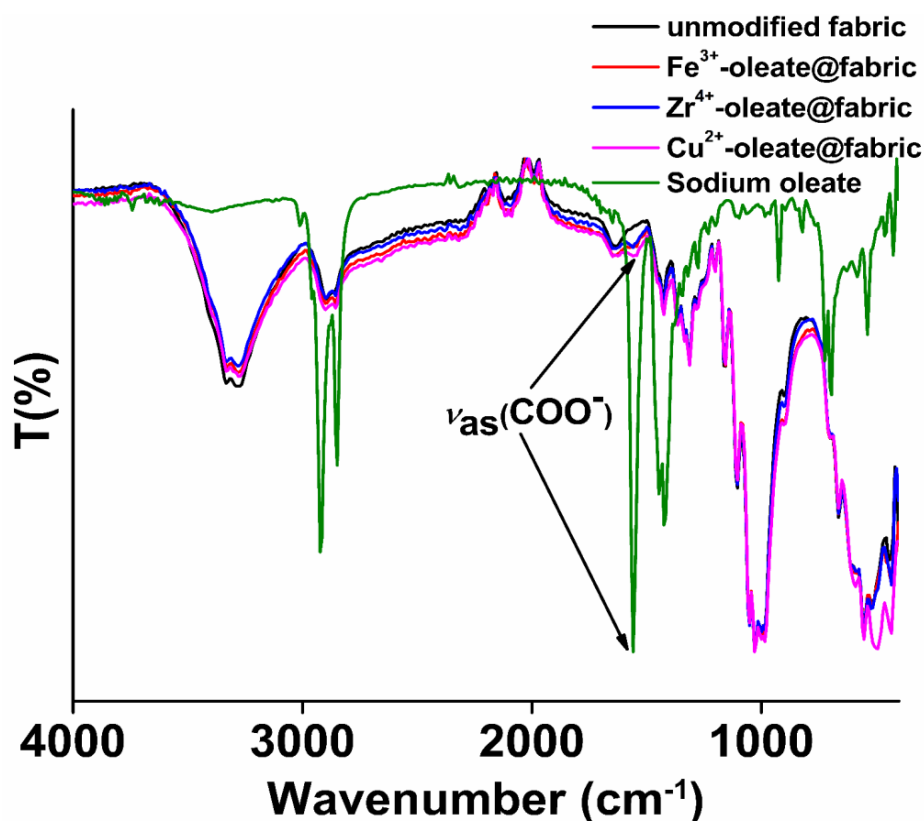


Σχήμα 4.3. (A) Δεδομένα TGA για το ύφασμα Fe³⁺ - ολεϊκό (B) Μοτίβο PXRD του υπολείμματος TGA έναντι αυτού που υπολογίστηκε για το Fe₂O₃.



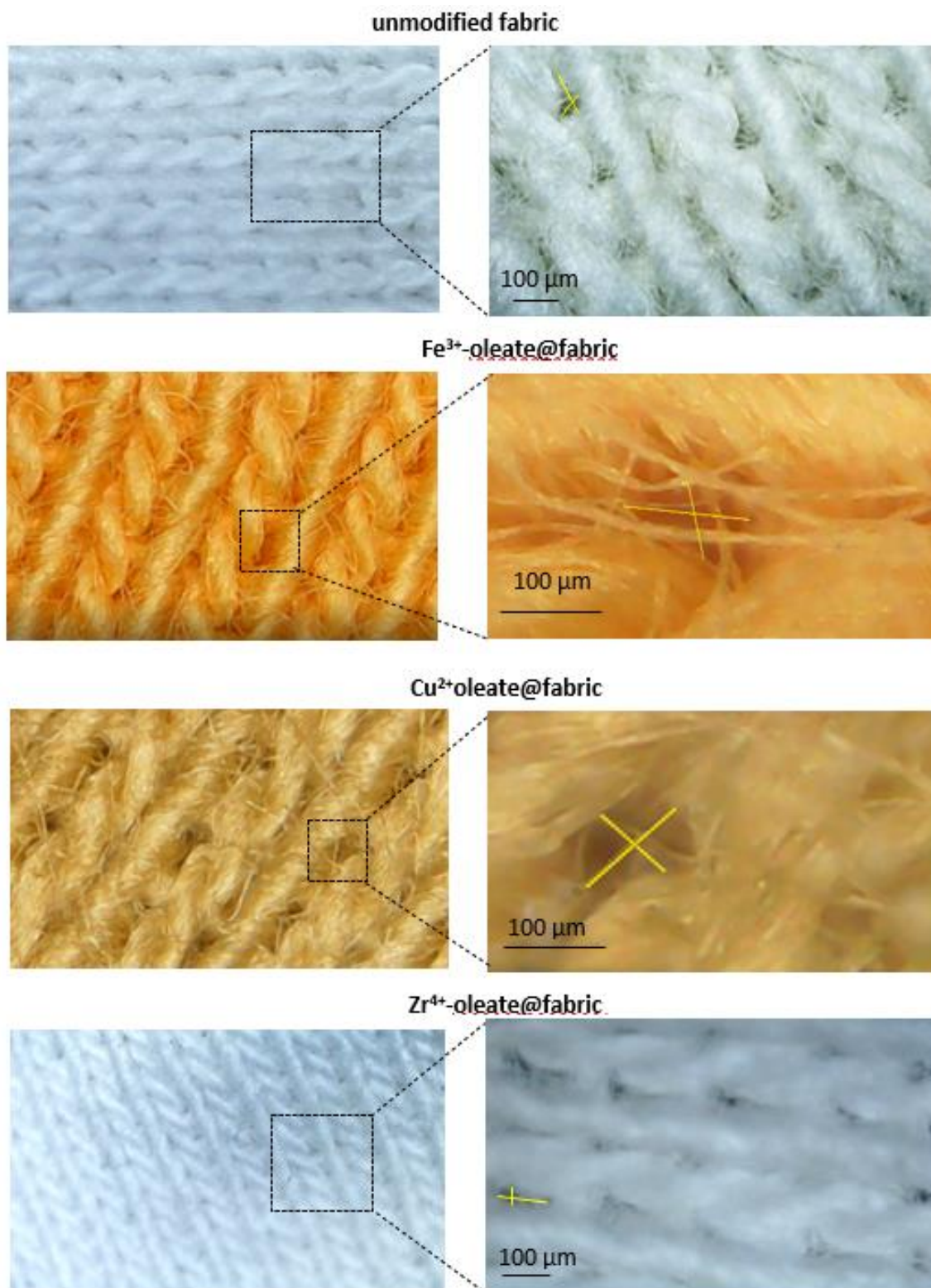
Σχήμα 4.4. Φάσμα EDS και δεδομένα στοιχειακής χαρτογράφησης για το υπερυδρόφοβο ύφασμα.

Η δέσμευση του ολεϊκού επαληθεύτηκε με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής ζώνης του ολεϊκού ανιόντος στα 1558 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στη δόνηση ν_{as}(COO⁻) (Σχήμα 4.5.) (Hadjiivanon K.I. et.al., 2021), στο φάσμα IR του υφάσματος Fe³⁺-ολεϊκό.



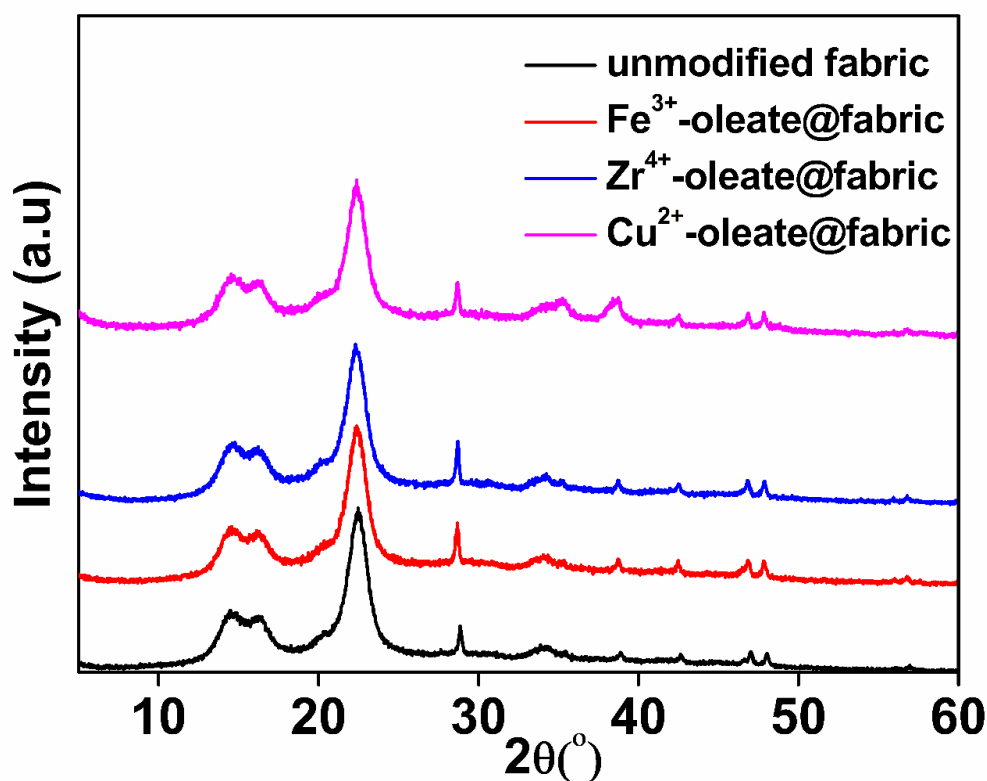
Σχήμα 4.5. Φάσμα ATR-IR για το ατροποποίητο ύφασμα, το ύφασμα Fe^{3+} - ολεϊκό, το ύφασμα Zr^{4+} - ολεϊκό, το ύφασμα Cu^{2+} - ολεϊκό και για το ολεϊκό νάτριο.

Η υφή και το μέγεθος των πόρων του βαμβακερού υφάσματος πριν και μετά την τροποποίηση αξιολογήθηκαν οπτικά με την χρήση μικροσκοπίου. Από την Εικόνα 4.3., μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ύστερα από την επεξεργασία, το βαμβάκι διατηρεί την υφή του και τα μεγέθη των πόρων παραμένουν επίσης ανεπηρέαστα. Σε όλα τα βαμβακερά υφάσματα το μέσο μέγεθος πόρων ήταν $L \times W : 105 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$. Αυτό το μέγεθος πόρων είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτρέπει στα αιωρούμενα στερεά να διαπερνούν το βαμβάκι κατά τη διάρκεια της διήθησης, αποφεύγοντας έτσι την απόφραξη που αποτελεί ένα κοινό πρόβλημα στην περιβαλλοντική εφαρμογή των μέσων διήθησης.



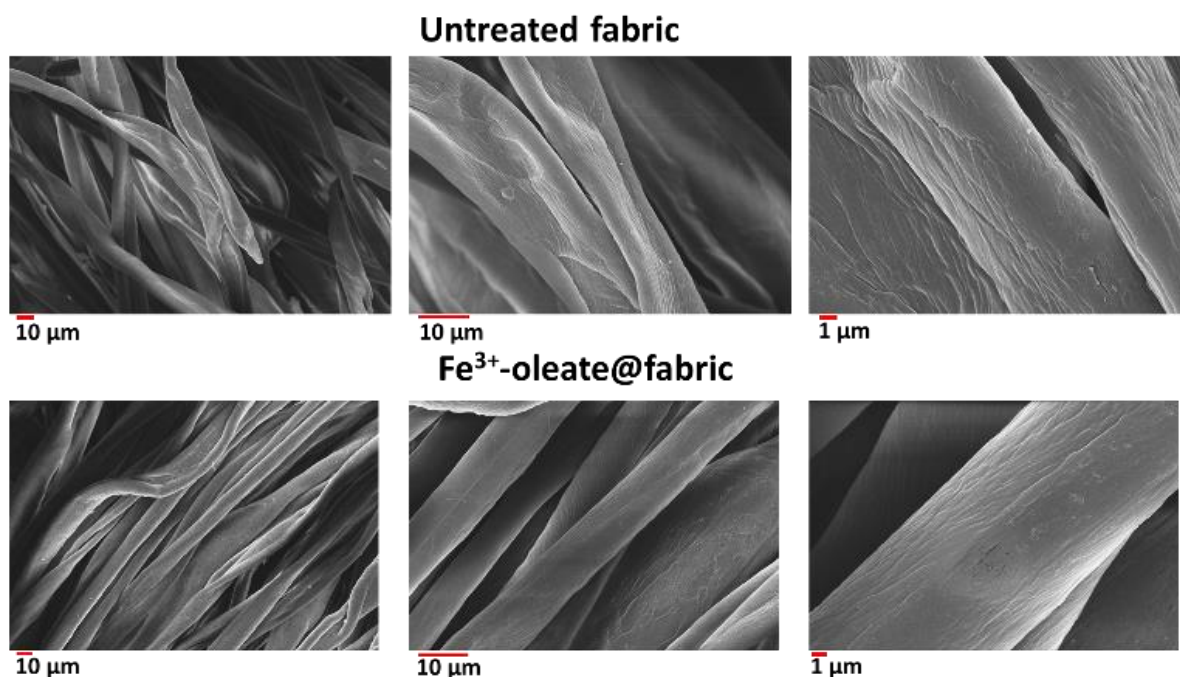
Εικόνα 4.3. Εικόνες από μικροσκόπιο του μη τροποποιημένου υφάσματος, του υφάσματος Fe^{3+} - ολεϊκό, του υφάσματος Cu^{2+} - ολεϊκό και του υφάσματος Zr^{4+} - ολεϊκό.

Τα φάσματα PXRD από τα τροποποιημένα και μη τροποποιημένα βαμβακερά υλικά δεν διακρίνονται, υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην δομή του βαμβακερού υλικού ή σχηματισμός νέων στερεών φάσεων κατά τη διαδικασία της τροποποίησης (Σχήμα 4.6.).



Σχήμα 4.6. PXRD μοτίβα μη τροποποιημένου υφάσματος, υφάσματος Fe^{3+} - ολεϊκό, υφάσματος Zr^{4+} - ολεϊκό και υφάσματος Cu^{2+} - ολεϊκό.

Αυτά τα ευρήματα δείχνουν ότι η υπερυδροφοβικότητα επιτυγχάνεται από τη μόνιμη χημική τροποποίηση των ινών βαμβακιού παρά από την εναπόθεση υπερυδρόφοβων μικρο-/νανο-σωματιδίων (Wang B. et.al., 2013). Οι εικόνες FE-SEM αποκάλυψαν ότι η μορφολογία των ινών βαμβακιού είναι πανομοιότυπη σε μη τροποποιημένα και τροποποιημένα-υπερυδρόφοβα υφάσματα (Εικόνα 4.4.). Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διαδικασία τροποποίησης δεν προκαλεί καμία αλλαγή στη δομή των ινών και κατά συνέπεια, το τροποποιημένο υλικό αναμένεται να διατηρήσει τις μηχανικές ιδιότητες του ατροποποίητου βαμβακερού υφάσματος, μια ιδιότητα που είναι απαραίτητη για το διαχωρισμό πετρελαίου-νερού υπό συνθήκες ροής.



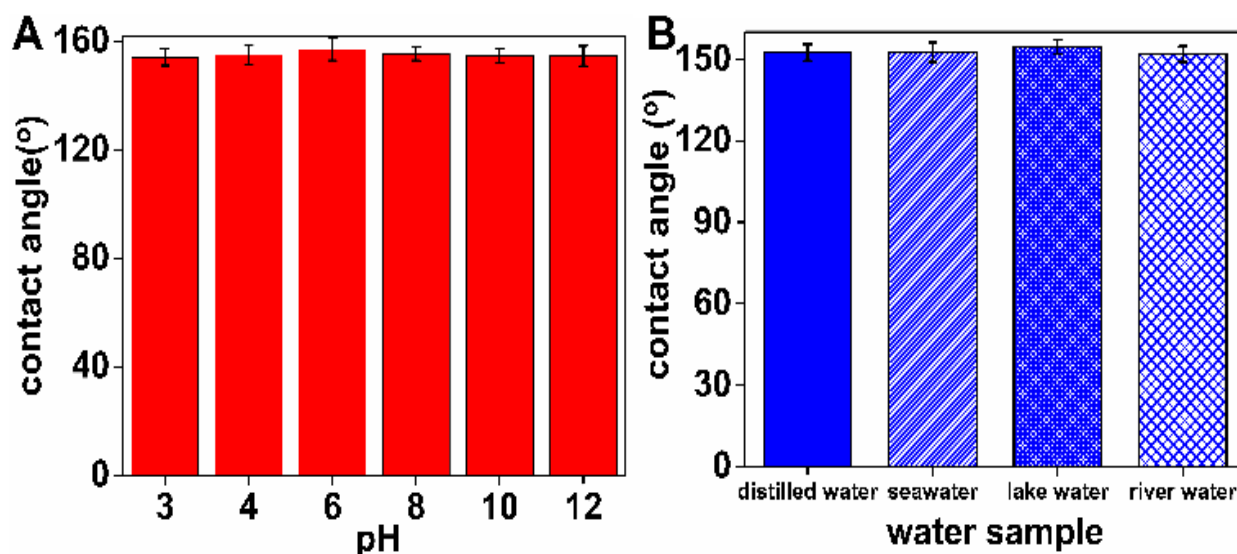
Εικόνα 4.4. Εικόνες FE-SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις από ατροποποίητα (πάνω) και τροποποιημένα - υπερυδροφοβα βαμβακερά υφάσματα (κάτω).

4.10. Σταθερότητα υπερυδροφοβής επίστρωσης στα βαμβακερά υφάσματα

Η σταθερότητα της υπερυδροφοβής επίστρωσης των τροποποιημένων βαμβακερών υφασμάτων διερευνήθηκε υπό διάφορες συνθήκες μέσω μετρήσεων των γωνιών διεπαφής σταγόνων νερού στην επιφάνειά τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υπερυδροφοβικότητα του υφάσματος διατηρείται σε μεγάλο βαθμό για τουλάχιστον :

- α) 50 φορές επεξεργασία με προπανάλη ή αιθανόλη
- β) 50 φορές έκθεση σε φυσικό ή υπεριώδες φως
- γ) 20 φορές θερμική επεξεργασία στους 100 - 120 °C
- δ) 20 φορές πλύσιμο με ήπιο απορρυπαντικό (φυσικό πράσινο σαπούνι) στους 30 - 40 °C

Επιπλέον, η υπερυδροφοβικότητα των βαμβακερών υφασμάτων είναι πανομοιότυπη σε ένα ευρύ φάσμα pH (3 - 12) και δεν επηρεάζεται από τη μήτρα του νερού (Σχήμα 4.7.).



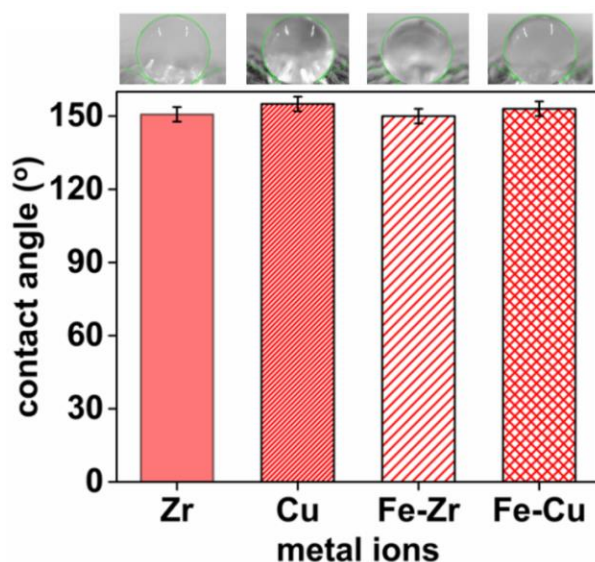
Σχήμα 4.7. Δεδομένα γωνιών επαφής σταγόνων νερού για το τροποποιημένο ύφασμα Fe³⁺-ολεικό σε (A) διάφορες τιμές pH και (B) διάφορους τύπους υδατικών μέσων.

4.11. Εξέταση άλλων μεταλλικών ιόντων και μειγμάτων μετάλλων ως συνδετικών παραγόντων

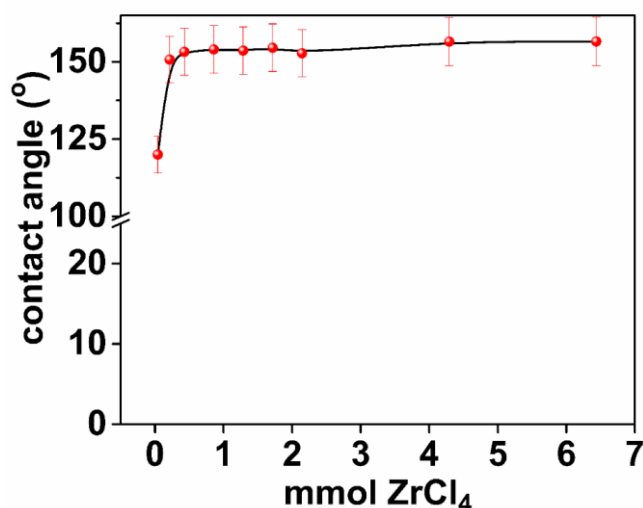
Εκτός από το ιόν Fe³⁺, εξετάστηκε επίσης η χρήση άλλων μεταλλικών ιόντων και μειγμάτων μεταλλικών ιόντων ως συνδετικών παραγόντων. Εξετάστηκαν ιόντα Zr⁴⁺, Cu²⁺ και Zn²⁺ καθώς και μείγματα Fe³⁺/Zr⁴⁺ και Fe³⁺/Cu²⁺ (Σχήμα 4.8.). Αυτά τα μεταλλικά ιόντα εξετάστηκαν λόγω των αντιμικροβιακών τους ιδιοτήτων που θα μπορούσαν να ενισχύσουν τη λειτουργικότητα των τροποποιημένων υφασμάτων ελαχιστοποιώντας την πρόσφυση μικροοργανισμών (Su Y. et.al., 2019), (Jangra S.L. et.al., 2012), (Vincent M. et.al., 2016).

Τα αποτελέσματα από την μελέτη αυτή, έδειξαν ότι, οι ελάχιστες ποσότητες που απαιτούνται για το σχηματισμό υπερυδρόφοβης επικάλυψης με εμβαδόν επιφάνειας 25,2 cm², είναι : Zr⁴⁺ = 0,21 mmol, Cu²⁺ = 5,5 mmol, Fe³⁺ / Zr⁴⁺ = 1,54 mmol / 0,12 mmol και Fe³⁺ / Cu²⁺ = 1,54 mmol / 4 mmol. Από τις μετρήσεις των γωνιών επαφής σταγόνων νερού, συμπεραίνουμε ότι το Zr⁴⁺ είναι το πιο δραστικό

μεταλλικό ιόν καθώς μόνο 0,21 mmol Zr^{4+} είναι αρκετά για να επιτευχθεί υπερυδροφοβικότητα (Σχήμα 4.9.). Σύμφωνα με την ανάλυση TGA, η περιεκτικότητα σε ζirkόνιο (Zr^{4+}) στο τροποποιημένο ύφασμα ήταν 1,30 % ως ZrO_2 . Το υψηλότερο κόστος των αλάτων Zr^{4+} , σε σύγκριση με τα άλατα $FeCl_3$ (~ 3 φορές υψηλότερο) αντισταθμίζεται από τη 10 φορές χαμηλότερη συγκέντρωση $ZrCl_4$ που απαιτείται για την επίτευξη αποτελεσματικής κάλυψης της επιφάνειας του βαμβακιού.

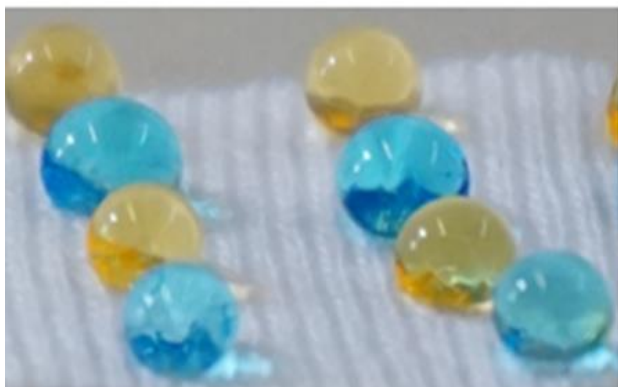


Σχήμα 4.8. Γωνίες επαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια τροποποιημένων υφασμάτων με διάφορα μεταλλικά ιόντα και ολεϊκά ανιόντα.



Σχήμα 4.9. Γωνίες επαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια τροποποιημένων βαμβακερών υφασμάτων σε σχέση με τις ποσότητες $ZrCl_4$.

Zr⁴⁺-oleate@fabric



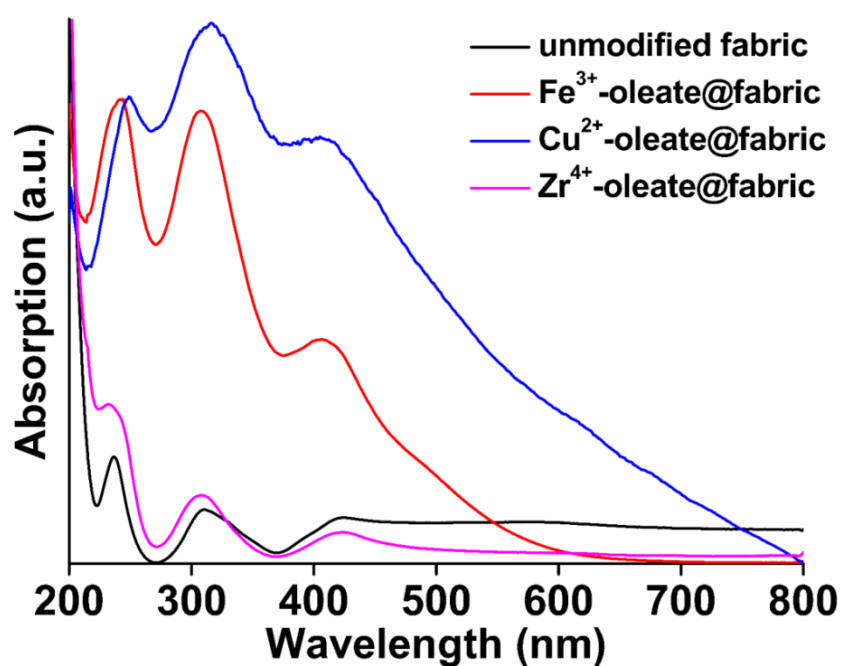
Cu²⁺-oleate@fabric



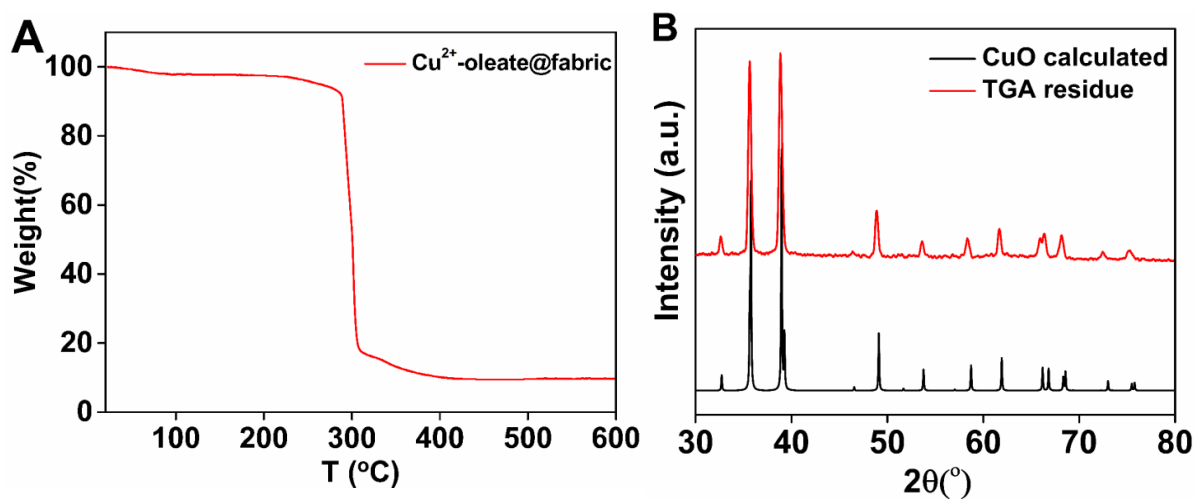
Εικόνα 4.5. Τα υπερυδρόφοβα υφάσματα Zr⁴⁺ - ολεϊκό και Cu²⁺ - ολεϊκό δεν διαβρέχονται από νερό και οργανικές βαφές (μπλε του μεθυλενίου και πορτοκαλί του μεθυλίου).

Από την άλλη πλευρά, οι μελέτες με Cu²⁺ έδειξαν ότι μόνο το Cu(CH₃COO)₂ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικός παράγοντας σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 5,5 mmol, ενώ άλλα άλατα Cu²⁺ όπως CuCl₂ και Cu(NO₃)₂, δεν είναι αποτελεσματικά, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωσή τους. Το οξικό ανιόν δρα ως βάση που διευκολύνει την αποπρωτονίωση των OH⁻ ομάδων κυτταρίνης. Έτσι, μπορούν να δημιουργηθούν οξο-συνδέτες, οι οποίοι μπορούν να σχηματίσουν ισχυρούς δεσμούς συντονισμού με το ιόν Cu²⁺. Η παρουσία όξο-Cu μονάδων υποστηρίζεται περαιτέρω από το έντονο καφέ χρώμα του τροποποιημένου υφάσματος, το οποίο θυμίζει το χρώμα του CuO (μαύρο) και όχι αυτό του Cu(OH)₂ (ανοιχτό μπλε) (Εικόνα 4.5.).

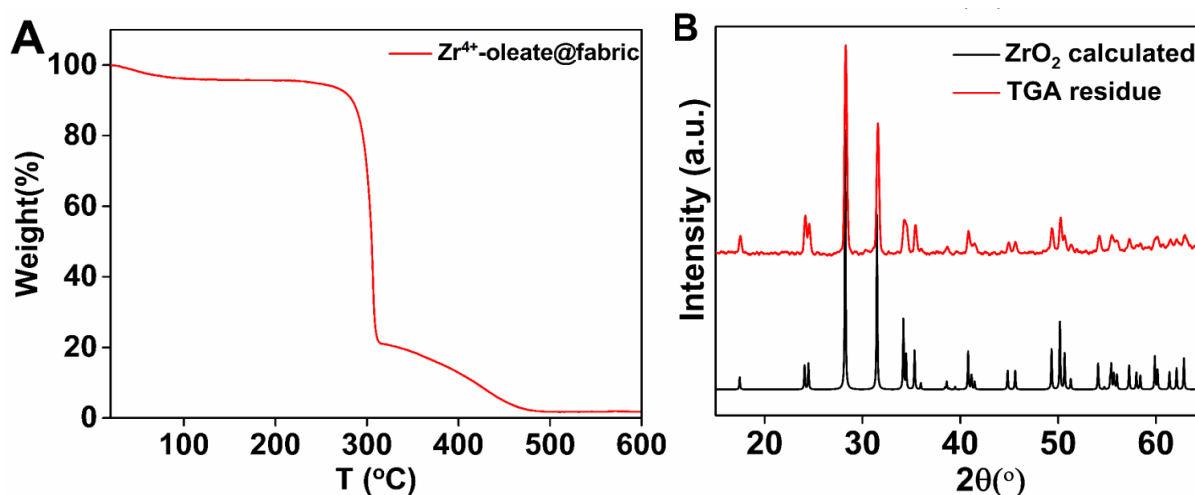
Τέλος, τα δεδομένα που ελήφθησαν από την ανάλυση TGA έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε Cu²⁺ στο τροποποιημένο ύφασμα βρέθηκε να είναι 7,53 % (v/v) ως CuO που είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του Fe³⁺ (1,23 % v/v) και του Zr⁴⁺ (1,30 % v/v). Τα δεδομένα χαρακτηρισμού για τα υφάσματα Zr⁴⁺ - ολεϊκό και Cu²⁺-ολεϊκό φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα (Σχήμα 4.10., Σχήμα 4.11., Σχήμα 4.12.).



Σχήμα 4.10. UV-Vis Φάσμα DRS για το ατροποποιημένο ύφασμα, το ύφασμα Fe^{3+} - ολεϊκό, το ύφασμα Cu^{2+} - ολεϊκό και το ύφασμα Zr^{4+} - ολεϊκό.



Σχήμα 4.11. (A) Δεδομένα TGA για το ύφασμα Cu^{2+} - ολεϊκό. **(B)** Μοτίβο PXRD του υπολείμματος TGA έναντι αυτού που υπολογίστηκε για το CuO .



Σχήμα 4.12. (Α) Δεδομένα TGA για το υφάσμα Zr⁴⁺ - ολεϊκό. **(Β)** PXRD του υπολείμματος TGA έναντι αυτού που υπολογίστηκε για το ZrO₂.

Τέλος, το Zn²⁺ δεν μπορούσε να καλύψει αποτελεσματικά την επιφάνεια του υφάσματος σε οποιοδήποτε επίπεδο συγκέντρωσης, ανεξάρτητα από τον τύπο άλατος που χρησιμοποιήθηκε.

4.12. Σύγκριση μεθόδων σύνθεσης υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων

Στον Πίνακα 4.1., παρέχεται μια σύγκριση επιλεγμένων χαρακτηριστικών της παρούσας προσέγγισης με τα αντίστοιχα γνωστών μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί με σκοπό τη δημιουργία υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων. Αρκετές από τις τεχνικές χρησιμοποιούν τοξικά και δαπανηρά φθοριούχα αντιδραστήρια, ενώ ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούν επίσης εξειδικευμένο εξοπλισμό (π.χ. συσκευή λέιζερ κ.λπ.) (Teisala H. et.al., 2014), (Zhang J. et.al., 2019), (Brown P.J. et.al., 2007). Επιπλέον, σχεδόν όλες οι γνωστές μέθοδοι βασίζονται στο σχηματισμό/εναπόθεση υπερυδρόφοβων νανο-/μικρο-σωματιδίων στην επιφάνεια του βαμβακιού (Wang B. et.al., 2013), (Nguyen-Tri P. et.al., 2019), (Wang H. et.al., 2015), (Zhao Y. et.al., 2010), (Daoud W.A. et.al., 2006). Αν και τα υπερυδρόφοβα υλικά που παρασκευάζονται με αυτές τις μεθόδους είναι αποτελεσματικά για ορισμένες διαδικασίες διαχωρισμού (π.χ. διαχωρισμός νερού από μη πολικούς διαλύτες) και αφαίρεση πετρελαίου υπό

στατικές συνθήκες, δεν έχουν δοκιμαστεί για διαχωρισμό πετρελαίου-νερού υπό συνθήκες ταχείας ροής. Στην τελευταία περίπτωση, τα εναποτιθέμενα σωματίδια είναι πιθανό να ξεπλυθούν με αποτέλεσμα την απώλεια της υπερυδροφοβικότητας.

Οι μέθοδοι που επιφέρουν υπερυδροφοβικότητα χωρίς την εναπόθεση σωματιδίων είναι αυτές που βασίζονται σε αντιδράσεις πολυμερισμού που συμβαίνουν απευθείας στην επιφάνεια του βαμβακιού. Ωστόσο, οι μέθοδοι πολυμερισμού είναι χρονοβόρες και περιλαμβάνουν ακριβά και τοξικά αντιδραστήρια και απαιτούν εξειδικευμένες πειραματικές διαδικασίες (Nystrom D. et.al., 2009), (Nystrom D. et.al., 2006), (Deng B. et.al., 2010). Η παρούσα προσέγγιση επιτρέπει τη χημική τροποποίηση της επιφάνειας του βαμβακιού, χωρίς μικρο-/νανο-σωματίδια, μέσω μιας απλής, γρήγορης (< 1 ώρα), «πράσινης» συνθετικής οδού που περιλαμβάνει μη τοξικά και χαμηλού κόστους αντιδραστήρια. Το γεγονός ότι η υπερυδροφοβικότητα των βαμβακερών υφασμάτων προκύπτει με χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους και όχι με εναπόθεση ή ανάπτυξη σωματιδίων, πλεονεκτεί στην χρήση υπό δυναμικές συνθήκες, όπως θα συζητηθεί περαιτέρω στη συνέχεια.

Πίνακας 4.1. Σύγκριση επιλεγμένων χαρακτηριστικών της μεθόδου με γνωστές μεθόδους που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη υπερυδροφοβικότητας σε βαμβακερά υφάσματα.

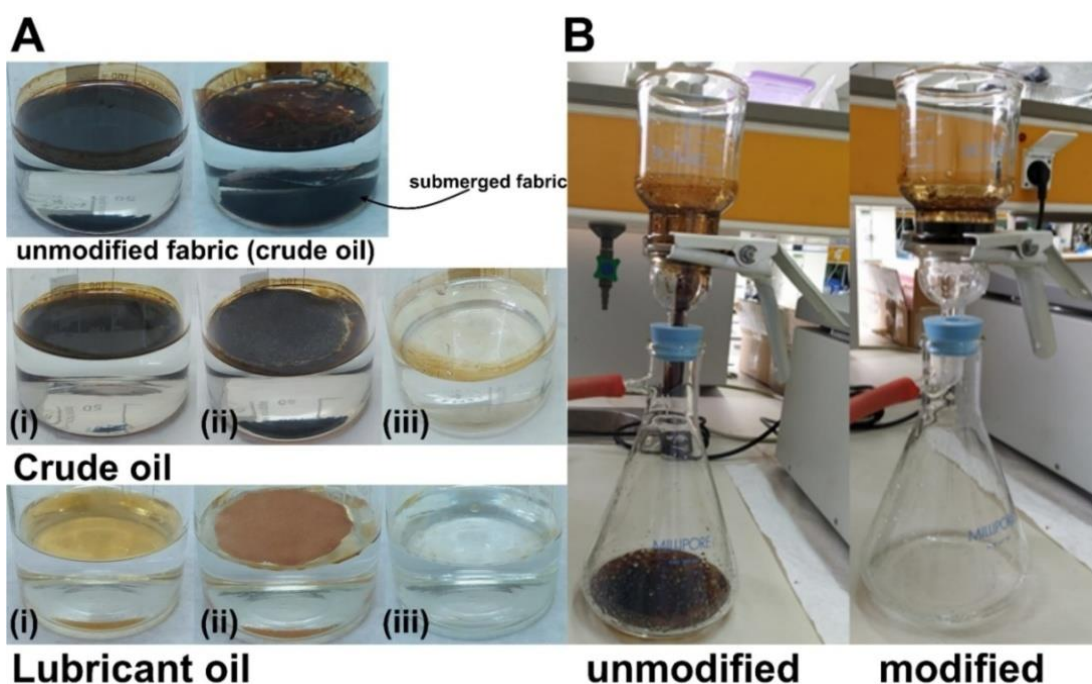
Νανο-/Μικρο-Υλικά	Εμπορική διαθεσιμότητα υλικών / κόστος	Αριθμός συνθετικών βημάτων / Διάρκεια σύνθεσης	Διαλύτες	Χρήση φθοριούχων αντιδραστηρίων	Ειδικές καταστάσεις	Αναφορά
Όχι	Ναι / Μέτριο	1 / 72 ώρες	Μεθανόλη / Βουτανόνη	Ναι	Ναι (Ατμόσφαιρα N ₂ , ακτίνες γ, Soxhlet)	Deng. B. et.al., 2010
Ναι (SiO ₂ NPs)	Όχι / Χαμηλό	2 / 24 ώρες	Νερό / Εθανόλη / Τολουόλιο	Όχι	Επεξεργασία με πλάσμα	Nguyen-Tri P. et.al., 2019
Ναι (ZnO νανοράβδοι)	Όχι / Υψηλό	2 / 5 ώρες	Νερό / Εθανόλη	Ναι	Όχι	Wang H. et. al., 2015
Ναι (Μέταλλα, Οξειδία μετάλλων NPs)	Ναι / Χαμηλό	2 / 24 ώρες	Νερό / Εθανόλη	Ναι	Όχι	Wang B. et.al., 2013
Ναι (SiO ₂ NPs)	Όχι / Μέτριο προς Υψηλό	3 / 2 ώρες	Νερό / Εθανόλη/ Εξάνιο	Ναι	Όχι	Zhao Y. et.al., 2010
Ναι (PTFE NPs)	Ναι / Πολύ Χαμηλό	1 / 30 λεπτά	Χωρίς διαλύτη	Ναι	Ναι / Συσκευή λείζερ	Daoud W.A. et.al., 2006
Όχι (ιόντα μετάλλου – ανιόντα λιπαρών οξέων)	Ναι / Πολύ Χαμηλό	2 / 45 λεπτά	Water	Όχι	Όχι	Παρούσα εργασία

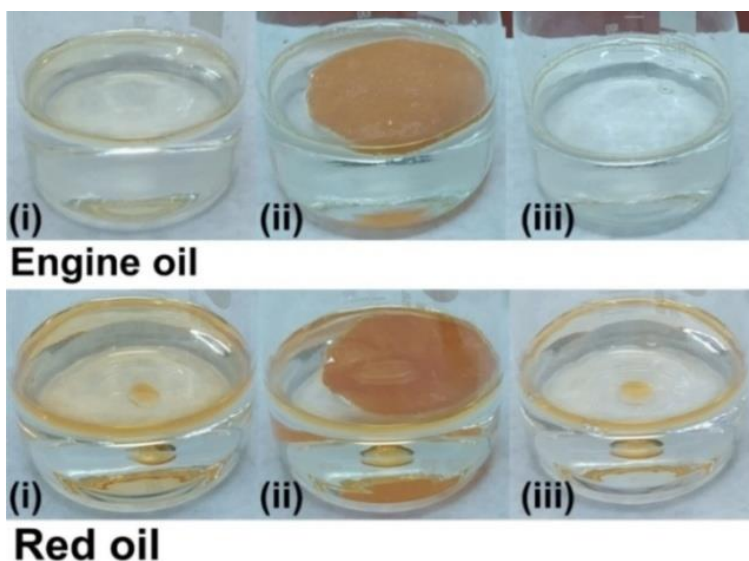
4.13. Αφαίρεση ελαίων, πετρελαίου και υπολειμμάτων του από το νερό

4.13.1. Αφαίρεση ελαίων και πετρελαίου υπό στατικές συνθήκες

Η δέσμευση πετρελαίου ή ελαίων που επιπλέουν στην επιφάνεια υδατικών διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας υπερυδρόφοβα βαμβακερά υφάσματα (υφάσματα Fe^{3+} - ολεϊκό), αξιολογήθηκε αρχικά ποιοτικά, με οπτική επιθεώρηση της αφαίρεσης των διαφόρων ελαίων. Οι φωτογραφίες της Εικόνας 4.6. δείχνουν ότι το τροποποιημένο ύφασμα αφαίρεσε αποτελεσματικά τα έλαια από το νερό. Σε όλα τα δείγματα, το υπερυδρόφοβο ύφασμα παρέμεινε στην επιφάνεια του νερού ακόμη και μετά από πλήρη κορεσμό με έλαιο, ενώ το μη τροποποιημένο υλικό διαβρέχτηκε σταδιακά και βυθίστηκε στο νερό.

Η ποσότητα ελαίου που προσροφήθηκε από το τροποποιημένο ύφασμα, υπολογίστηκε ως 4,5 φορές το βάρος του. Αυτή η ικανότητα απορρόφησης είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχες που έχουν βρεθεί για άλλα υλικά (3,75 - 10 φορές το βάρος του υλικού) (Adebajo M.O. et.al., 2003).





Εικόνα 4.6. (Α) Απομάκρυνση διαφόρων ελαίων από το νερό μέσω ρόφησης. (i) δείγμα ελαίου σε νερό, (ii) ρόφηση ελαίου σε τροποποιημένο ύφασμα, (iii) νερό χωρίς έλαιο, **(Β)** Διαχωρισμός ελαίου - νερού μέσω διήθησης.

4.13.2. Αφαίρεση πετρελαίου υπό συνθήκες ροής

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υπερυδρόφοβα βαμβακερά υφάσματα έχουν διερευνηθεί κυρίως για την αφαίρεση ελαίου υπό στατικές συνθήκες (Teisala H., et.al., 2014), (Zhang J. et.al., 2019), (Brown P.J. et.al., 2007). Μερικές από αυτές τις μελέτες έχουν επίσης χρησιμοποιήσει υπερυδρόφοβα υλικά ως μέσα διήθησης για το διαχωρισμό μη πολικών οργανικών διαλυτών (π.χ. χλωροφόρμιο, τολουόλιο κ.λπ.) από το νερό. Από όσο γνωρίζουμε, έρευνες που επικεντρώνονται στον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου και των υπολειμμάτων πετρελαίου από το νερό, υπό συνθήκες ροής, δεν έχουν διεξαχθεί με υπερυδρόφοβα βαμβακερά υφάσματα. Αυτό μας παρακίνησε να δοκιμάσουμε την αφαίρεση του αργού πετρελαίου και των υπολειμμάτων πετρελαίου με ύφασμα Fe^{3+} - ολεϊκό υπό δυναμικές συνθήκες.

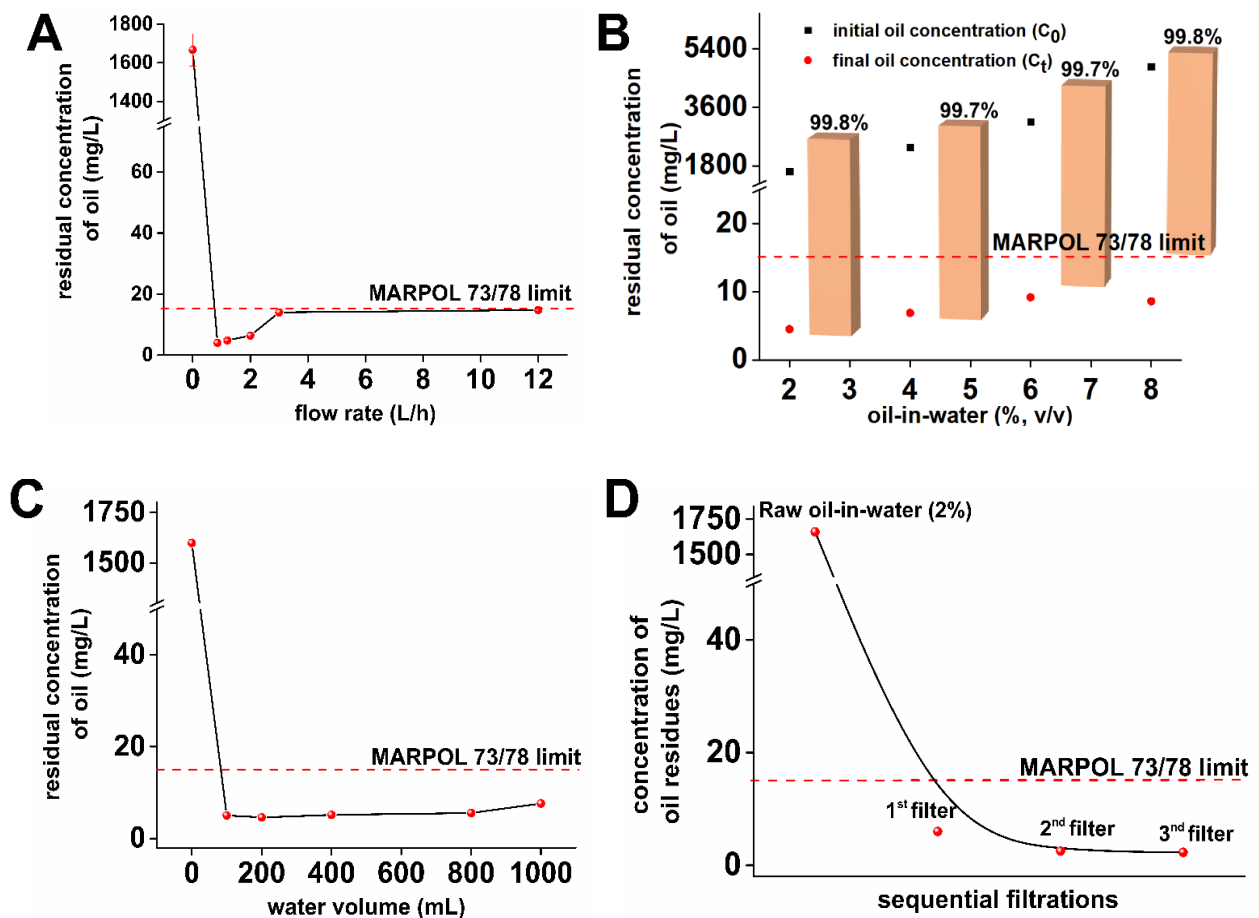
Σε όλα τα πειράματα, τα μη τροποποιημένα υφάσματα δεν μπορούσαν να συγκρατήσουν αργό πετρέλαιο υπό συνθήκες ροής, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 4.6. (B - αριστερή φωτογραφία). Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση των υπολειμμάτων πετρελαίου σε αυτά τα εκχυλίσματα, δεν προσδιορίστηκε. Σε δοκιμές με τα υφάσματα Fe^{3+} - ολεϊκό, από την άλλη πλευρά, δεν ήταν ορατό αργό

πετρέλαιο στο διήθημα (Εικόνα 4.6. Β - δεξιά φωτογραφία). Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση υπολειμμάτων πετρελαίου (ως ολικοί εκχυλίσσιμοι υδρογονάνθρακες στο τετραχλωροαιθυλένιο) προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η απόδοση διαχωρισμού των υπολειμμάτων πετρελαίου υπολογίστηκε με τον τύπο :

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100$$

όπου C_0 και C_t είναι οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις ελαίου στο μείγμα ελαίου-νερού και στο εκχύλισμα (δείγμα που συλλέγεται μετά τον διαχωρισμό), αντίστοιχα. Η απόδοση απομάκρυνσης προσδιορίστηκε κάτω από διάφορες συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων μεταβλητών ρυθμών ροής, διαφορετικών όγκων νερού, αυξανόμενων συγκεντρώσεων πετρελαίου και διαδοχικών διηθήσεων χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση των υπολειμμάτων πετρελαίου μετά τη διήθηση μέσω του υφάσματος Fe^{3+} - ολεϊκό ήταν χαμηλότερη από το όριο των 15 mg/L (Σχήμα 4.13.), το οποίο ορίζεται από τη Διεθνή Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από τα πλοία (MARPOL 73/78) ως την ανώτερη αποδεκτή συγκέντρωση πετρελαίου σε ύδατα για την πρόληψη της ρύπανσης από πετρέλαιο.

Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.13. (Α) δείχνουν ότι το υπερυδρόφοβο βαμβακερό φίλτρο είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό στην αφαίρεση υπολειμμάτων ελαίου ακόμη και σε υψηλούς ρυθμούς ροής (έως 200 mL/min ή 12 L/h). Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα καθώς είναι πιθανό να απαιτηθούν υψηλοί ρυθμοί ροής κατά την επεξεργασία υδάτων ρυπασμένων με πετρέλαιο ώστε το ρυπασμένο νερό να αντληθεί και να φιλτραριστεί, μειώνοντας έτσι σημαντικά τον συνολικό χρόνο αποκατάστασης.



Σχήμα 4.13. Υπολειπόμενη συγκέντρωση υδρογονανθράκων έναντι Α) του ρυθμού ροής, Β) της αρχικής συγκέντρωσης ελαίου (οι ράβδοι εισαγωγής δείχνουν το ποσοστό % που επιτεύχθηκε για την αφαίρεση πετρελαίου), Γ) τον όγκο δείγματος και Δ) τις διαδοχικές διηθήσεις.

Η ποσότητα των υπολειμμάτων πετρελαίου που αφαιρέθηκε, εξετάστηκε επίσης σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις ελαίου. Τα διαγράμματα ράβδων του Σχήματος 4.13. (Β) δείχνουν ότι ένα φίλτρο μπορεί να αφαιρέσει ποσοτικά υπολείμματα αργού πετρελαίου έως και 5000 mg/L χωρίς απώλεια απόδοσης ($E > 99\%$). Είναι σημαντικό ότι όλο το αργό πετρέλαιο συγκρατήθηκε αποτελεσματικά από το φίλτρο, υποδηλώνοντας ότι αργό πετρέλαιο έως και 8 % (v/v) μπορεί να αφαιρεθεί με ένα βαμβακερό φίλτρο υπό συνθήκες ροής.

Ο ανώτατος όγκος πάνω από τον οποίο τα υπολείμματα ελαίου δεν μπορούν πλέον να συγκρατηθούν από το τροποποιημένο ύφασμα, προσδιορίστηκε με

διήθηση δειγμάτων νερού που περιείχαν 2 % (ν/ν) ακατέργαστου πετρελαίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 4.13 (C), η απόδοση παραμένει στο 99,5 % ακόμη και για όγκους δειγμάτων 1 L. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι ακόμη μεγαλύτεροι όγκοι δειγμάτων μπορούν να υποβληθούν σε διήθηση με υφάσματα μεγαλύτερης επιφάνειας.

Τέλος, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των υπολειμμάτων πετρελαίου εξετάστηκε με διαδοχική διήθηση του δείγματος μέσω πολλών φίλτρων Fe^{3+} - ολεϊκό και προσδιορισμό της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων ελαίου που απομένουν σε κάθε διήθημα. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.13. (D), μπορεί να συναχθεί ότι η διαδοχική διήθηση προσφέρει ελάχιστη μόνο βελτίωση στην απόδοση εκχύλισης. Ως εκ τούτου, το αργό πετρέλαιο και τα υπολείμματα πετρελαίου διατηρούνται ποσοτικά στο πρώτο φίλτρο, αφήνοντας τα άλλα φίλτρα ανέπαφα, κάτι που είναι πλεονεκτικό για πραγματικές εφαρμογές, καθώς πολλά φίλτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαδοχικά για την επεξεργασία μεγάλων όγκων δειγμάτων ελαχιστοποιώντας τις λειτουργίες συντήρησης (δηλαδή μόλις κορεστεί το πρώτο φίλτρο και υπολείμματα πετρελαίου διαφεύγουν της επεξεργασίας, τα επόμενα φίλτρα μπορούν να αφαιρέσουν τα πρόσθετα υπολείμματα ελαίου, εξασφαλίζοντας εξαιρετική απόδοση υπό συνθήκες συνεχούς ροής). Ως εκ τούτου, τα υπερυδρόφοβα υφάσματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό μειγμάτων ελαίου-νερού και υπό συνθήκες ροής.

4.14. Επαναχρησιμοποίηση υπερυδρόφοβων βαμβακερών υφασμάτων

Τα υπερυδρόφοβα βαμβακερά υφάσματα δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ακόμη και μετά το πλύσιμο με μη πολικούς οργανικούς διαλύτες. Αν και αυτό μπορεί να φαίνεται σαν μειονέκτημα σε σύγκριση με άλλα υλικά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το κόστος κατασκευής είναι πολύ χαμηλό, η συνθετική διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και από μη ειδικούς, χωρίς την ανάγκη προηγμένων δυνατοτήτων υποδομής και η συνολική διαδικασία

παράγει μη τοξικά απόβλητα. Επιπλέον, το κόστος για την αναγέννηση του υπερυδροφόβου υφάσματος είναι σημαντικά υψηλότερο από το κόστος της προετοιμασίας του τροποποιημένου υφάσματος. Χρησιμοποιώντας τις εμπορικές (λιανικές) τιμές του χλωριούχου σιδήρου, του ολεϊκού νατρίου (όπως λαμβάνεται από τον ισότοπο προμηθευτών χημικών) και του βαμβακερού υφάσματος, και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που παρατηρήθηκαν από τις μελέτες κλιμάκωσης που συζητήθηκαν παραπάνω, το εκτιμώμενο κόστος για την κατασκευή του υφάσματος Fe^{3+} - ολεϊκό, επιφάνειας 1 m^2 , είναι λιγότερο από 1 €. Αυτό το κόστος θα είναι ακόμη χαμηλότερο εάν τα υλικά αγοράζονται σε τιμές χονδρικής. Από την άλλη, το κόστος καθαρισμού του υφάσματος με π.χ. 500 mL n-εξανίου, ενός μη πολικού διαλύτη που χρησιμοποιείται συνήθως για την αναγέννηση υλικών με λάδια, είναι > 30 € (με βάση τη λιανική τιμή του εξανίου με 95 % καθαρότητα). Είναι σημαντικό ότι η μη αναστρέψιμη δέσμευση του αργού πετρελαίου και των υπολειμμάτων πετρελαίου εξασφαλίζει ελάχιστη έκπλυση και δευτερογενή ρύπανση κατά το χειρισμό και τη διαχείριση των χρησιμοποιημένων με πετρέλαιο υφασμάτων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, παρουσιάστηκε μια «πράσινη», γρήγορη και φθηνή συνθετική στρατηγική για την παραγωγή υπερυδροφόβων βαμβακερών υφασμάτων. Η νέα μέθοδος είναι εύκολα επεκτάσιμη σε μαζική παραγωγή με ελάχιστες απαιτήσεις πόρων και σε αντίθεση με τις περισσότερες μεθόδους, που συνήθως βασίζονται στην εναπόθεση υπερυδροφόβων μικρο-/νανο-σωματιδίων σε βαμβακερές επιφάνειες, η παρούσα προσέγγιση βασίζεται στη χημική τροποποίηση βαμβακερών υφασμάτων μέσω απλών συνθετικών βημάτων. Επιπλέον, τα τροποποιημένα βαμβακερά υλικά διατηρούν την υπερυδροφοβικότητά τους υπό διάφορες συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων πολλαπλών επεξεργασιών (θερμικών, χημικών και ακτινοβολίας). Τα τροποποιημένα βαμβακερά υφάσματα ήταν εξαιρετικά αποτελεσματικά στην αφαίρεση πετρελαίου και υπολειμμάτων πετρελαίου, όχι μόνο υπό στατικές συνθήκες, αλλά και υπό συνθήκες δυναμικής ροής. Η ικανότητα αφαίρεσης πετρελαίου που επιτεύχθηκε ήταν σχεδόν 100 % και οι υπολειμματικές

συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο διήθημα ήταν πολύ κάτω από τα επιτρεπτά όρια που ορίζονται από τη σύμβαση MARPOL 73/78. Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι τα υπερυδρόφοβα βαμβακερά υλικά που συντέθηκαν μπορεί να είναι πολλά υποσχόμενα ροφητικά πετρελαίου για εφαρμογές σε πολλαπλές διεργασίες διαχωρισμού του από το νερό.

Βιβλιογραφία

Κραγιοπούλου Ε., Διπλωματική Εργασία, Εκτίμηση επικινδυνότητας ατυχημάτων πετρελαιοκηλίδας, Εφαρμογή δύο μεθοδολογιών στο Σαρωνικό κόλπο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (2014).

Ahmad M.U., Fatty acids chemistry, synthesis, and applications, Elsevier (2017).

Al-Majed A.A., Adebayo A.R., Hossain M.E., A sustainable approach to controlling oil spills. *J. Environ. Manag.*, 113 (2012) 213–227.

Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. and Kokot S., *J. Porous Mater.*, 10 (2003) 159–170.

Anderson R.T., Lovley D.R., Hexadecane decay by methanogenesis, *Nature*, 404 (2000) 722–723.

Andreeßen C. and Steinbüchel A., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 103, (2019) 143–157.

Asadpour R., Sapari N.B., Isa M.H., Kakooei S., Acetylation of oil palm empty fruit bunch fiber as an adsorbent for removal of crude oil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23(12) (2016) 11740–11750.

Atlas R.M., Hazen T.C., Oil biodegradation and bioremediation: a tale of the two worst spills in US history, *Environmental Science & Technology*, 45(16) (2011) 6709–6715.

Atlas R.M., Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective, *Microbiology Review*, 45 (1981) 180-209.

Baker J.M., The effects of oils on plants, Oil Pollution Research Unit, Field Studies Council, Orielton Field Centre, Near Pembroke, S. Wales, *Environ. Pollut.(I)* (1970) 27-44.

Bhushan B. and Jung Y.C., *Prog. Mater. Sci.*, 56 (2011) 1–108.

Brown P.J. and Stevens K., *Nanofibers and nanotechnology in textiles*, Elsevier (2007).

Cappello S., Caruso G., Zampino D., Monticelli L.S., Maimone G., Denaro R., Tripodo B., Troussellier M., Yakimov M.M., Giuliano L., Microbial community dynamics during assays of harbour oil spill bioremediation: a microscale simulation study, *Journal of Applied Microbiology* 102(1) (2007) 184-194.

Cappello S., Santisi S., Calogero R., Hassanshahian M., Yakimov M.M., Characterization of Oil Degrading Bacteria Isolated from Bilge Water, *Water Air Soil Pollution*, 223 (2012) 3219-3226.

Caruso G., Denaro R., Genovese M., Giuliano L., Mancuso M., Yakimov M.M., New methodological strategies for detecting bacterial indicators, *Chemistry and Ecology*, 20(3) (2004) 167–181.

Cheng Chen, Baoliang Chen, Graphene oxide coated meshes with stable underwater superoleophobicity and anti-oil-fouling property for highly efficient oil/water separation, *Science of the Total Environment* 696 (2019) 133777.

Clark R. B., Frid Ch., Attrill M., Marine Pollution, Oxford University Press (2003).

Coulon F., Wu G., Determination of Petroleum Hydrocarbon Compounds from Soils and Sediments Using Ultrasonic Extraction. In: Mc Genity T., Timmis K., Nogales B. (eds) Hydrocarbon and Lipid (2014).

Das K., Ashis K., Mukherjee F., Crude petroleum-oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-East India, Bioresource Technology 98 (2006) 1339-1345.

Daoud W.A., Xin J.H., Zhang Y.H. and Mak C.L., Thin Solid Films, 515 (2006) 835–837.

Deng B., Cai R., Yu Y., Jiang H., Wang C., Li J., Li L., Yu M., Li J., Xie L., Huang Q. and Fan C., Adv. Mater., 22 (2010) 5473–5477.

Doshi B., Sillanpää M. and Kalliola S., Water Res., 135 (2018) 262–277.

Dyksterhouse S.E., Gray J.P., Herwig R.P., Lara J.C., Staley J.T., *Cycloclasticuspugetii* gen. nov., sp. nov., an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium from marine sediments, International Journal Systematic Bacteriology 45 (1995) 116-123.

Eduart Wolok, Jamal Barafi, Navneet Joshi, Rossella Girimonte, Sudip Chakraborty, Study of bio-materials for removal of the oil spill, Arabian Journal of Geosciences (2020).

Eman Abdelwahab Emam, Modified Activated Carbon and Bentonite Used to Adsorb Petroleum Hydrocarbons Emulsified in Aqueous Solution, American Journal of Environmental Protection, Vol. 2, No. 6 (2013) 161-169.

Emtiazi G., Hassanshahian M., Golbang N., Development of a microtiter plate method for determination of phenol utilization, biofilm formation and respiratory activity by environmental bacterial isolates, International Biodeterioration & Biodegradation, 56 (2005) 231-235.

European Commission Directorate-General Environment, Preparing a Waste Management Plan, a Methodological Guidance Note, Drafted by Members of ETAGIW Consortium (Expert Team for Assessment and Guidance for the Implementation of Waste Legislation) on the Basis of 'Preparing a Waste Management Plan e a Methodological Guidance Note of May 2003 by the European Topic Centre on Waste and Material Flows, Organisations Involved: European Commission, DG Environment, Umweltbundesamt GmbH, Vienna (AEE), BiPRO GmbH, Munich, Ekotoxikologické Centrum, Bratislava (ETC) (2012).

Fingas M., Oil Spill Science and Technology - Prevention, Response, and Cleanup, Gulf professional publishing (2011).

Gauthier M.J., Lafay B., Christen R., Fernandez L., Acquaviva M., Bonin P., Bertrand J.C., Marino bacter hydrocarbon clasticus gen. nov., sp. nov., a new extremely halo tolerant, hydrocarbon degrading marine bacterium, Int. J. Syst. Bacteriol, 42 (1992) 568-576.

Ghanavati H., Emtiazi G., Hassanshahian M., Synergism effects of phenol degrading yeast and Ammonia Oxidizing Bacteria for nitrification in coke wastewater of Esfahan Steel Company, Waste Management & Research 26(2) (2008) 203-208.

Golyshin P.N., Chernikova T.N., Abraham W.R., Lunsdorf H., Timmis K.N., Yakimov M.M., *Oleiphilaceae* fam. nov., to include *Oleiphilus messinensis* gen. nov., sp. nov., a novel marine bacterium that obligatorily utilizes hydrocarbons, *International Journal Systematic Bacteriology* 52 (2002) 901-911.

Goi A., Kulik N., Trapido M., Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil, *Chemosphere*, (2006).

Grundke K., Pöschel K., Synytska A., Frenzel R., Drechsler A., Nitschke M., Cordeiro A.L., Uhlmann P., Welzel P.B., Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces – toward the understanding and control of wettability for different applications, *Adv. Colloid Interface*, 222 (2015) 350–376.

Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M. and Drenchev N.L., *Chem. Rev.*, 121 (2021) 1286–1424.

Hamam S.E.M., Hamoda M.F., Shaban H.I., Kilani A.M., Crude Oil Dissolution in Saline Water, *Water, Air and Soil Pollution*, 37, (1988) 55-64.

Hassanshahian M., Emtiazi G., Kermanshahi R., Cappello S., Comparison of oil degrading microbial communities in sediments from the Persian Gulf and Caspian Sea. *Soil and Sediment Contamination*. 19(3) (2010) 277-291.

He Zhu, Qi Zhang, Bo-Geng Li, Shiping Zhu, Engineering Elastic ZIF-8-Sponges for Oil–Water Separation, *Adv. Mater. Interfaces*, 1700560 (2017).

Hoang A.T., Pham V.V., Nguyen D.N., A report of oil spill recovery technologies, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 13(7) (2018) 4915–4928.

Hui Li, Lei Zhu, Jianqiang Zhang, Tianchao Guo, Xiao Li, Wei Xing, Qingzhong Xue, High-efficiency separation performance of oil-water emulsions of polyacrylonitrile nanofibrous membrane decorated with metal-organic frameworks, *Applied Surface Science* 476 (2019) 61–69.

International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL73/78)
http://www.marpoltraining.com/MMSKOREAN/MARPOL/Annex_I/r15.htm

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation), Fate of Marine Oil Spills, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2011a).

ITOPF, Use of Booms in Oil Pollution Response, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2011b).

ITOPF, Use of Dispersants to Treat Oil Spills, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2011c).

ITOPF, Disposal of oil and Debris, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2011d).

ITOPF, Use of Skimmers in Oil Pollution Response, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2012a).

ITOPF, Use of Sorbent Materials in Oil Spill Response, Technical Information Paper, The International Tanker Owners Pollution Federation (2012b).

ITOPF, Shoreline Clean up and Response (2014).

Jangra S.L., Stalin K., Dilbaghi N., Kumar S., Tawale J., Singh S.P. and Pasricha R., J. Nanosci. Nanotechnol., 12, (2012) 7105–7112.

Jian Zhoua, Yan Zhanga, Yongqiang Yang, Zhenfei Chena, Guangwen Jiaa, Lu Zhanga, Silk fibroin-graphene oxide functionalized melamine sponge for efficient oil absorption and oil/water separation, Applied Surface Science, 497 (2019) 143762.

Jingcheng Du, Changyuan Zhang, Hong Pu, Yufeng Li, Saimeng Jin, Luxi Tan, Cailong Zhou, Lichun Dong, HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity / superoleophilicity for durable oil/water separation, Colloids and Surfaces, A 573 (2019) 222–229.

Keshavarz A., Zilouei H., Abdolmaleki A., Asadinezhad A., Nikkhah A., Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water, Int. J. Environ. Sci. Technol., 13 (2016) 699–710.

Keshavarz A., Zilouei H., Abdolmaleki A., Asadinezhad A., Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam, J. Environ. Manag., 157 (2015) 279–286.

Khawla Al Ameria, Adewale Giwa, Lina Yousef, Abdulrahman Alraeesi, Hanifa Taher, Sorption and removal of crude oil spills from seawater using peat-derived biochar: An optimization study, Journal of Environmental Management (2019).

Kim D., Kim D.W., Buyukcakir O., Kim M.K., Polychronopoulou K. and Coskun A., Adv. Funct. Mater., 27 (2017) 1700706.

Kloos J., Charles M., Schlöter M., New method for the detection of alkane-monooxygenase homologous genes (alkB) in soils based on PCR-hybridization, *Journal of Microbiological Methods*, 66 (1999) 486–496.

Kolleboyina Jayaramulu, Florian Geyer, Andreas Schneemann, Stepan Kment, Michal Otyepka, Radek Zboril, Doris Vollmer, and Roland A. Fischer, Hydrophobic Metal–Organic Frameworks, *Adv. Mater.*, 1900820 (2019).

Lebaron P., Servais P., Trousellier M., Changes in bacterial community structure in seawater mesocosms differing in their nutrient status, *Aquatic Microbial Ecology*, 19 (1999) 255-267.

Lee, Kenneth, Michel Boufadel, Bing Chen, Julia Foght, Peter Hodson, Stella Swanson, Albert Venosa, Expert Panel Report on the Behaviour and Environmental Impacts of Crude Oil Released into Aqueous Environments, Royal Society of Canada, Ottawa, ON. ISBN: 978-1-928140-02-3 (2015).

Li S., Huang J., Chen Z., Chen G. and Lai Y., *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 31–55.

Li ZY, Kravchenko I., Xu H., Zhang C., Dynamic changes in microbial activity and community structure during biodegradation of petroleum compounds: A laboratory experiment, *Journal of Environmental Science*, 19 (2007) 1003–1013.

Longzhu Zheng, Xiaojing Su, Xuejun Lai, Wanjuan Chen, Hongqiang Li, Xingrong Zeng, Conductive superhydrophobic cotton fabrics via layer-by-layer assembly of carbon nanotubes for oil-water separation and human motion detection, *Materials Letters* 253 (2019) 230–233.

Lora J., Industrial commercial lignins: sources, properties and applications, in: Belgacem M.N, Gandini A. (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier, Amsterdam (2008).

Luo, Mohanty A., Misra M., Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid bio foam composites from soy oil-based polyurethane, Ind. Crops Prod., 47 (2013) 13–19.

Mackenzie Valley Land and Water Board (MVLWB), Guidelines for Developing a Waste Management Plan (2011).

Marigomez I, Crude Oil, University of the Basque Country (UPV/EHU), Spain, Encyclopedia of Toxicology, Volume 3 (2014).

Mehdi Hassanshahian and Simone Cappello, Crude Oil Biodegradation in the Marine Environments, Biodegradation - Engineering and Technology, Chapter 5 (2013).

Microbiology Protocols, Springer Protocols Handbooks, Springer, Berlin, Heidelberg.

Minghui Zhang, Bingbing Guo, Yang Feng, Changsong Xie, Xu Han, Xia Kong, Ben Xu, Liangliang Zhang, Amphipathic Pentiptycene-Based Water-Resistant Cu-MOF for Efficient Oil/Water Separation (2019).

Ming-Liang Gao, Si-Yu Zhao, Zhi-Yan Chen, Lin Liu, and Zheng-Bo Han, Superhydrophobic / Superoleophilic MOF Composites for Oil–Water Separation (2019).

Mukherjee S., Sharma S. and Ghosh S.K., *APL Mater.*, 7 (2019) 050701.

Nadeem Baiga, Fahd I. Alghunaimib, Hind S. Dossaryb, Tawfik A. Saleha, Superhydrophobic and superoleophilic carbon nanofiber grafted polyurethane for oil-water separation, *Process Safety and Environmental Protection* 123 (2019) 327–334.

National Research Council, *Oil in the sea III: inputs, fates, and effects*, Washington, Ocean Studies Board and Marine Board, The National Academies Press (2003).

Nikkhah A.A., Zilouei H., Asadinezhad A., Keshavarz A., Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay, *Chem. Eng. J.*, 262 (2015) 278–285.

Nguyen-Tri P., Altiparmak F., Nguyen N., Tuduri L., Ouellet-Plamondon C.M. and Prud'homme R.E., *ACS Omega*, 4 (2019) 7829–7837.

NOAA, *Oil Spills*, National Oceanic and Atmospheric Administration & National Ocean Service (2015).

Noor Al-Jammal, Thamer Adnan Abdullah, TatjanaJuzsakova, BalázsZsirka, Igor Cretescu, Veronika Vágvölgyi, Viktor Sebestyén, Cuong Le Phuoc, Rashed T. Rasheed, Endre Domokos, Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103570.

Nyström D., Lindqvist J., Östmark E., Hult A. and Malmström E., *Chem. Commun.*, 34 (2006) 3594–3596.

Nyström D., Lindqvist J., Östmark E., Antoni P., Carlmark A., Hult A. and Malmström E., ACS Appl. Mater. Interfaces, 1 (2009) 816–823.

Ober H.K, Effects of Oil Spills on Marine and Coastal Wildlife, a Series of the Wildlife Ecology and Conservation Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida (2010).

Overton T.L., Rourke J.P., Weller M.T., and Armstrong F.A., Inorganic chemistry-7th Edition, Oxford University Press, United Kingdom (2018).

Overview of Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Protection Options, and Regulations, Petroleum Waste Treatment and Pollution Control (2017).

Ozigis M.S., Kaduk J.D., Jarvis C.H., Mapping terrestrial oil spill impact using machine learning random forest and Landsat 8 OLI imagery: a case site within the Niger Delta region of Nigeria. Environ. Sci. Pollut. Res., 26(4) (2019) 3621–3635.

Pearson R.G., Science, 151 (1966) 172–177.

Pengfei Liu, Yuping Zhang, Shanqin Liu, Yijun Zhang, Zuliang Du, Lingbo Qu, Bio-inspired fabrication of fire-retarding, magnetic-responsive, superhydrophobic sponges for oil and organics collection, Applied Clay Science, 172 (2019) 19-27.

Prasad M.S., Kumari K., Toxicity of crude oil to the survival of the fresh water fish *Puntius sophore* (HAM.), Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 115 (1987) 29-36.

Prince RC, Exxon Mobil Biomedical Sciences, Annandale, NJ, USA, Crude Oil Releases to the Environment, Natural Fate and Remediation Options, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2014).

Pruthi V., Cameotra S.S., Rapid identification of biosurfactant-producing bacterial strains using a cell surface hydrophobicity technique, *Biotechnology Techniques*, 11 (1997) 671-674.

Ramseur J.L., Oil Spills in U.S. Coastal Waters: Background and Governance, Congressional Research Service, CRS Report for Congress (2012).

Reinen D., *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 640 (2014) 2677–2683.

Ricardo Bentini, Annalisa Pola, Laura Giorgia Rizzi, Athanassia Athanassiou, Despina Fragouli, A highly porous solvent free PVDF/expanded graphite foam for oil/water Separation, *Chemical Engineering Journal* 372 (2019) 1174–1182.

Rojas O.J., *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, Springer (2016) vol. 271.

Ross J.P., *An Introduction to Marine Oil Spills, Wildlife Ecology and Conservation*, IFAS, University of Florida (2010).

Ryer-Powder J.E., LaPirre A., Scofield R., Derivation of Reference Dose for a Complex Petroleum Hydrocarbon Mixture, SRA Annual Meeting (1996).

Santos O.S.H, et al., Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water, *J. Hazard. Mater.* (2016).

Shang Q., Liu C., Chen J., Yang X., Hu Y., Hu L., Zhou Y. and Ren X., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (2020) 7423–7435.

Shumei Zhang, Guijun Liu, Yue Gao, Qinyan Yue , Baoyu Gao, Xing Xu, Wenjia Kong, Nan Li, Wenqiang Jiang, A facile approach to ultralight and recyclable 3D self-assembled copolymer/graphene aerogels for efficient oil/water separation, *Science of the Total Environment* 694 (2019) 133671.

Song J.H., Murphy R.J., Narayan R. and Davies G.B.H., *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, 364 (2009) 2127–2139.

Speigh J.G., *Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005).

Stalder A.F, Kulik G., Sage D., Barbieri L. and Hoffmann P., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 286 (2006) 92–103.

Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T. and Unser M., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 364, (2010) 72–81.

Su Y., Cockerill I., Wang Y., Qin Y.X., Chang L., Zheng Y. and Zhu D., *Trends Biotechnol.*, 37 (2019) 428–441.

Syamantak Roy, Subhajit Laha, Tapas Kumar Maji, Potential of hydrophobic metal-organic framework-based materials for environmental applications (2019).

Teisala H., Tuominen M. and Kuusipalo J., *Adv. Mater. Interfaces*, 1 (2014) 1300026.

Texas B., In *Proceedings of the Fifteenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar*, Canada Ottawa Canada (2001).

Urakawa H., Rajan S., Feeney M.E., Sobecky P.A., Mortazavi B., Ecological response of nitrification to oil spills and its impact on the nitrogen cycle, *Environ. Microbiol.*, 21(1) (2019) 18–33.

USEPA, Screening Level Hazard Characterization, Crude Oil Category, U.S. Environmental Protection Agency, Hazard Characterization (2011).

Vincent M., Hartemann P. and Engels-Deutsch M., *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 219 (2016) 585–591.

Wang B., Li J., Wang G., Liang W., Zhang Y., Shi L., Guo Z. and Liu W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 1827–1839.

Wang H., Zhou H., Yang W., Zhao Y., Fang J. and Lin T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 22874–22880.

Wang J., Geng G., Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water, *Mar. Pollut. Bull.*, 97 (2015) 118–124.

Wei D.W., Wei H., Gauthier A.C., Song J., Jin Y. and Xiao H., J. Bioresour. Bioprod., 5 (2020) 1–15.

White I.C., Baker J.M., The Sea Empress Oil Spill in Context, Εισήγηση στο International Conference on the Sea Empress Oil Spill, Cardiff, Wales (1999).

Xia W., Du Z., Cui Q., Dong H., Wang F., et al., Biosurfactant produced by novel *Pseudomonas* sp. WJ6 with biodegradation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Hazard Mater, 276 (2014) 489–498.

Yao X., Song Y. and Jiang L., Adv. Mater., 23 (2011) 719–734.

Yakimov M.M., Golyshin P.N., Lang S., Moore E.R., Abraham W.R., Lunsdorf H., Timmis K.N., *Alcanivorax borkumensis* gen. nov., sp. nov., a new hydrocarbon-degrading and surfactant producing marine bacterium. International Journal Systematic Bacteriology 48 (1998) 339-348.

Yati I., Ozan Aydin G., Bulbul Sonmez H. Cross-linked poly (tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill, J Hazard Mater (2016) 309:210–218.

Yuqian Xiang, Youyou Pang, Xiaomei Jiang, Jie Huang, Fengna Xi, Jiyang Liu, One-step fabrication of novel superhydrophobic and superoleophilic sponge with outstanding absorbency and flame-retardancy for the selective removal of oily organic solvent from water, Applied Surface Science 428 (2018) 338–347.

Zhao Y., Tang Y., Wang X. and Lin T., Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 6736–6742.

Zhang J., Zhao J., Qu W. and Wang Z., *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3, 1341–1348.

Περίληψη

Τα περισσότερα υπερυδρόφοβα υλικά που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής στην βιβλιογραφία, παρασκευάζονται μέσω εναπόθεσης μικρο-/νανο-σωματιδίων με υπερυδρόφοβο ή ομοιοπολικό εμβολιασμό οργανικών πολυμερών σε βαμβακερή επιφάνεια. Αν και τέτοια υλικά έχουν δείξει υψηλή απόδοση για τη δέσμευση επιπλέοντος αργού πετρελαίου από το νερό υπό στατικές συνθήκες, η χρήση τους ως φίλτρα για την απομάκρυνση του αργού πετρελαίου και των διαλυμένων υδρογονανθράκων υπό δυναμικές συνθήκες δεν έχει αποδειχθεί. Στην παρούσα διατριβή, παρουσιάζεται μια νέα, «πράσινη» μέθοδος μετατροπής βαμβακερών υφασμάτων σε υπερυδρόφοβα υλικά. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται φίλτρα, τα οποία αποτελούνται από βαμβακερά υφάσματα χημικά τροποποιημένα με υπερυδρόφοβη επίστρωση που βασίζεται σε μη τοξικά μεταλλικά ιόντα (Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+}) και ολεϊκά ανιόντα. Η διαδικασία χημικής τροποποίησης πραγματοποιείται μέσω μιας απλής, γρήγορης, εύκολα κλιμακούμενης και φθηνής υδατικής συνθετικής μεθόδου που περιλαμβάνει ευρέως διαθέσιμα και μη τοξικά χημικά. Οι γωνίες επαφής σταγόνων νερού στην επιφάνεια των τροποποιημένων υφασμάτων βρέθηκε να κυμαίνεται από 152 έως 158°. Τα τροποποιημένα φίλτρα βαμβακιού βρέθηκε ότι διαθέτουν υψηλή σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών και λειτουργούν αποδοτικά ως ροφητικά υλικά για την αφαίρεση του ακατέργαστου πετρελαίου και των υπολειμμάτων πετρελαίου. Αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικά τόσο στην απομάκρυνση του επιπλέοντος αργού πετρελαίου όσο και των διαλυμένων υδρογονανθράκων, όχι μόνο υπό στατικές συνθήκες όσο και σε δυναμικές συνθήκες ροής (έως 12 L/h), χαρακτηριστικό που αναφέρεται για πρώτη φορά. Οι ικανότητες αφαίρεσης ελαίου που επιτεύχθηκαν ήταν σχεδόν ποσοτικές, ενώ οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις διαλυμένων υδρογονανθράκων στο επεξεργασμένο νερό ήταν πολύ κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Συνολικά, τα υπερυδρόφοβα φίλτρα βαμβακιού που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, μπορεί να βρουν εφαρμογές ως αυτόνομα ροφητικά για την ταχεία αφαίρεση πετρελαιοκηλίδων και διαλυμένων υδρογονανθράκων, αντιπροσωπεύοντας μια φιλική προς το

περιβάλλον εναλλακτική λύση στα υπάρχοντα υλικά που χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες αποκατάστασης πετρελαίου.

Abstract

Superhydrophobic cotton sorbents, reported so far, are prepared via deposition of micro/nanoparticles with superhydrophobicity or covalent grafting of organic polymers on cotton surface. Although such materials have shown high efficiency for capture of floating crude oil from water under static conditions, their use as filters for the removal of crude oil and dissolved hydrocarbons under dynamic conditions has not been demonstrated. Here, in the present work, a new, "green" method of modifying cotton fabrics into superhydrophobic materials is presented in order to remove oil and oil residues from water. More specifically, we describe novel oil sorbent filters, which are composed of cotton fabrics chemically modified with a superhydrophobic coating based on non-toxic metal ions (Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+}) as binding agents and oleate anions as hydrophobic ligands. The chemical modification procedure is performed through a non-complicated, fast, easily scalable and inexpensive aqueous synthetic route involving widely available and non-toxic chemicals. The water contact and sliding angles for the superhydrophobic fabrics were found $152\text{--}158^\circ$ and 30° respectively. The modified cotton filters were found to possess high stability over a wide range of conditions and act as superior sorbents for the removal of crude oil and oil residues. They were shown to be highly effective in the removal of floating crude oil and dissolved hydrocarbons, both under static and dynamic flow conditions (up to 12 L/h), a feature first time reported. The oil removal capacities achieved were nearly 100% and importantly, the residual concentrations of dissolved hydrocarbons in the treated water were well-below the permissible limits. Overall, the superhydrophobic cotton filters presented here may find applications as stand-alone sorbents for rapidly removing oil spills and dissolved hydrocarbons, representing an environmental-benign alternative to nanomaterial-coated or plastic sorbents that are commonly employed in oil remediation processes.