

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΨΥΧΟΜΕΝΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Σ. Κοντός, Π. Κουτσούκος, Χ. Παρασκευά

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ. 26504, Πάτρα
ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Σταδίου, Πλατάκι Αχαΐας, ΤΚ 26504 Πάτρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μεταξύ των χρήσιμων συστατικών των παραπροϊόντων των υγρών εκροών ενός ελαιοτριβείου είναι οι φαινολικές ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται από την υψηλή αντιοξειδωτική τους δράση. Οι φαινολικές ενώσεις, εφόσον ανακτηθούν, είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν εμπορικά, δεδομένου του ότι χρησιμοποιούνται σε πολύ σημαντικούς τομείς όπως στην προστασία της υγείας του ανθρώπου (προστασία από τον διαβήτη, τον καρκίνο, κλπ). Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε ο διαχωρισμός και η ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης με ψύξη. Η πειραματική διαδικασία έγινε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όγκου 250ml, σταθερής θερμοκρασίας με την βοήθεια κυκλοφοριακού θερμοστάτη. Το προς επεξεργασία απόβλητο, εισαγόταν στον αντιδραστήρα και θερμαινόταν σε σταθερή θερμοκρασία T_{hot} . Εντός του αντιδραστήρα υπήρχε μεταλλική επιφάνεια, η οποία ψυχόταν με την βοήθεια δεύτερου κυκλοφοριακού θερμοστάτη σε θερμοκρασίες στην περιοχή 0-20°C. Δεδομένου ότι, το σημείο τήξης των φαινολικών διαλυμένες στο νερό είναι στην περιοχή των 30-35°C, αναμένεται η κρυστάλλωση τους στο απόβλητο σε στρώματα, πάνω στην ψυχόμενη μεταλλική επιφάνεια. Η παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου, δίνει πληροφορίες για το σημείο έναρξης και για την ολοκλήρωση της διεργασίας της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Μετά την ολοκλήρωση της επιλεκτικής κρυστάλλωσης των φαινολών είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους για περαιτέρω διαχωρισμό σε φαινολικά κλάσματα. Ο σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η αναλυτική περιγραφή της συνεισφοράς μεταφοράς θερμότητας και μάζας στην κρυσταλλική ανάπτυξη του επιστρώματος των φαινολικών κλασμάτων του αποβλήτου σε ψυχόμενη μεταλλική επιφάνεια συγκεκριμένης γεωμετρίας (καρτεσιανής). Συγκεκριμένα, αναπτύσσεται μοντέλο για το θερμοκρασιακό προφίλ και για το προφίλ της υπέρψυξης ως προς τα φαινολικά κλάσματα στον αντιδραστήρα. Δεδομένου ότι η υπέρψυξη αποτελεί και την κινούσα δύναμη για την κρυσταλλική ανάπτυξη, αναμένεται ότι θα είναι δυνατή η αριστοποίηση της ανάκτησης των φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης με ψύξη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα απόβλητα του ελαιοτριβείου χαρακτηρίζονται ιδιαίτερα τοξικά λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, της μεγάλης τους περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα και της υψηλής συγκέντρωσης φαινολικών. Η διάθεση τους σε φυσικούς ή υδάτινους αποδέκτες χωρίς την απαιτούμενη προεπεξεργασία αποτελεί θέμα ύψιστης σημασίας καθώς μερικές από τις συνέπειες που προκαλεί η εναπόθεσή τους, είναι: η μόλυνση των υδάτων, το φαινόμενο του ευτροφισμού και, τέλος, παρατηρείται μια γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος γύρω από τα ελαιοτριβεία λόγω δυσάρεστων οσμών. Κρίνεται, λοιπόν, αναγκαία η ανάπτυξη οικονομικά βιώσιμων μεθόδων επεξεργασίας

των παραπροϊόντων αυτών απ' όλες τις χώρες που ενασχολούνται με την παραγωγή ελαιολάδου.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας, που έχουν αναπτυχθεί, χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: μέθοδοι διάθεσης, φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι.

Μέθοδοι διάθεσης:

Διάθεση του αποβλήτου σε δεξαμενές εξάτμισης(lagoons): Αρχικά χρησιμοποιείται οξείδιο του ασβεστίου ως κροκιδωτικό για την επεξεργασία του αποβλήτου και στην συνέχεια το επεξεργασμένο πλέον παραπροϊόν εναποτίθεται σε lagoons [1]. Το κυριότερο πρόβλημα που προκύπτει από την συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας είναι οι έντονες οσμές στις γύρω περιοχές.

Ελεγχόμενη διάθεση του αποβλήτου σε καλλιεργημένες ή ακαλλιεργητες περιοχές: Το υγρό απόβλητο του ελαιοτριβείου (κατσίγαρος) μεταφέρεται σε συγκεκριμένες εκτάσεις. Μελέτες έχουν δείξει ότι συγκεκριμένη εναπόθεση του κατσίγαρου στο έδαφος μπορεί να έχει ευεργετικές συνέπειες καθώς εμπλουτίζει το έδαφος με θρεπτικά συστατικά[2]

Φυσικοχημικές μέθοδοι

Καθίζηση-Κροκίδωση: Προσθήκη κροκιδωτικών, όπως π.χ. ασβέστης[3-5], τριχλωριούχος σίδηρος, πολύ-ηλεκτρολύτες (Flocan)[6] με στόχο τη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (cod) και των αιωρούμενων στερεών.

Χρήση μεμβρανών: Χρησιμοποιούνται μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης, αντίστροφης όσμωσης για τον διαχωρισμό ενώσεων από διάλυμα. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό ρυθμό ροής του κάθε είδους μέσα από την μεμβράνη[7, 8].

Οξειδωση: Με τη διαδικασία αυτή, το απόβλητο οξειδώνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Η οξειδωση επιτυγχάνεται μέσω της οξονοποίησης, της Fenton, Photo-Fenton. Στην οξονοποίηση, για την οξειδωση του αποβλήτου χρησιμοποιείται το O₃ ως οξειδωτικό και επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός μείωσης των φαινολικών ενώσεων παρόλο τον μικρό βαθμό μείωσης του οργανικού φορτίου[9]. Κατά τη Fenton οξειδωση, χρησιμοποιείται μίγμα ιόντων Fe(II) και H₂O₂ (αντιδραστήριο Fenton) για την παραγωγή ελεύθερων ριζών -OH που προκαλούν την οξειδωση της οργανικής ύλης που περιέχεται στο απόβλητο[10]. Στη Photo-Fenton οξειδωση, αυξάνεται ο βαθμός απόδοσης της μεθόδου μιας και η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας επιταχύνει την αναγέννηση των ιόντων σιδήρου[11].

Βιολογικές μέθοδοι

Αερόβια χώνευση: Κατά την αερόβια χώνευση, χρησιμοποιούνται αερόβιοι μικροοργανισμοί (βακτήρια ή μύκητες) για την αποικοδόμηση του οργανικού κλάσματος που περιέχεται στο απόβλητο[12, 13]. Ένα από τα μειονεκτήματα που προκύπτουν είναι ότι η απαίτηση για οξυγόνο(αερόβια χώνευση) αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση.

Αναερόβια χώνευση: Κύριο χαρακτηριστικό της χώνευσης αυτής είναι ότι η βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης που περιέχεται στο απόβλητο γίνεται από αναερόβιους μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου. Το μεθάνιο που παράγεται κατά την επεξεργασία του αποβλήτου καθιστά τη χώνευση αυτή αυτάρκη έτσι ώστε η απαίτηση για ενέργεια για την λειτουργία της μονάδας να γίνεται χωρίς την κατανάλωση ενέργειας από εξωγενείς παράγοντες[14].

Πολλές από τις παραπάνω τεχνολογικές μεθόδους που παρουσιάστηκαν, συνοπτικά, δεν είναι εφικτό να επιφέρουν μια βιώσιμη λύση είτε λόγω υψηλού κόστους είτε λόγω χαμηλής αποδοτικότητας. Για την ολοκληρωμένη και ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων του ελαιοτριβείου, είναι απαραίτητος ο συνδυασμός τεχνολογικών μεθόδων αφού η απευθείας διάθεση, σε φυσικούς και υδάτινους πόρους, δεν είναι επιτρεπτή.

Όπως έχει ήδη τονιστεί, τα απόβλητα του ελαιοτριβείου είναι δύσκολα αποδομήσιμα τόσο λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, όσο και λόγω των σύνθετων φαινολικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από αντιμικροβιακή και φυτοτοξική δράση. Παρόλο που οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στην αποικοδόμηση των πολυφαινόλων, στην παρούσα εργασία, στόχος είναι η ανάκτηση των πολυφαινόλων με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε το *trans-cinnamic acid* (πολυφαινόλη που περιέχεται στο Α.Ε.) και εξετάστηκε η κατανομή της συγκέντρωσής της μέσα στον αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για να είναι εφικτή η κρυστάλλωση στην μεταλλική επιφάνεια, θα πρέπει το διάλυμα να είναι υπέρκορο.

Ο σκοπός της παρούσης εργασίας συνοψίζεται στα εξής:

- Θεωρητική μελέτη του ισοζυγίου μάζας και θερμότητας στον αντιδραστήρα. Για τον λόγο αυτό, αρχικά υπολογίστηκε η κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια με βάση την κατανομή αυτή υπολογίστηκε και η αντίστοιχη κατανομή της συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα για διάφορες αρχικές τιμές θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων.
- Θεωρητικός προσδιορισμός του πάχους στρώματος μάζας δ_{mass} πάνω στη ψυχόμενη επιφάνεια με βάση το πάχος στρώματος θερμότητας $\delta_{thermal}$ και σχηματική απεικόνιση των καμπύλων υπέρψυξης και συγκέντρωσης για διάφορες χρονικές στιγμές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τη διεξαγωγή πειραμάτων κρυστάλλωσης, της υπό εξέταση πρότυπης πολυφαινόλης, *trans-cinnamic acid* σε ψυχόμενη επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα, χρησιμοποιήθηκε η εξής πειραματική διάταξη:

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου: Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch) που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κρυστάλλωσης αποτελούνταν από διπλότοιχο pyrex με κυλινδρικό σχήμα (εσωτερική διάμετρος 6,5cm και ενεργός όγκος 250ml). Ο αντιδραστήρας περιέχει διπλά τοιχώματα, ανάμεσα στα οποία ρέει νερό θερμοκρασίας T_{hot} (συνήθως 70°C), έτσι ώστε να επιβάλουμε σταθερές συνοριακές συνθήκες στα τοιχώματα του δοχείου και να επιτυγχάνεται η πλήρης διάλυση της *trans-cinnamic acid* (διαλυμένη ουσία) στο νερό (διαλύτης) που περιέχεται στον εσωτερικό κύλινδρο.

Μεταλλική επιφάνεια κυλινδρικού σχήματος: Η μεταλλική επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα (εσωτερικής διαμέτρου 2,5cm και ύψους 12 cm), λειτουργούσε ως επιφάνεια ψύξης και πάνω στο τοίχωμά της γινόταν η κρυσταλλική ανάπτυξη.

Διάλυμα trans-cinnamic acid (Sigma Aldrich): Παρασκευαζόταν με, αρχική, ζύγιση της πολυφαινόλης σε ζυγό ακριβείας και προσθήκης της στον batch αντιδραστήρα, όπου, προηγουμένως, είχε τοποθετηθεί συγκεκριμένη ποσότητα τριπλά

αποσταγμένου (3-d), νερού ώστε ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι ίσος με 250ml.

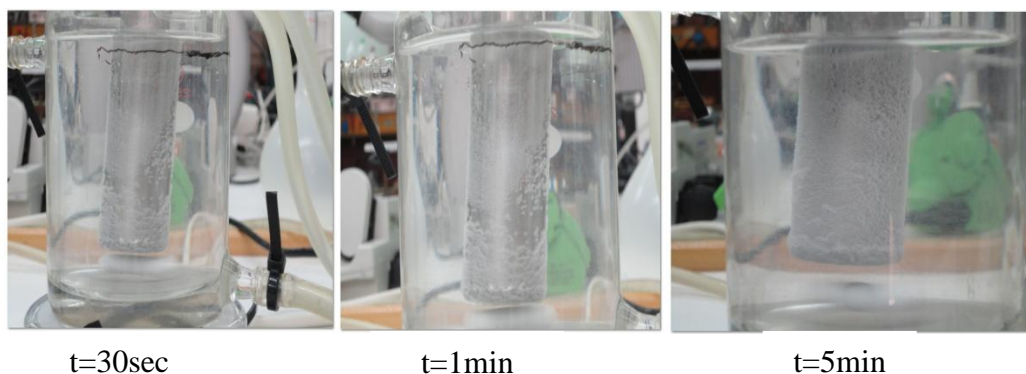
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν η εξής: Αρχικά μέσω του θερμού εναλλάκτη, με τον οποίο ήταν συνδεδεμένος ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, το διάλυμα θερμαινόταν μέχρι τη θερμοκρασία T_{hot} , που είχαμε ορίσει, έτσι ώστε το trans-cinnamic acid να διαλύεται πλήρως στο νερό. Στη συνέχεια, αφού το διάλυμα είχε σταθερή θερμοκρασία, πραγματοποιούνταν ψύξη μέσω της μεταλλικής επιφάνειας (συνδεδεμένη με εναλλάκτη ο οποίος έψυχε το διάλυμα) στη θερμοκρασία T_{cold} . Μετά από 10 min (χρόνος στον οποίο η κρυσταλλική ανάπτυξη έχει τελειώσει) ακολουθούσε λήψη των κρυστάλλων που είχαν δημιουργηθεί πάνω στην ψυχόμενη επιφάνεια. Η μεταλλική επιφάνεια εμβαπτίζονταν σε προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως που περιείχε 3d νερό. Οι κρύσταλλοι διαλύονταν στο νερό και στην συνέχεια μετά από κατάλληλη αραιώση, το δείγμα αποθηκευόταν σε δοχείο 50 ml. Τέλος, γινόταν ποσοτική ανάλυση για την μέτρηση των ολικών φαινολικών με φασματοφωτομετρική μέθοδο (μέθοδος Folin Ciocalteu- Sigma Aldrich).

Μέθοδος Folin-Ciocalteu για την μέτρηση ολικών φαινολικών: Η μέθοδος αυτή, ανιχνεύει το σύνολο των -OH που υπάρχουν σ' ένα διάλυμα. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέος και του φωσφοβολφραμικού οξέος που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Από την τιμή της απορρόφησης των ενώσεων σε φωτόμετρο στα 760nm, προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, γίνεται προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 -Sigma Aldrich), επειδή η αναγωγική δράση των φαινολικών επιτυγχάνεται σε αναγωγικό περιβάλλον.

Πρέπει να τονιστεί ότι σε όλη τη πειραματική διαδικασία, οι 2 εναλλάκτες ήταν σε συνεχή λειτουργία. Επίσης κατά τη διάρκεια του πειράματος κρυστάλλωσης το διάλυμα αναδεύονταν με σχετικά μικρή ταχύτητα (50 rpm) έτσι ώστε να διατηρείται η ομοιογένεια του διαλύματος και ταυτόχρονα να αποφεύγεται η δημιουργία υψηλών διατμητικών δυνάμεων στην ψυχόμενη επιφάνεια[15].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης στην μεταλλική επιφάνεια λάμβανε χώρα σε αρχικούς χρόνους. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων για διάφορες χρονικές στιγμές (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Κρυστάλλωση trans-cinnamic acid σε μεταλλική

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης του trans-cinnamic acid. Παρατηρούμε ότι η διαφορά θερμοκρασίας που επιβάλλουμε στο σύστημά μας, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς συγκέντρωσης, οπότε η συγκεκριμένη πολύ-φαινόλη διαχωρίζεται από το διάλυμα με τη μορφή κρυστάλλων.

Στην παρούσα εργασία, η θεωρητική μελέτη των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας εξετάστηκε σε καρτεσιανή γεωμετρία για αγωγή και συναγωγή.

Αρχικά, θα πρέπει να υπολογίσουμε το συντελεστή διάχυσης D_{AB} του διαλύματος. Χρησιμοποιούμε την εμπειρική σχέση Wilke-Chang:

$$D_{AB} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{0.5} T}{\mu \tilde{V}_A^{0.6}}$$

όπου B:διαλύτης και A:διαλυμένη ουσία,
 ψ : παράμετρος συσχέτισης, M_B : μοριακό βάρος διαλύτη, T : θερμοκρασία,
 \tilde{V}_A : γραμμομοριακός όγκος διαλυμένης ουσίας,
 μ : ιξώδες διαλύματος = $\mu_{\text{διαλύτη}}$

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε τον αδιάστατο αριθμό Lewis $Le = \frac{a}{D_{AB}}$, ο οποίος

αποτελεί τον λόγο του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας a προς το συντελεστή διάχυσης D_{AB} . Για τα υγρά διαλύματα, ο αριθμός Le είναι μεγαλύτερος της μονάδος καθώς ο συντελεστής διάχυσης είναι πάρα πολύ μικρός.

Επίσης ισχύει η σχέση $\frac{\delta_{\text{thermal}}}{\delta_{\text{mass}}} = Le^{1/3} \rightarrow \delta_{\text{mass}} = \frac{\delta_{\text{thermal}}}{Le^{1/3}}$

Παρατηρούμε ότι το μήκος διείσδυσης για τη μεταφορά μάζας εξελίσσεται πολύ πιο αργά σε σχέση με το αντίστοιχο μήκος διείσδυσης για τη μεταφορά θερμότητας [16].

Αγωγή

-Θερμοκρασιακό προφίλ

Η μερική διαφορική εξίσωση που διέπει το πρόβλημα είναι: $\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$

με I.C.: $T(t=0) = T_{\text{hot}}$, B.C.1: $T(x=0) = T_{\text{cold}}$, B.C.2: $T(x=L) = T_{\text{hot}}$

Η λύση, για αρχικούς χρόνους, θα δίνεται από την εξίσωση $T = T_{\text{cold}} + (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}) \text{erf}\left(\frac{x}{\delta_{\text{thermal}}}\right)$ όπου $\delta_{\text{thermal}} = 2\sqrt{at}$

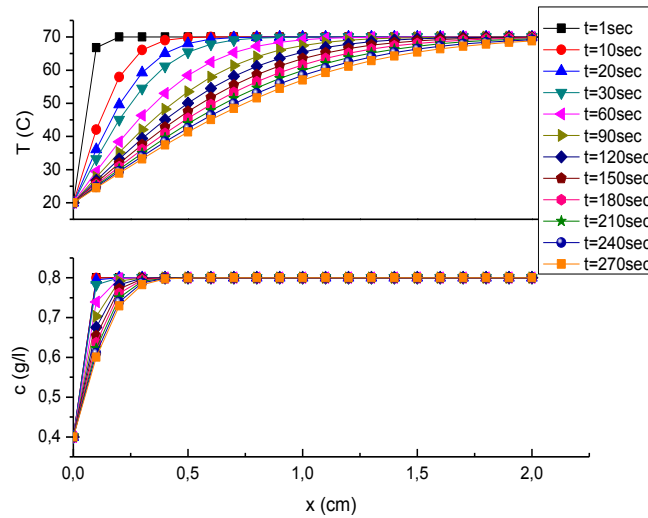
-Προφίλ συγκέντρωσης

Η μερική διαφορική του προβλήματος θα είναι $\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

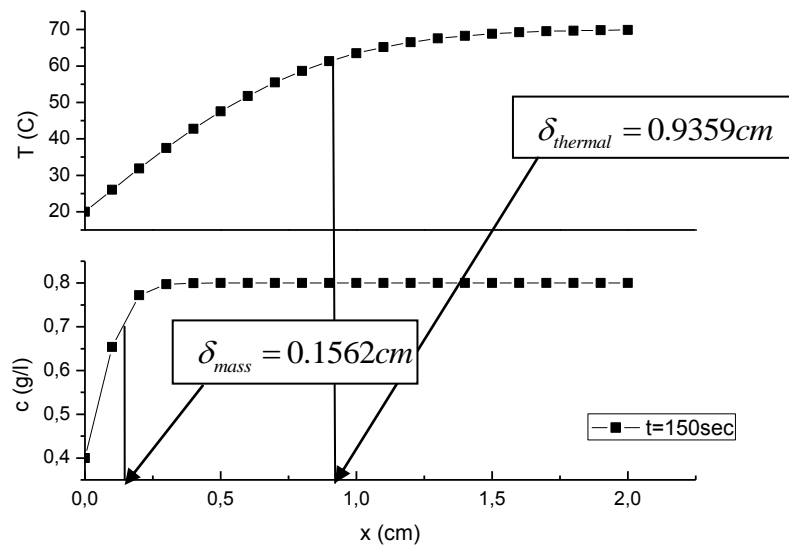
με I.C.: $c(t=0) = c_0$, B.C.1: $c(x=0) = c_{(T_{\text{cold}})}^*$, B.C.2: $c(x=L) = c_0$

Το προφίλ της συγκέντρωσης, για αρχικούς χρόνους, θα είναι:

$$c = c_{T_{cold}}^* + (c_0 - c_{T_{cold}}^*) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\delta_{mass}}\right)$$



Σχήμα 2: Γραφική απεικόνιση θερμοκρασιακού προφίλ ($T_{hot}=70^{\circ}\text{C}$, $T_{cold}=20^{\circ}\text{C}$) και προφίλ συγκέντρωσης ($c_0 = 0.8 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, $c_{20\text{C}}^* = 0.4 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) κατά μήκος του αντιδραστήρα για διάφορες χρονικές στιγμές για αγωγή



Σχήμα 3: Γραφική απεικόνιση θερμοκρασιακού προφίλ ($T_{hot}=70^{\circ}\text{C}$, $T_{cold}=20^{\circ}\text{C}$) και προφίλ συγκέντρωσης ($c_0 = 0.8 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, $c_{20\text{C}}^* = 0.4 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) κατά μήκος του αντιδραστήρα για αγωγή τη χρονική στιγμή $t=150\text{sec}$.

-Θερμοκρασιακό προφίλ

Υποθέτουμε ότι η ταχύτητα θα είναι της μορφής $v_x = Ax$ όπου $A \rightarrow \text{const} : A \approx 0.1 \text{sec}^{-1}$

Η εξίσωση του προβλήματος θα είναι: $\frac{\partial T}{\partial t} + Ax \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$

με I.C.: $T(t=0) = T_{hot}$, B.C.1: $T(x=0) = T_{cold}$, B.C.2: $T(x=L) = T_{hot}$

Η λύση θα δίνεται από την εξίσωση: $T = T_{cold} + (T_{hot} - T_{cold}) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\delta_{thermal}}\right)$ όπου

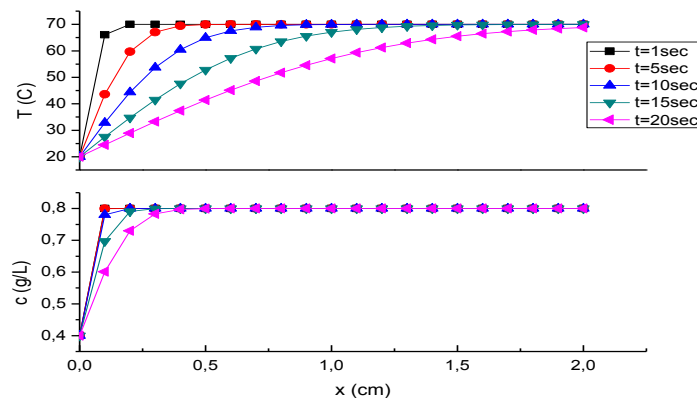
$$\delta_{thermal} = \left[\frac{2a}{A} (e^{2At} - 1) \right]^{0.5}$$

-Προφίλ συγκέντρωσης

Η αντίστοιχη μερική διαφορική εξίσωση θα είναι της μορφής: $\frac{\partial c}{\partial t} + Ax \frac{\partial c}{\partial x} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

με I.C.: $c(t=0) = c_0$, B.C.1: $c(x=0) = c_{T_{cold}}^*$, B.C.2: $c(x=L) = c_0$

Και λύση $c = c_{T_{cold}}^* + (c_0 - c_{T_{cold}}^*) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\delta_{mass}}\right)$



Σχήμα 4: Γραφική απεικόνιση θερμοκρασιακού προφίλ ($T_{hot}=70^{\circ}\text{C}$, $T_{cold}=20^{\circ}\text{C}$) και προφίλ συγκέντρωσης ($c_0 = 0.8 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, $c_{20^{\circ}\text{C}}^* = 0.4 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) κατά μήκος του αντιδραστήρα για διάφορες χρονικές στιγμές για συναγωγή

Στα σχήματα 2,4 απεικονίζεται η κατανομή της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, κατά μήκος του αντιδραστήρα για αρχικούς χρόνους (εκεί δηλαδή που αναμένουμε να συμβεί η κρυστάλλωση). Είτε εξετάζουμε το πρόβλημα της αγωγής, ή της συναγωγής, παρατηρούμε ότι το προφίλ της θερμοκρασίας αναπτύσσεται γρηγορότερα σε σχέση με το αντίστοιχο της συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα, στην μεταλλική επιφάνεια, η συγκέντρωση του trans-cinnamic acid ισούται με τη συγκέντρωση ισορροπίας $c_{T_{cold}}^*$ στη θερμοκρασία T_{cold} , που έχουμε ορίσει (στην προκειμένη περίπτωση, είναι $T_{cold} = 20^{\circ}\text{C}$). Η εξέλιξη του θερμοκρασιακού μοντέλου οδηγεί στην υπέρψυξη $\Delta T = T_{melt} - T_{cold}$, όπου T_{melt} η θερμοκρασία τήξης του trans-cinnamic acid στο νερό. Η υπέρψυξη αποτελεί την οδηγούσα δύναμη για το σχηματισμό κρυστάλλων με τη μορφή λεπτού υμένα στην ψυχρή επιφάνεια. Με το πέρασμα του χρόνου, το πάχος του στρώματος, που σχηματίζεται, αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η συγκέντρωση των κρυστάλλων.

Από τη θεωρητική μελέτη του trans-cinnamic acid, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός των πολυφαινόλων από το Α.Ε. με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης χωρίς την απαιτούμενη προεπεξεργασία του απόβλητου καθώς η συγκέντρωσή τους στο απόβλητο είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση ισορροπίας $c_{T_{cold}}^*$. Αρχικά θα πρέπει να γίνει φυγοκέντρωση, του αποβλήτου, για την καθίζηση των στερεών. Ακολούθως, διηθείται υπό κενό για την απομάκρυνση, τυχών, εναπομεινάντων στερεών. Τέλος, το διήθημα διέρχεται από μεμβράνες (νανοδιήθησης) και το συμπύκνωμα, που παραλάβαμε, το οποίο είναι πλούσιο σε πολυφαινόλες οδηγείται προς την κρυστάλλωση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη θεωρητική μελέτη, που αναπτύχθηκε για τη διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης του trans-cinnamic acid από διάλυμα trans-cinnamic acid σε νερό, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα. Σε συνθήκες κρυστάλλωσης της πολυφαινόλης με σταθερή βαθμίδα θερμοκρασίας, η κρυστάλλωση γίνεται επιλεκτικά στην ψυχόμενη επιφάνεια. Για να είναι εφικτή η βέλτιστη ανάκτηση της πολυφαινόλης, θα πρέπει η θερμοκρασιακή βαθμίδα, $T_{hot} - T_{cold}$, να είναι μεγάλη. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία T_{hot} , που ορίζουμε στο θερμοστάτη θα πρέπει να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία T_{melt} (θερμοκρασία όπου η πολυφαινόλη διαλύεται στο νερό). Με αυτό τον τρόπο, η υπέρψυξη, $\Delta T = T_{melt} - T_{cold}$, σχηματίζει ένα μικρό θερμοκρασιακό πάχος διείδυσης $\delta_{thermal}$, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα ένα ακόμα μικρότερο μήκος διείδυσης για τη μάζα, $\delta_{mass} = \frac{\delta_{thermal}}{Le^{1/3}}$. Επιτυγχάνουμε, λοιπόν, την επιλεκτική κρυστάλλωση της πολυφαινόλης στην ψυχόμενη επιφάνεια και όχι την αυθόρμητη καταβύθισή της στο διάλυμα.

Για να είναι εφικτή η κρυστάλλωση των πολυφαινόλων από Α.Ε., σε ψυχόμενη επιφάνεια είναι απαραίτητο να συνδυαστούν διάφορες τεχνολογικές μέθοδοι (διήθηση με μεμβράνες, φυγοκέντρωση) έτσι ώστε να καταστήσουμε, το προς κρυστάλλωση, διάλυμα πλούσιο σε πολυφαινόλες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Avramaki CH., Angelakis A.N., *Agricultural Water Management*, 2006. **82**(3): p. 354-370.
2. Chartzoulakis K., Psarras G., Moutsopoulou M., Stefanoudaki E., *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010. **138**(3-4): p. 293-298.
3. Aktas E.S., Imre S., and Ersoy L., *Water Research*, 2001. **35**(9): p. 2336-2340.
4. Sağlık, S., Ersoy L., and İmre S., *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002. **104**(4): p. 212-215.
5. Boukhoubza F., Jail A., Korchi F., Idrissi L. Loukili, Hannace H., Duarte J.C., Hassani L., Nejmeddine A., *Journal of Environmental Management*, 2009. **91**(1): p. 124-132.
6. Sarika R., Kalogerakis N., and Mantzavinos D., *Environment International*, 2005. **31**(2): p. 297-304.

7. Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos P.G., Angelopoulos K.C., *Water Environment Research*, 2007. **79**(4): p. 421-429.
8. Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Tsarouchi E., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos P.G., *Desalination*, 2007. **213**(1-3): p. 218-229.
9. Karageorgos P., Coz A., Charalabaki M., Kalogerakis N., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006. **81**(9): p. 1570-1576.
10. LUCAS M.S., PERES J.A., Vol. 168. 2009, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 7.
11. Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Nasr B., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. **50**(11): p. 6673-6680.
12. McNamara C.J., Anastasiou C.C., O'Flaherty V., Mitchell R., *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008. **61**(2): p. 127-134.
13. Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., *Water Research*, 2002. **36**(19): p. 4735-4744.
14. Boari G., Brunetti A., Passino R., Rozzi A., *Agricultural Wastes*, 1984. **10**(3): p. 161-175.
15. Φυσικόπουλος Δ., Κουτσούκος Π., Φυσικοχημική μελέτη κρυστάλλωσης φαινολών και ανάκτησης τους από υγρό απόβλητο ελαιοτριβείου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών (2011), p.70-79
16. De Goede R., De Jong E.J., Van Rosmalen, *Crystallization of Paraxylene with Scraped Heat Exchangers*, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands(1988), p.113-118