



ΔιΧηNET

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Διδακτική της Χημείας και Νέες
Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες

Χημεία και Καθημερινή Ζωή

Η Πράσινη Προσέγγιση

Η Πράσινη Απορρύπανση

Σοφία Ι. Παταρούδη

Μαρία Μπατσίλα



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2005

Επιβλέποντες καθηγητές
Α.Ι. Μαρούλης – Κ. Χατζηαντωνίου

Στην μνήμη των γονιών

μου

Μαρία

Στην οικογένειά μου

Σοφία

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος «Χημεία & Καθημερινή Ζωή: Η Πράσινη Προσέγγιση» του Διαπανεπιστημιακού Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Διδακτικής της Χημείας και των Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών (ΔιΧηNET).

Η παρούσα εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς την εύστοχη επιλογή του θέματος και την συνεχή και ουσιαστική καθοδήγηση των επιβλεπόντων καθηγητών της κ. Κ. Χατζηαντωνίου – Μαρούλη και του κ. Α.Ι. Μαρούλη, τους οποίους και ευχαριστούμε θερμά για τη συμπαράσταση, την υποστήριξη και τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Η εργασία αυτή ήταν μια ενδιαφέρουσα και πολύτιμη εμπειρία και αποτέλεσε αφορμή να γνωρίσουμε έναν τομέα της Χημείας, την Πράσινη και Βιώσιμη Χημεία που αποτελεί τη Χημεία του Παρόντος και του Μέλλοντος.

Τέλος αισθανόμαστε την ανάγκη να ευχαριστήσουμε τις οικογένειες μας για τη υπομονή που έδειξαν και την κατανόηση με την οποία αντιμετώπισαν τις προσπάθειες μας για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Σκοπός της εργασίας ήταν:

- Η παρουσίαση των κυριότερων χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην απορρύπανση και οι πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται.
- Η παρουσίαση συμβατικών και πράσινων τρόπων απορρύπανσης.

Περίληψη

Οι αρχές και οι στόχοι της Πράσινης Χημείας που στηρίζουν και προωθούν τη βιώσιμη ανάπτυξη γίνονται όλο και περισσότερο παγκοσμίως αποδεκτοί από τα εκπαιδευτικά ιδρύματα, τις κυβερνήσεις, την κοινωνία και τη χημική βιομηχανία. Για την χημική βιομηχανία θα μπορούσε η Πράσινη Χημεία να γίνει ελκυστική με κατάλληλες νομοθετικές ρυθμίσεις π.χ. φοροαπαλλαγές, ενώ εκ παραλλήλου η διασφάλιση της μείωσης των αποβλήτων και η εξάλειψη των τοξικών παραπροϊόντων συνεπάγονται οικονομικό όφελος. Απορρύπανση, γενικά είναι η διαδικασία της απομάκρυνσης του ρύπου από μια επιφάνεια, που όπως θα δούμε επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των απορρυπαντικών, βασικά συστατικά των οποίων είναι τα τασενεργά και τα πρόσθετα. Στην ανά χείρας εργασία γίνεται εκτενής παρουσίαση των τρόπων και των μηχανισμών της απορρύπανσης.

Αναφέρονται επίσης αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τασενεργών, πρόσθετων, διαλυτών και τεχνολογιών (συμβατικών και νέων) που συμβάλλουν στο να γίνει η απορρύπανση πράσινη, δηλαδή να συνάδει με τις αρχές, τους στόχους και τη φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας. Παρουσιάζονται διεξοδικά τασενεργά τα οποία συντίθενται από **ανανεώσιμες πρώτες ύλες**, όπως φυτικά έλαια, σάκχαρα κ.α., αλλά και εκείνα που συντίθενται με τη βοήθεια των μικροοργανισμών τα λεγόμενα **βιοτασενεργά** που είναι χαμηλής τοξικότητας, βιοαποικοδομήσιμα, απαιτείται δε λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή τους. Η βιοαποικοδόμηση αποτελεί μια σημαντική και επιθυμητή ιδιότητα των τασενεργών και γι' αυτό στην εργασία μας παρουσιάζεται εκτενώς.

Οι υπέρηχοι ανήκουν στις νέες τεχνολογίες, χρησιμοποιούνται στην Πράσινη απορρύπανση καθώς με την χρήση τους επιτυγχάνεται ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και εξοικονόμηση ενέργειας. Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό μηχανικών εργαλείων, ιατρικών εργαλείων, κοσμημάτων αλλά και ρούχων.

Το υπερκρίσιμο **CO₂**, κατέχει επίσης σημαντική θέση στην Πράσινη Απορρύπανση, μειώνει την παραγωγή αποβλήτων και απαλείφει την χρήση επικίνδυνων και τοξικών ουσιών (οργανοχλωριωμένων ενώσεων που είναι ηπατοτοξικές και καταστρέφουν τη στιβάδα του όζοντος). Το υπερκρίσιμο **CO₂**, είναι ένας εναλλακτικός, πράσινος διαλύτης μη τοξικός, μη εύφλεκτος και ταυτόχρονα οικονομικός. Το υγρό CO₂ σε συνδυασμό με το τασενεργό DE SIMONE, που έχει πάρει βραβείο Πράσινης Χημείας δίνει άριστα αποτελέσματα στο στεγνό καθάρισμα των ρούχων και η χρήση του διευρύνεται συνεχώς.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Πίνακας περιεχομένων	iv
1. Εισαγωγή	1
1.1 Πράσινη Χημεία	2
1.1.1 Οι δώδεκα αρχές της πράσινης χημείας	4
2. Απορρύπανση	6
2.1 Επίπεδα απορρύπανσης	6
2.2 Είδη απορρύπανσης	8
2.2.1 Οικιακές επιφάνειες	8
2.2.2 Βιομηχανικές επιφάνειες	9
2.2.3 Περιβαλλοντικές επιφάνειες (απορρύπανση ωκεανών)	11
3. Υγρός καθαρισμός	17
3.1 Σύσταση των απορρυπαντικών	18
3.2 Τασενεργή ουσία (ενεργό συστατικό)	19
3.2.1 Η δομή των τασενεργών ουσιών	20
3.2.2 Ιδιότητες τασενεργών ουσιών	26
3.2.3 Τρόπος δράσεως των τασενεργών ουσιών	29
3.2.4 Μηχανισμός απορρύπανσης	32
3.2.5 Παρεμπόδιση επαναφοράς ρύπου στο υπόστρωμα	38

3.2.6	Τασενεργές ουσίες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	41
3.2.7	Βιοτασενεργές ενώσεις	42
3.3	Πρόσθετα απορρυπαντικών	52
3.3.1	Αποσκληρυντικά	52
3.3.1.1	Αποσκλήρυνση του νερού	53
3.3.1.2	Φωσφορικά ιόντα	54
3.3.1.3	Κιτρικό νάτριο	56
3.3.1.4	Αιθυλενοδιαμινοτετραξικό οξύ (EDTA)	56
3.3.1.5	Ζεόλιθοι	57
3.3.1.6	Πολυασπαρτικό οξύ	58
3.3.1.7	Αιθυλενοδιαμινοδιηλεκτρικό οξύ (EDDS)	59
3.3.1.8	Το μετά νατρίου άλας του ιμινοδιηλεκτρικού οξέως (Baypure) (iminidisuccinate Na-salt, IDS Na-salt)	60
3.3.1.8.1	Σταθερότητα του IDS	61
3.3.1.8.2	Ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων μετάλλων	62
3.3.1.8.3	Τοξικότητα και βιοδιάσπαση	63
3.3.1.9	Σύγκριση των αποσκληρυντικών ενώσεων	63
3.3.2	Λευκαντικά	64
3.3.2.1	Υποχλωριώδες νάτριο	64
3.3.2.2	Υπεροξείδιο του υδρογόνου	65
3.3.2.3	Υπερβορικό και Υπερανθρακικό	66
3.3.2.4	Ενεργοποιητές λευκαντικών	66
3.3.2.5	Ενεργοποιητές του H ₂ O ₂ (TAML)	68
3.3.2.6	Σταθεροποιητές λευκαντικών	69
3.3.2.7	Οπτικοί λευκαντές	70

3.4	Μαλακτικά / Αντιστατικά	71
3.4.1	Παράγωγα του διάλκυλο διμέθυλο τεταρτοταγούς αμμωνίου (DiTallow DiMethyl Ammonium Chloride, DTDMAC)	71
3.4.2	Esterquats	72
3.4.3	Διεστέρας του δι-2-υδροξυαίθυλο διμέθυλοαμμώνιο χλωρίδιο (Di-(tallow fatty acid) Ester of di-2-hydroxyEthyl DiMethyl Ammonium Chloride, DEEDMAC)	73
3.5	Αφριστικά / Αντιαφριστικά	74
3.6	Ένζυμα	78
3.7	Νομοθεσία και Ετικέτες απορρυπαντικών	78
4.	Βιοδιάσπαση τασενεργών	82
4.1	Μηχανισμός βιοδιάσπασης	83
4.2	Ανιοντικά τασενεργά	87
4.3	Κατιοντικά τασενεργά	88
4.4	Μη – ιοντικά τασενεργά	90
4.5	Επαμφοτερίζοντα τασενεργά	91

5. Στεγνό καθάρισμα	93
5.1 Οργανικοί διαλύτες	94
5.2 Υγρό διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	97
5.2.1 Τασενεργό του Desimone	99
 6. Οι υπέρηχοι	 102
6.1 Ιστορική αναδρομή	105
6.2 Συχνότητες που χρησιμοποιούνται	108
6.3 Μέθοδοι εισαγωγής υπερήχων στο σύστημα	111
6.3.1 Λουτρό υπερήχων	113
6.3.2 Σύστημα probe	114
6.4 Θεωρία των κοιλοτήτων	115
6.5 Καθαρισμός με υπερήχους	119
6.5.1 Χημική απορρύπανση (διάσπαση ρύπων)	122
6.5.2 Οι υπέρηχοι στην απορρύπανση ρούχων	125
6.5.3 Διάσπαση μικροοργανισμών	127
6.6 Εκχύλιση πρώτων υλών από φυτά	128
6.7 Ηχοχημεία σε μεγάλη κλίμακα	129
 7. Συμπεράσματα	 130
 8. Βιβλιογραφία	 131

1.Εισαγωγή

Η Χημεία ως κεντρική και δημιουργική επιστήμη έπαιξε και συνεχίζει να παίζει βασικό ρόλο σε κάθε τομέα της σύγχρονης κοινωνίας. Η έκταση των χημικών προϊόντων είναι τεράστια και η συμβολή τους στην ποιότητα της ζωής μας είναι ανεκτίμητη. Τα τρόφιμα, τα φάρμακα, τα καλλυντικά, τα απορρυπαντικά, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα, τα τεχνολογικά προϊόντα, τα σπίτια, τα προϊόντα ψυχαγωγίας μας και τόσα άλλα έχουν κατασκευαστεί και βελτιωθεί άμεσα ή έμμεσα με τη βοήθεια της επιστήμης της Χημείας.

Η Χημεία και γενικότερα η χημική βιομηχανία αναπτύχθηκε αλματωδώς μετά την δεύτερη βιομηχανική επανάσταση (από το 1870 και ύστερα). Έτσι κατασκευάζονται νέες συνθετικές ύλες, φωτογραφικό φιλμ, βελτιώνονται τα λιπάσματα· δίνεται σημαντική ώθηση στην φαρμακευτική, με τη μαζική παραγωγή φαρμάκων. Επίσης δημιουργούνται νέες μέθοδοι συντήρησης, κονσερβοποίησης και ψύξης.

Αναλυτικότερα στα χρόνια που ακολούθησαν έχουν γίνει ριζικές αλλαγές στη διατροφή μας με τις σύγχρονες μεθόδους παρασκευής, συντήρησης και τυποποίησης των τροφίμων. Ακόμα μελετήθηκε η θρεπτική αξία των τροφών και ανακαλύφθηκαν οι βιταμίνες και η χρησιμότητά τους. Μεγάλη πρόοδος έγινε και στην ενδυμασία με την ανακάλυψη των συνθετικών υλικών όπως νάιλον και το συνθετικό μετάξι.

Ευρύτατα χρησιμοποιούνται τα τεχνητά δέρματα, οι τεχνητές βαφές, τα συνθετικά νήματα και τα συνθετικά απορρυπαντικά. Για τη θέρμανση και τη μεταφορά του ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τα καύσιμα, στο παρελθόν τον άνθρακα, σήμερα το πετρέλαιο και τις βενζίνες. Στην ιατρική νέα φάρμακα και νέες μέθοδοι εργαστηριακών αναλύσεων έχουν βελτιώσει σημαντικά την προφύλαξη, διάγνωση και θεραπεία των ασθενειών. Έτσι έχουν σωθεί αναρίθμητες ζωές. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου όρου ζωής του ανθρώπου στον 20^ο αιώνα.

Πέρα από τα οφέλη της κοινωνίας από τα επιτεύγματα της Χημείας, είναι αναμφισβήτητο γεγονός, ότι η αλόγιστη ανάπτυξη που συνδέεται άμεσα με την

βιομηχανική παραγωγή των αγαθών, τις διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν, τη χρήση των αγαθών και τη διάθεση ορισμένων χημικών ουσιών έχουν πολύπλευρες επιπτώσεις που επηρεάζουν τόσο την κατάσταση του περιβάλλοντος όσο και την υγεία του ανθρώπου.

Τα προβλήματα αυτά μπορούν τώρα να λυθούν με τη Βιώσιμη Ανάπτυξη, τον βασικό παράγοντα της **Πράσινης και Βιώσιμης Χημείας**.

1.1 Πράσινη Χημεία

Μ' αφορμή την αύξηση του πληθυσμού της γης, τη μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου, το πρόβλημα διάθεσης των αποβλήτων, τη ρύπανση του πλανήτη και την βλάβη της ανθρώπινης υγείας οι χημικοί ανταποκρίθηκαν στο κάλεσμα της εποχής αποδεχόμενοι την φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας με σημείο προσανατολισμού τη Βιωσιμότητα για την παγκόσμια ανάπτυξη στον 21^ο αιώνα, έχοντας γνώση του καθήκοντος απέναντι στις μελλοντικές γενεές και στον πλανήτη Γη.

Η Χημεία σαν βασική και δημιουργική επιστήμη σε συνεργασία με την τεχνολογία προωθεί τη βιωσιμότητα προσπαθώντας να λύσει τα προβλήματα και να αναπτύξει νέες τεχνολογίες εφορμώντας από επιστημονικά επιτεύγματα.

Οι χημικοί σαν πρωτοπόροι αλλά έχοντας και τη συνεργασία των άλλων επιστημόνων εργάζονται προς τη Βιώσιμη Ανάπτυξη με την:

Παραγωγή χημικών προϊόντων που δεν βλάπτουν ούτε την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον.

Χρησιμοποιούν βιομηχανικές διεργασίες που μειώνουν ή εξαλείφουν επικίνδυνα χημικά.

Σχεδιάζουν διεργασίες που ελαχιστοποιούν την παραγωγή αποβλήτων και τη χρήση ενέργειας.

Η Πράσινη Χημεία επομένως προλαμβάνει τη ρύπανση πριν εμφανιστεί, εξοικονομεί χρήματα στη βιομηχανία επειδή γίνεται χρήση λιγότερης ενέργειας, παράγει λιγότερα και ασφαλέστερα χημικά με αποτέλεσμα τη μείωση κόστους για τον έλεγχο ρύπανσης και διάθεσης των αποβλήτων.

Ο ορισμός της Πράσινης Χημείας σηματοδοτεί όλες τις παραπάνω προσπάθειες.



“Πράσινη Χημεία είναι η χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων.”

Paul T. Anastas

Στόχοι της Πράσινης Χημείας : είναι η μείωση επικίνδυνων ουσιών που σχετίζονται με προϊόντα και διεργασίες που είναι απαραίτητα όχι μόνο για τη διατήρηση της ποιότητας της ζωής που έχει πετύχει η κοινωνία μέσω της Χημείας αλλά και η παραπέρα προώθηση των τεχνολογικών επιτευγμάτων.

1.1.1 Οι δώδεκα αρχές της πράσινης χημείας

Η επίτευξη των στόχων της Πράσινης Χημείας βασίζεται στις 12 παρακάτω αρχές:

Πρόληψη: είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τα απόβλητα από το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα αφού σχηματιστούν.

Οικονομία Ατόμων: Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των αντιδρώντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν.

Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις: Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούνται και να δημιουργούνται ουσίες που είναι ελάχιστα ή καθόλου τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων: Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς τους.

Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα: Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς.

Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα: Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν συνθέσεις να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.

Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών: Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.

Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων: Μη απαραίτητα παράγωγα όπως προστατευτικές ομάδες, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών ή και χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.

Κατάλυση: Καταλυτικά αντιδραστήρια, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων: Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης: Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης πραγματικού χρόνου που θα επιτρέπουν τον έλεγχο παραγωγής επικίνδυνων ουσιών κατά τη διάρκεια μιας χημικής διαδικασίας.

Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων: Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, των εκρήξεων και της ανάφλεξης.

2. Απορρύπανση

Με τον όρο απορρύπανση εννοούμε την απομάκρυνση ρύπου από μια επιφάνεια, με τη βοήθεια τασενεργών ενώσεων και ορισμένων πρόσθετων συστατικών, που όταν αναμιγνύονται αποτελούν τα απορρυπαντικά. Η απλή διάλυση ενός ρύπου σε νερό ή άλλο διαλύτη καθώς και η χημική αντίδραση του ρύπου με κάποιο αντιδραστήριο αποτελούν ακραίες περιπτώσεις απορρύπανσης. Το είδος του ρύπου καθώς και το είδος της επιφάνειας που απαιτείται να καθαριστεί μπορεί να ποικίλουν. Για να θεωρηθεί μια διαδικασία απορρύπανση θα πρέπει να περιλαμβάνει τρία βασικά στοιχεία:

A) Την επιφάνεια, το **υπόστρωμα**, που θα καθαριστεί το οποίο μπορεί να είναι λείο και σκληρό (π.χ. γυαλί) ή μαλακό και πορώδες (π.χ. ύφασμα).

B) Τον **ρύπο** που θα απομακρυνθεί, ο οποίος μπορεί να είναι υγρός ή στερεός (ή και μίγμα των δύο), πολικός ή μη πολικός, αδρανής ή δραστικός ως προς το λουτρό καθαρισμού. Επίσης οι ρύποι μπορεί να διακρίνονται σε οργανικούς (λάδια, κεριά, πολυμερή, βαφές), ανόργανους (οξείδια μετάλλων) και σωματιδιακούς (αιθάλη, χώμα) και ενώνονται με το υπόστρωμα με ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δεσμούς υδρογόνου ή δυνάμεις Van der Waals.

Γ) Το **λουτρό** μέσα στο οποίο είναι διαλυμένο το απορρυπαντικό και μέσα στο οποίο θα λάβει χώρα η διαδικασία της απορρύπανσης. Συνήθως το λουτρό είναι υδατικό (εκτός από την περίπτωση που γίνεται «στεγνό καθάρισμα»).

2.1 Επίπεδα απορρύπανσης

Σαν επίπεδο απορρύπανσης καθορίζεται ο επιθυμητός βαθμός καθαρότητας μιας επιφάνειας. Η κατάταξη των βιομηχανιών στα επίπεδα αυτά είναι η εξής:

Βιομηχανικό επίπεδο απορρύπανσης (Industrial cleaning)

Βιομηχανίες όπλων και πυρομαχικών.

Βιομηχανίες αυτοκινήτων, μοτοσικλετών και αεροσκαφών (δομικά μέρη κυρίως).

Βιομηχανικά και εμπορικά εξαρτήματα.

Μεταλλικά προϊόντα.

Περίπου βιομηχανικό επίπεδο απορρύπανσης (Somewhat industrial cleaning)

Οικιακές εφαρμογές.

Σιδηρουργία και χυτήρια.

Συστήματα άντλησης.

Μη δομικά μέρη αυτοκινήτων και αεροσκαφών.

Περίπου κρίσιμο επίπεδο απορρύπανσης (Somewhat critical cleaning)

Ιατρικές συσκευές.

Οπτικά / Γυαλιά / Κεραμικά / Lasers.

Κοσμήματα / Ωρολόγια.

Τρόφιμα (συσκευές επεξεργασίας).

Πλαστικά.

Κρίσιμο επίπεδο απορρύπανσης (Critical cleaning)

Κομπιούτερ.

Δίσκοι / CD.

Ημιαγωγοί.

Συσκευές τηλεπικοινωνιών.

Βιομηχανίες φαρμάκων.

Περιβαλλοντικές επιφάνειες.

2.2 Είδη απορρύπανσης

Οι επιφάνειες απαιτούν διαφορετικό βαθμό καθαρότητας (ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο ανήκουν) και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τρόποι για τον καθαρισμό τους. Ο διαχωρισμός των επιφανειών που μας περιβάλουν θα μπορούσε να γίνει σε τρεις κατηγορίες, που αναφέρονται στη συνέχεια. Γίνεται επίσης αναφορά και στους κυριότερους τρόπους καθαρισμού των επιφανειών αυτών.

2.2.1.Οικιακές επιφάνειες

Ο οικιακός καθαρισμός ανήκει στο περίπου βιομηχανικό επίπεδο καθαρότητας και περιλαμβάνει επιφάνειες όπως τζάμια, πατώματα, έπιπλα, ρούχα και πιάτα. Για τον καθαρισμό τους χρησιμοποιείται κυρίως υδατικός καθαρισμός και σε μικρότερο ποσοστό χρήση οργανικών διαλυτών. Ευρείας χρήσης σε οικιακές εφαρμογές είναι και τα απορρυπαντικά (τασενεργές ενώσεις και πρόσθετα) στα οποία θα αναφερθούμε εκτενώς στην συνέχεια. Τις περισσότερες φορές απαιτείται και μηχανική κίνηση (π.χ. τρίψιμο) για τον καθαρισμό των επιφανειών. Νέες τεχνολογίες χρησιμοποιούνται σε σπάνιες περιπτώσεις, όπως είναι ο καθαρισμός των ρούχων με χρήση υπερήχων.

2.2.2.Επιφάνειες βιομηχανιών

Όπως είδαμε οι βιομηχανικές επιφάνειες κατατάσσονται σε διάφορα επίπεδα καθαρότητας. Έτσι υπάρχει πληθώρα μεθόδων (συμβατικές και νέες) οι οποίες χρησιμοποιούνται ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε βιομηχανίας.

Συμβατικές μέθοδοι

Υδατικά διαλύματα.

Τα συστήματα υδατικού καθαρισμού περιλαμβάνουν πλήθος διεργασιών που χρησιμοποιούν νερό, καθαριστικά με βάση το νερό ή ημι-υδατικά διαλύματα. Μπορούν να διαχωριστούν σε πέντε ευρείες κατηγορίες: καθαρό νερό, ουδέτερα διαλύματα, όξινα διαλύματα, αλκαλικά διαλύματα και ημι-υδατικά διαλύματα.

Χρήση διαλυτών.

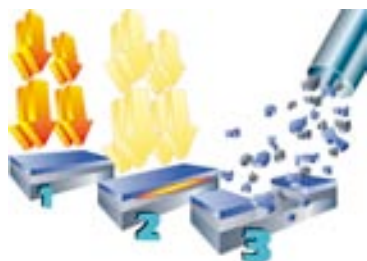
Βακτήρια & ένζυμα.

Τα βακτήρια και τα ένζυμα (βιοκαθαριστές, biocleaners) αποτελούν μια τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό τα τελευταία χρόνια και μπορούν να καθαρίσουν λάδια, βαφές, χρώματα και διαλύτες. Τα ένζυμα χρησιμοποιούνται κυρίως για τοπικό καθαρισμό (γενικός καθαρισμός επιφανειών, απομάκρυνση οσμών και απολύμανση), ενώ τα βακτήρια που μπορούν και παράγουν τα ένζυμα σε χαμηλότερο αλλά συνεχή ρυθμό χρησιμοποιούνται όταν απαιτούνται μακροχρόνιες κατεργασίες (έλεγχος καθαρότητας και οσμών σε απορροές, αποχετεύσεις και τουαλέτες).

Νέες μέθοδοι

Με Laser.

Το σύστημα με laser θεωρείται τεχνολογία χωρίς επαφή και σε αντίθεση με άλλες μεθόδους δεν απαιτεί τη χρήση επιπλέον χημικών ενώσεων, δηλαδή δεν παράγει απόβλητα. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει μια φωτεινή πηγή (lamp), μια σειρά οπτικών που κατευθύνουν την ακτίνα laser στην επιφάνεια, μια σκηνή (βάση) που κρατάει το υπόστρωμα σταθερό και μια πηγή αερίου.



Το laser απελευθερώνει ενέργεια με την μορφή φωτονίων. Τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας που πρόκειται να καθαριστεί απορροφούν την ενέργεια, «διεγείρονται» και μεταβαίνουν σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Κατά την «αποδιέγερση» των ηλεκτρονίων παράγονται επιπλέον φωτόνια και απελευθερώνονται. Η απομάκρυνση του ρύπου γίνεται σαν αποτέλεσμα της ενέργειας που μεταφέρεται στην επιφάνεια κατά την διεργασία της «αποδιέγερσης».

Με πλάσμα.

Το πλάσμα αποτελεί την «τέταρτη κατάσταση της ύλης». Είναι αέριο που περιέχει μεγάλο αριθμό ιόντων και ηλεκτρονίων. Στο πλάσμα τα μόρια διαχωρίζονται για να γίνουν περισσότερο χημικά ενεργά και χρησιμοποιούνται για καθαρισμό επιφανειών - «καθαρισμός ενεργού πλάσματος» (reactive

plasma cleaning), όπου τα χημικά είδη του πλάσματος αντιδρούν με τους ρύπους της επιφάνειας για τον σχηματισμό πτητικών προϊόντων. Για παράδειγμα, το οξυγόνο είναι περισσότερο ενεργό με την μορφή ατόμων, που μπορεί να προκύψει από διάσπαση μοριακού οξυγόνου [$O_2 \rightarrow 2O$]. Το ενεργό οξυγόνο μπορεί να αντιδράσει με ρύπους κάποιου υδρογονάνθρακα και να σχηματίσει πτητικό μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα.



Με διοξείδιο του άνθρακα.

Με υπερήχους.

Οι δύο αυτές μέθοδοι θα αναφερθούν στην συνέχεια.

2.2.3.Περιβαλλοντικές επιφάνειες (απορρύπανση ωκεανών).

Γενικά- πηγές ρύπανσης

Το μεγαλύτερο τμήμα της Γης καλύπτεται από νερό. Οι ωκεανοί καταλαμβάνουν περισσότερο από το 70% της συνολικής έκτασής της.

Η οικολογική τους σημασία είναι μεγάλη και εκτός αυτού αποτελούν πηγή χρήσιμων προϊόντων για τον άνθρωπο και πηγή γνώσης. Οι θαλάσσιοι μικροοργανισμοί αποδείχτηκαν αξιόλογο πεδίο έρευνας για την τεχνολογία.

Σημαντική απειλή για τα θαλάσσια οικοσυστήματα αποτελεί η ρύπανση από ανθρώπινες δραστηριότητες.

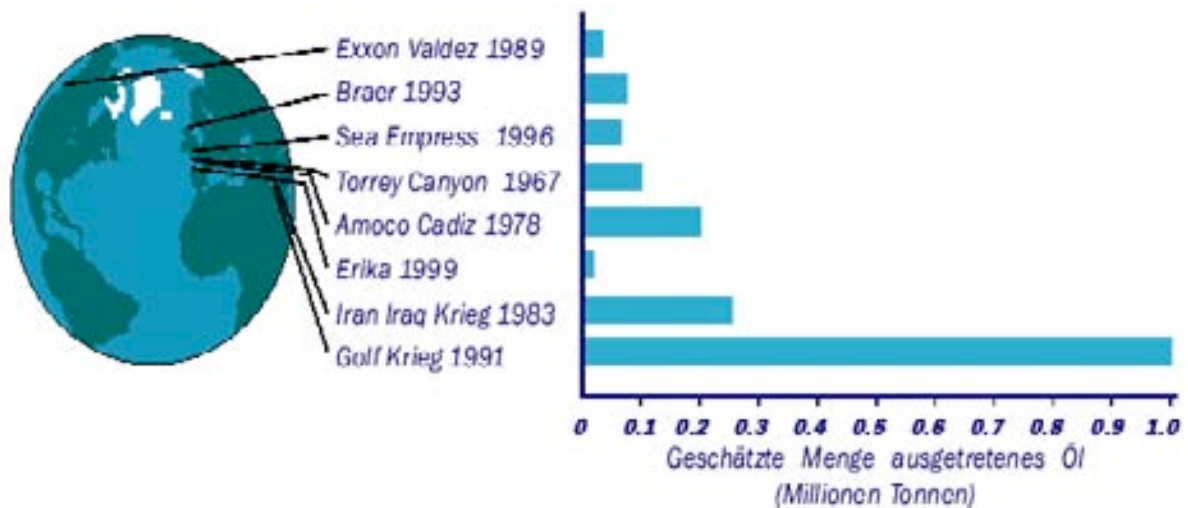


Κύρια αιτία της θαλάσσιας ρύπανσης αποτελεί το πετρέλαιο.

Τεράστιες ποσότητες, υπολογίζεται πάνω από 2 εκατομμύρια τόνοι αργού πετρελαίου κάθε χρόνο, καταλήγουν στη θάλασσα.

Πηγές προέλευσης

Βιομηχανικά και άλλα απόβλητα
Αποπλύσεις των δεξαμενών πετρελαιοφόρων
Διαρροές διυλιστηρίων
Ακτοπλοΐα
Ναυάγια πετρελαιοφόρων



Σχήμα 1. Παραδείγματα πετρελαϊκής ρύπανσης των θαλασσών

Επιπτώσεις της πετρελαϊκής ρύπανσης

Οι επιπτώσεις από την πετρελαϊκή ρύπανση είναι καταστροφικές για το θαλάσσιο οικοσύστημα. Το πετρέλαιο εξαπλώνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα και κατανέμεται σε μονομοριακό επιφανειακό υμένιο σε μεγάλη έκταση. Τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου εξατμίζονται, ενώ τα βαριά σχηματίζουν σφαιρίδια πίσσας. Έτσι το πετρέλαιο εμπλουτίζεται σε αρωματικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ιδιαίτερα τοξικούς.

Η μείωση διαπερατότητας του φωτός έχει σαν αποτέλεσμα:

- τη μείωση της φωτοσύνθεσης,
- τη μείωση διαλυτότητας του οξυγόνου από την ατμόσφαιρα και αυτό σαν αποτέλεσμα
- τη μείωση του φυτοπλαγκτού
- τον αφανισμό γόνων ψαριών, τη μεταφορά τοξικών ουσιών, λόγω της βιοσυσώρευσης στους ζώντες οργανισμούς και επιφέρει
- οικονομικές καταστροφές στην αλιεία.
- Η κάλυψη των πτηνών με πετρέλαιο συγκολλά τα φτερά τους και δεν μπορούν να πετάξουν και ουσιαστικά προκαλεί το θάνατό τους



Μέθοδοι απορρύπανσης των πετρελαιοκηλίδων

Για την αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων χρησιμοποιούνται μέχρι πρότινος:

- Τα **συμβατικά απορρυπαντικά**, τα οποία επιδείνωναν την κατάσταση λόγω της τοξικότητά τους. Τα απορρυπαντικά εμποδίζουν τη φυσική διάσπαση του πετρελαίου μετατρέποντας το σε γαλάκτωμα. Το γαλακτωματοποιημένο αυτό πετρέλαιο αποτελούσε τροφή για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς με αποτέλεσμα την εισαγωγή του στα θαλάσσια τροφικά πλέγματα.
- **Η αναρρόφηση** με ειδικά σκάφη
- **Η χρήση πεπιεσμένου αέρα**, ώστε να δημιουργείται ένα φράγμα από φυσαλίδες και να περιορίζεται η εξάπλωσή του.
- **Ο φυσικός τρόπος** διάσπασης των πετρελαιοκηλίδων περιλαμβάνει το μεταβολισμό των οργανικών τους ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, διεργασία που αναλαμβάνει ποικιλία θαλάσσιων μικροοργανισμών (βακτήρια και μύκητες). Η παραπάνω διαδικασία είναι ιδιαίτερα αργή και εξαρτάται από τους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών, που με τη σειρά τους επηρεάζονται από πλήθος παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, αύξηση της οποίας ευνοεί την αποικοδόμηση, η διαθεσιμότητα του οξυγόνου και των θρεπτικών ουσιών.

Ο ρυθμός διάσπασης μιας πετρελαιοκηλίδας εξαρτάται από τη σύσταση, την προέλευση και την κατεργασία που υφίσταται το πετρέλαιο.

- **Βιοτεχνολογικός τρόπος**

Ο χρόνος που απαιτείται για τη βιοδιάσπαση των πετρελαιοκηλίδων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την εφαρμογή βιοτεχνολογικών μεθόδων.

Πρώτα εντοπίζονται και απομονώνονται στελέχη μικροοργανισμών με υψηλούς αναπαραγωγικούς ρυθμούς που τρέφονται με υδρογονάνθρακες-συστατικά του πετρελαίου. Τα στελέχη αυτά συλλέγονται από περιοχές που έχουν υποστεί ρύπανση, καλλιεργούνται εργαστηριακά και απελευθερώνονται στην περιοχή της πετρελαιοκηλίδας. Το απορρυπαντικό τους έργο διευκολύνεται με την προσθήκη θρεπτικών συστατικών, όπως φώσφορο και άζωτο, τα οποία επιταχύνουν την ανάπτυξή τους. Εκτός αυτού γίνονται έρευνες τροποποίησης γενετικά μικροοργανισμών ώστε να παράγουν ένζυμα που διασπούν το πετρέλαιο.



Οι γενετικά τροποποιημένοι μικροοργανισμοί πρέπει να μην είναι παθογόνοι για τον άνθρωπο και άλλους οργανισμούς και να μην παράγουν τοξικές ουσίες κατά τη διάσπαση του πετρελαίου.

Η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου αυτής έγινε στην Αλάσκα στο Exxon Valdez, το 1989, όπου 40 εκατομμύρια λίτρα πετρελαίου κατέληξαν στη θάλασσα σε μια έκταση 1750 χιλιομέτρων.

Το αμερικάνικο γραφείο προστασίας περιβάλλοντος (EPA) διεξήγαγε έρευνες, στο εργαστήριο και στις ακτές, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη βιοδιάσπαση των πετρελαιοκηλίδων. Ήταν η μεγαλύτερη εφαρμογή μικροοργανισμών (in Situ) για τη βιοδιάσπαση υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Τα αποτελέσματα ήταν θεαματικά . Σε διάστημα 16 μηνών είχε διασπαστεί το 70% του συνόλου του πετρελαίου. Όμως το κόστος ήταν αρκετό υψηλό, πάνω από 10εκατομμύρια δολάρια την ημέρα..

Τα αποτελέσματα έθεσαν τη βάση για την χρήση της βιοτεχνολογίας στην απορρύπανση.

3. Υγρός καθαρισμός

Ο υγρός καθαρισμός αναφέρεται στην απορρύπανση που χρησιμοποιεί σαν διαλύτη το νερό και μπορεί να γίνει σε λουτρό ή σε πλυντήριο. Κάθε χρόνο, καταναλώνονται δισεκατομμύρια κιλών χημικών ενώσεων για την παρασκευή καθαριστικών προϊόντων πλυντηρίων, τα οποία τελικά αποτίθενται στο περιβάλλον σαν απόβλητα. Η EPA ενδιαφέρεται για τις χημικές ενώσεις που υπάρχουν στα απόβλητα, για την βιοδιασπασιμότητά τους, για τις πιθανές επιδράσεις τους στην ποιότητα της ζωής τόσο των θαλάσσιων οργανισμών όσο και αυτών που ζουν στα ιζήματα, καθώς και για την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων στις βιομηχανίες αυτές. Ο επανασχεδιασμός της τυποποίησης των απορρυπαντικών δίνει την ευκαιρία για πρόληψη της ρύπανσης, για αυξημένη οικονομία ενέργειας και διατήρηση πρώτων υλών. Για τους λόγους αυτούς η EPA δημιούργησε το πρόγραμμα **Σχεδιασμός για το Περιβάλλον** (Design for the Environment, DfE), που είναι από τα πρώτα προγράμματα συνεργασίας της EPA, που λειτουργεί με μεμονωμένους τομείς της βιομηχανίας για σύγκριση και βελτίωση των αποδόσεων, για βελτίωση της ανθρώπινης υγείας, ελάττωση των περιβαλλοντικών κινδύνων, σύγκριση του κόστους των υπαρχόντων και εναλλακτικών προϊόντων, των διεργασιών και των εφαρμογών. Το πρόγραμμα συνεργασίας DfE προωθεί την ένταξη πιο καθαρών, πιο φθηνών και σε μικρότερη ποσότητα διαλυμάτων στις καθημερινές βιομηχανικές εφαρμογές. Το πρόγραμμα προσφέρει συνεργασία και αναγνώριση σε εταιρείες που λειτουργούν ως περιβαλλοντικοί διαχειριστές βελτιώνοντας την περιβαλλοντική πλευρά των διεργασιών και των προϊόντων πλυντηρίων. Στόχος είναι οι καινοτόμες και βελτιωμένες τυποποιήσεις απορρυπαντικών που να περιέχουν συστατικά με χαμηλή τοξικότητα, μικρότερη βιοσυσώρευση, λιγότερο τοξικά παραπροϊόντα και γρηγορότερη βιοαποικοδόμηση. Οι βιομηχανίες που έχουν υπογράψει συμφωνία για ανάπτυξη νέων απορρυπαντικών σύμφωνα με τις αρχές της DfE είναι οι εξής:

- Anderson Chemical Co. [Total Impact Program (TIP)], Ecolab, Inc. [TurboRev],
- EnviroSmart Products Co. [Ultra Liquid Laundry Detergent and Fabric Softener],
- Noramtech Corp.[Wash N' Bleach Extra] και Norchem Corp. [NUpHASE, MAXIMIZE].

Συγκεκριμένα η εταιρεία Anderson Chemical Co. συμφώνησε να παράγει προϊόντα (Total Impact Program, TIP) που δεν περιέχουν βάσεις, που συνδυάζουν απορρυπαντικά με ουδέτερο pH ενισχυμένα με φυσικά ενζυμικά συστήματα και βιοαποικοδομήσιμα τασενεργά. Επίσης να χρησιμοποιεί λευκαντικά που βασίζονται στο οξυγόνο καθώς και βιοαποικοδομήσιμα μαλακτικά. Επιπρόσθετα περιβαλλοντικά οφέλη σχετίζονται με την εξοικονόμηση νερού και ενέργειας και με την παράταση του χρόνου ζωής των ινών. Τέλος η εταιρεία Anderson Chemical Co. σαν μέρος της συμφωνίας της με την EPA οφείλει να επεκτείνει το πρόγραμμα περιβαλλοντικής διαχείρισης στους πελάτες της. Παρόμοιες συμφωνίες έχουν υπογράψει και οι υπόλοιπες εταιρείες με αποτέλεσμα τα απόβλητα του υγρού καθαρισμού να είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον.

3.1 Σύσταση των απορρυπαντικών

Απορρυπαντικά ή συνθετικά απορρυπαντικά (detergents) είναι τα βιομηχανικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν ρύπους από διάφορες επιφάνειες (πατώματα, ρούχα, κ.λ.π.). Τα απορρυπαντικά φέρονται στο εμπόριο με τη μορφή σκόνης, πάστας ή υγρού και αποτελούνται από τρία κύρια συστατικά:

1. Τασενεργή ή επιφανειοδραστική ένωση (surfactant: **surface active agent**).

2. Πρόσθετα ή βοηθητικά ή γεμίσματα (additives, auxiliaries, builders) που μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά και χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν ή να συμπληρώσουν τις απορρυπαντικές ικανότητες των τασενεργών (ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται για να ελαττώσουν το κόστος του προϊόντος).
3. Νερό.

3.2 Τασενεργή ουσία (ενεργό συστατικό)

Ο όρος τασενεργό αναφέρεται σε οργανικά μόρια, ο ρόλος των οποίων είναι να προκαλούν ανάμειξη ή διάχυση ανάμεσα σε δύο φάσεις ενός μίγματος ελατώνοντας την διεπιφανειακή τάση μεταξύ των φάσεων. Για τις περισσότερες εφαρμογές η μία φάση είναι το νερό ενώ η άλλη φάση είναι υδρόφοβη. Οι τασενεργές ενώσεις έχουν το χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι περιέχουν στο μόριο τους μια υδρόφιλη ομάδα (εξαιτίας της πολικότητας της έχει συγγένεια με το νερό) και μια υδρόφοβη ή λιπόφιλη ομάδα (δεν έχει πολικότητα και είναι συγγενής με οργανικούς διαλύτες). Λόγω της διττής χημικής τους δομής οι τασενεργές ενώσεις ονομάζονται και **αμφιφιλικές ενώσεις**. Κύρια χαρακτηριστική ιδιότητα τους είναι όταν διαλύονται ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (π.χ. 10^{-5} mol/L) να συγκεντρώνονται στις επιφάνειες (διεπιφάνειες) του συστήματος και να μεταβάλλουν σε σημαντικό βαθμό την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του συστήματος. Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας είναι η ποσότητα που μετράμε όταν προσδιορίζεται η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στις δύο φάσεις. Η ενέργεια αυτή ισούται με:

$$E = \gamma * A$$

Όπου E = ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια

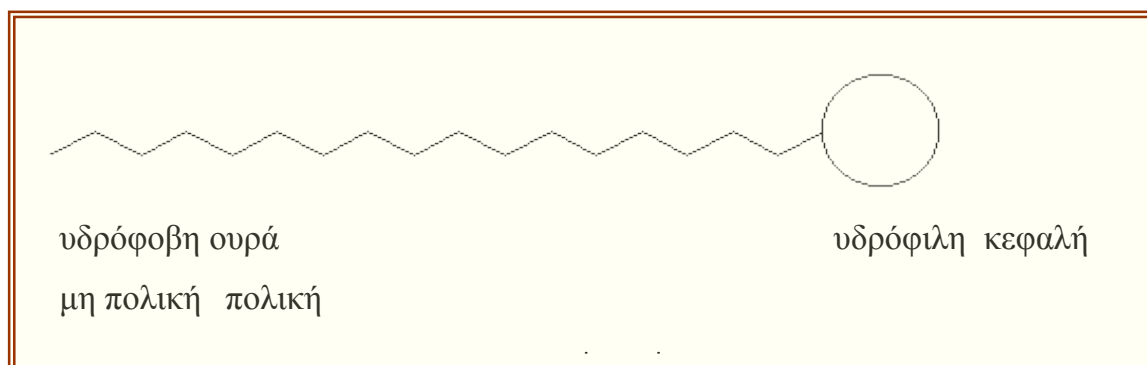
γ = συντελεστής επιφανειακής τάσης

A = μονάδα επιφάνειας

Άρα οι τασενεργές ουσίες σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφώνται σε μερικές ή όλες τις διεπιφάνειες του συστήματος και μεταβάλλουν το έργο που απαιτείται για να αυξηθούν αυτές οι επιφάνειες. Συνήθως ελαττώνουν σημαντικά αυτό το έργο, δηλαδή την επιφανειακή τάση. Η μεταβολή αυτή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας, δηλαδή η μεταβολή της επιφανειακής τάσης, έχει ως συνέπεια την ικανότητα των τασενεργών ενώσεων να διαβρέχουν τις επιφάνειες, να αφρίζουν και να δημιουργούν γαλακτώματα.

3.2.1 Η δομή των τασενεργών ουσιών

Τα μόρια των τασενεργών ενώσεων φέρουν μια τουλάχιστον υδρόφιλη ομάδα, πολική κεφαλή, που τις καθιστά υδατοδιαλυτές, καθώς και μια τουλάχιστον υδρόφοβη, μη πολική ουρά, (λιπόφιλη) ομάδα. (σχήμα)



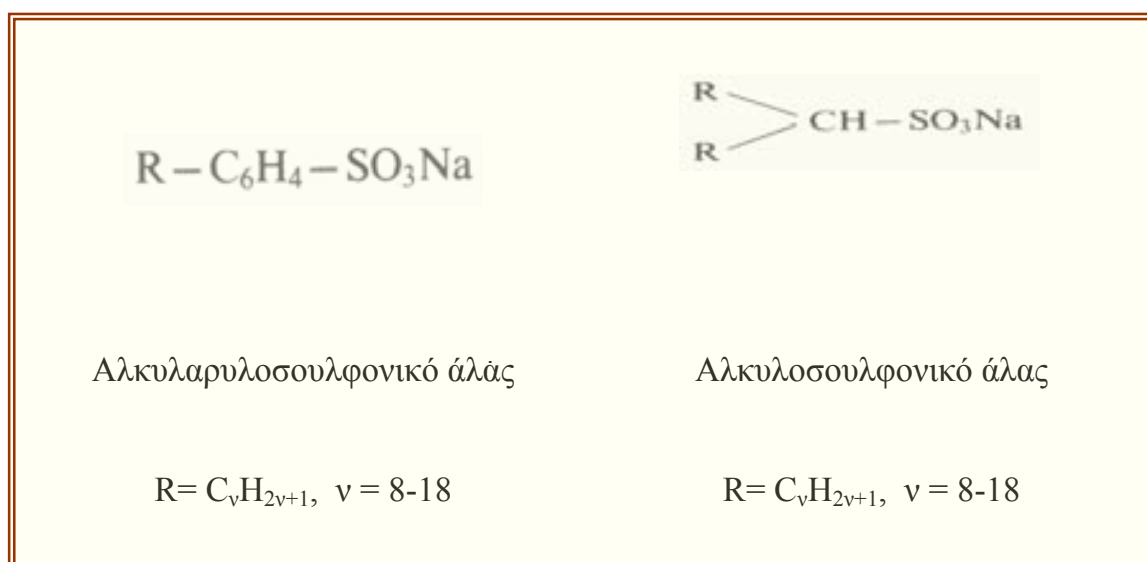
Αυτά τα μόρια που έχουν υδρόφιλο και υδρόφοβο κέντρο λέγονται αμφιφιλικά. Επομένως και οι τασενεργές ενώσεις, εξαιτίας αυτής της δομής τους είναι αμφιφιλικές. Υδρόφιλες ομάδες είναι συνήθως υδροξύλια, σουλφονικές ομάδες, καρβοξύλια κ.α.

Οι τασενεργές ενώσεις κατατάσσονται ανάλογα με το είδος του φορτίου της υδρόφιλης ομάδας τους στις εξής κατηγορίες:

- Ανιοντικές
- Κατιοντικές
- Μη ιοντικές
- Επαμφοτερίζουσες

Ανιοντικές

Η υδρόφιλη κεφαλή φέρει αρνητικό φορτίο. Τα πιο συνηθισμένα μέλη της κατηγορίας αυτής είναι τα αλκυλο- ή αλκυλαρυλοσουλφονικά άλατα του νατρίου:



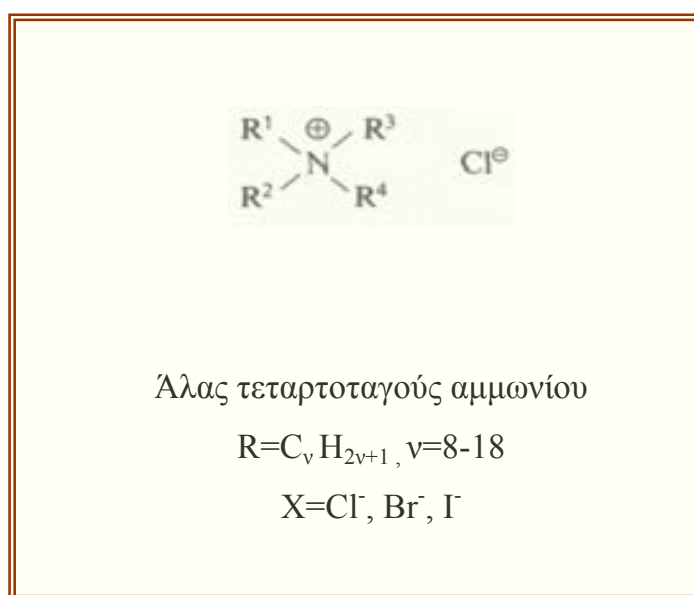
Το πιο γνωστό μέλος της σειράς είναι το δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο (DBS) και το γραμμικό αλκυλοσουλφονικό (LAS).

Τα ανιοντικά απορρυπαντικά έχουν καλές απορρυπαντικές ικανότητες και χαμηλό κόστος παραγωγής. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως καθαριστικά.

Το σαπούνι ανήκει στις ανιοντικές τασενεργές ενώσεις, γιατί το αμφιφιλικό του μόριο RCOO^- είναι ανιόν.

Κατιοντικές

Η υδρόφιλη κεφαλή φέρει θετικό φορτίο. Είναι συνήθως άλατα του τεταρτοταγούς αμμωνίου ή περιέχουν άζωτο θετικά φορτισμένο, με γενικό τύπο:



Το πιο γνωστό της κατηγορίας αυτής είναι το χλωριούχο ή βρωμιούχο εξαδεκυλοτριμέθυλοαμμώνιο με 16 άτομα άνθρακα.

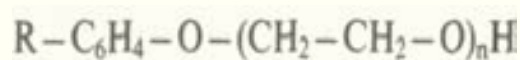
Τα απορρυπαντικά της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται ως απολλυμαντικά ή βακτηριοστατικά σε σαμπουάν και φαρμακευτικά σκευάσματα, για την απολύμανση ιατρικών εργαστηρίων και βιομηχανιών τροφίμων, ως μαλακτικά ινών (τελευταίο ξέπλυμα των ρούχων) κ.ά.

Τα κατιοντικά μπορούν να συνυπάρχουν στο ίδιο σκεύασμα με τα ανιονικά, μόνο σε μικρές συγκεντρώσεις, γιατί έχουν αντίθετα ιόντα και έτσι σχηματίζουν σύμπλοκα άλατα που μπορούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις να καταβυθιστούν και να παρεμποδίσουν την απορρύπανση.

Μη ιοντικές

Οι ενώσεις αυτές δεν περιέχουν φορτίο στο μόριό τους. Είναι προϊόντα συμπύκνωσης.

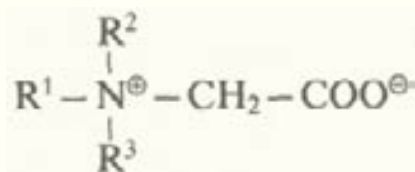
Είναι η κατηγορία που χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα απορρυπαντικά (60%-70%), είναι προϊόντα συμπύκνωσης του αιθυλενοξειδίου με λιπαρές αλκόλες, λιπαρά οξέα, αμίνες, αμίδια με γενικό τύπο:



Αφρίζουν λιγότερο από τις δυο προηγούμενες κατηγορίες, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά για πλυντήρια πιάτων και ρούχων.

Επαμφοτερίζουσες ή αμφολυτικές

Στο μόριό τους φέρουν και θετικό και αρνητικό φορτίο. Ανάλογα με το pH του διαλύματος που βρίσκονται υπερισχύει το κατιόν ή το ανιόν και έτσι έχουν τις ιδιότητες των κατιονικών ή των ανιονικών αντίστοιχα. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων (Zwitterions) είναι τα αμινοξέα, τα αλκυλιωμένα παράγωγά τους, οι βεταΐνες.



R=αλκύλιο με 12-18 άτομα άνθρακα

Οι κατηγορίες των τασενεργών ουσιών δίνονται αναλυτικά στον πίνακα:

Ανιοντικές	Κατιοντικές	Μη ιοντικές	Επαμφοτερίζουσες (ή Αμφολυτικές)
Σαπούνια	Πρωτοταγή αλκυλ-αμμωνιακά άλατα	Εστέρες πολυδρικών αλκοολών	Βεταΐνες
Σουλφουνωμένοι εστέρες	Δευτεροταγή αλκυλ-αμμωνιακά άλατα	Αλκοξυλιωμένες αμίνες	Αμινοξέα
Σουλφουνωμένα αμίδια	Τριτοταγή και τεταρτοταγή αλκυλ-αμμωνιακά άλατα	Εστέρες πολυοξυ- αλκυλενο- γλυκολών	
Σουλφουνωμένες αλκοόλες	Αμίδια λιπαρών οξέων με αλκανολαμίνες	Τριτοταγείς ακετυλενικές γλυκόλες	
Σουλφουνωμένοι αιθέρες	Αλκυλιωμένες πολυαμίνες	Διαλκυλο- πολυοξυ- αλκυλενο- φωσφορικά άλατα	
Σουλφουνωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Αλκυλο- πυριδιμιδινικά άλατα		

Σουλφουνωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Αλκυλο- ιμιδαζολικά άλατα		
Φωσφορικοί Εστέρες αλκοολών	Βενζυλαμμωνιακά άλατα		
Ακυλιωμένα αμινοξέα			
Ακυλιωμένα πολυπεπίδια			

Ως υδρόφοβη ομάδα των τασενεργών ενώσεων μπορεί να είναι:

- Μακριές ευθείες αλειφατικές αλυσίδες με 8-18 άτομα άνθρακα.
- Διακλαδισμένες αλειφατικές αλυσίδες με 8-18 άτομα άνθρακα.
- Αλκυλο-βενζόλια με διάφορους υποκαταστάτες.
- Αλκυλο-ναφθαλίνη με διάφορους υποκαταστάτες.
- Μερικώς ή πλήρως φθοριωμένες αλυσίδες π.χ $C_8F_{17}SO_3-Na^+$
- Πολυδιμεθυλοσιλοξάνια $(-OSi[CH_3]_2O-)n$
- Υψηλού μοριακού βάρους πολυοξυπροπυλενο-γλυκολικά παράγωγα.

Οι τασενεργές ενώσεις, οι οποίες συντίθενται με πρώτες ύλες παράγωγα του πετρέλαιο λέγονται συμβατικές.

Χρήσεις των τασενεργών

Τα τασενεργά ως επιφανειοδραστικές χημικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή απορρυπαντικών ρούχων, υγρών απορρυπαντικών πιάτων, ειδών προσωπικής φροντίδας και στα. λιπαντικά, στα γαλακτώματα πολυμερισμού, την υφαντουργία, την εξόρυξη πετρελαίου, διαχείριση αποβλήτων, κ.ά. Πρώτη ύλη των τασενεργών μέχρι πρόσφατα ήταν το πετρέλαιο. Η παγκόσμια κατανάλωση χημικών τασενεργών για το έτος 2000 υπολογίστηκε στα 18 εκατομμύρια τόνους.

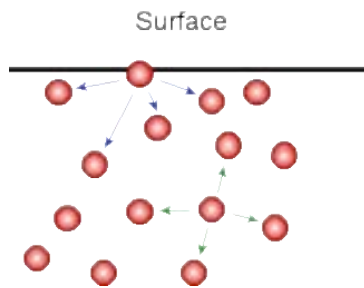
Πολλά από αυτά αποτελούν ρίσκο για το περιβάλλον, επειδή σχηματίζουν επικίνδυνες ενώσεις, οι οποίες δεν αποικοδομούνται πλήρως στο έδαφος ή στο νερό.

Εξαιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων αλλά και των προβλημάτων υγείας στους χρήστες- καταναλωτές των τασενεργών όπως αλλεργίες, δερματοπάθειες, κ.α., τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια αντικατάστασής τους, από προϊόντα ανανεώσιμων πηγών, όπως οι βιοτασενεργές, σε εφαρμογές στην πετροχημική βιομηχανία και τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών.

3.2.2 Ιδιότητες τασενεργών ουσιών

Ελάττωση της επιφανειακής τάσης

Στα μόρια της μάζας μιας ποσότητας νερού (ή άλλου υγρού) επιδρούν δυνάμεις Van de Waals προς όλες τις κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα να αλληλοεξουδετερώνονται και να υπάρχει τελικά ισορροπία στο σύστημα. Τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια έχουν μεγαλύτερη δυναμική ενέργεια γιατί έλκονται μονόπλευρα από τα μόρια της μάζας του εσωτερικού. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι απαιτείται ενέργεια για να μεταφερθεί ένα μόριο από το εσωτερικό στην επιφάνεια.

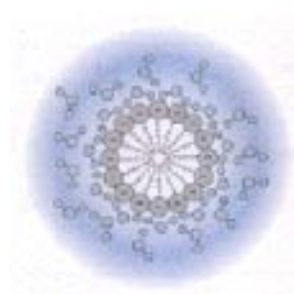


Σχήμα 2. Επιφανειακή τάση.

Όταν μια τασενεργή ένωση διαλύεται στο νερό η υδρόφοβη ουρά της σπάζει τους δεσμούς υδρογόνου στο νερό με αποτέλεσμα την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται μικρότερο έργο για να μεταφερθεί ένα μόριο του τασενεργού στην επιφάνεια, από ότι ένα μόριο νερού. Άρα τα μόρια του τασενεργού συγκεντρώνονται στην επιφάνεια. Εφόσον απαιτείται μικρότερο έργο για να μεταφερθούν τα μόρια στην επιφάνεια, η παρουσία του τασενεργού στο διάλυμα ελαττώνει την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια και κατά συνέπεια την επιφανειακή τάση.

Σχηματισμός μικυλλίων

Εξίσου σημαντική ιδιότητα των τασενεργών είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν μικύλλια. Τα μικύλλια είναι κολλοειδή συσσωματώματα από πολλά μόρια μέσα στο διάλυμα. Ο σχηματισμός τους οφείλεται στην αμφιφιλική δομή των μορίων των τασενεργών.



Σχήμα 3. Μικύλλιο σε υδατικό διάλυμα.

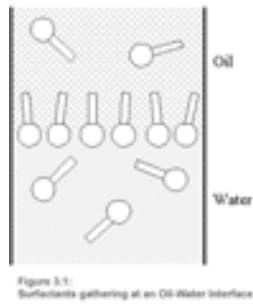
Τα πρώτα μόρια του τασενεργού που διαλύονται στο νερό συγκεντρώνονται στην επιφάνεια σε ένα μονομοριακό συνήθως στρώμα. Η επιπλέον ποσότητα τασενεργού που θα διαλυθεί, επειδή δεν υπάρχει ελεύθερη επιφάνεια, θα σχηματίσει συσσωματώματα στο εσωτερικό του υγρού, τα μικύλλια, που συνήθως είναι σφαιρικά με τις υδρόφοβες ουρές προς το εσωτερικό της σφαίρας και τις υδρόφιλες κεφαλές στο εξωτερικό της. Η συγκέντρωση στην οποία αρχίζουν να σχηματίζονται τα μικύλλια ονομάζεται *κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίων* (Critical Micelle Concentration, CMC) και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε τασενεργού.

Γαλακτωματοποίηση

Γαλάκτωμα είναι η σταθερή αιώρηση σταγονιδίων ενός υγρού σε ένα άλλο υγρό αδιάλυτο στο πρώτο. Για να σταθεροποιηθεί το γαλάκτωμα απαιτείται και μια τρίτη ουσία, ο γαλακτωματοποιητής, που συνήθως είναι μια τασενεργή ένωση. Κατά τον σχηματισμό του γαλακτώματος το ένα από τα δύο αδιάλυτα μεταξύ τους υγρά διαχωρίζεται σε σταγονίδια που διασκορπίζονται μέσα στο άλλο. Επειδή η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στα δύο αδιάλυτα καθαρά υγρά είναι πάντα μεγαλύτερη από μηδέν, η διασπορά του εσωτερικού υγρού προκαλεί μια τεράστια αύξηση στο εμβαδό της διεπιφάνειας ανάμεσα στα δύο υγρά, με αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση της ελεύθερης διεπιφανειακής ενέργειας του συστήματος. Η δράση του γαλακτωματοποιητή είναι να σταθεροποιήσει αυτό το αρχικά ασταθές σύστημα. Έτσι, ο γαλακτωματοποιητής προσροφάται στη διεπιφάνεια υγρού – υγρού με τη μορφή ενός διεπιφανειακού υμ ενίου. Το υμένιο αυτό λειτουργεί ως εξής:

Ελαττώνει την διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στα δυο υγρά και κατά συνέπεια την θερμοδυναμική αστάθεια του συστήματος που οφείλεται στην αύξηση του εμβαδού της διεπιφάνειας ανάμεσα στις δυο φάσεις.

Ελαττώνει την ταχύτητα συγχώνευσης των υγρών διασπαρμένων σταγονιδίων σχηματίζοντας φράγματα (μηχανικά, στερεοχημικά και ηλεκτρικά) γύρω από αυτά.



Σχήμα 4. Ο ρόλος των τασενεργών στο σχηματισμό γαλακτωμάτων.

Τα στερεοχημικά και ηλεκτρικά φράγματα παρεμποδίζουν το πλησίασμα της μιας σταγόνας με την άλλη. Τα μηχανικά φράγματα αυξάνουν την αντίσταση των διασπαρμένων σταγονιδίων σε μηχανικές διαταραχές και τα προστατεύουν από την συγχώνευσή τους όταν συγκρούονται.

3.2.3 Τρόπος δράσεως των τασενεργών ουσιών

Οι τασενεργές ενώσεις έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ενός υγρού - αέριου ή στην διεπιφάνεια διαφορετικής πολικότητας, δυο μη αναμίξιμων υγρών, ή υγρού-στερεού. Για να χαρακτηριστεί μια ένωση τασενεργή πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να είναι ευδιάλυτη στο νερό και σε οργανικό διαλύτη δηλαδή να περιέχει ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα.
- Να μειώνει την επιφανειακή και διεπιφανειακή τάση σε μικρές ποσότητες.
- Να σχηματίζει μικύλλια σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

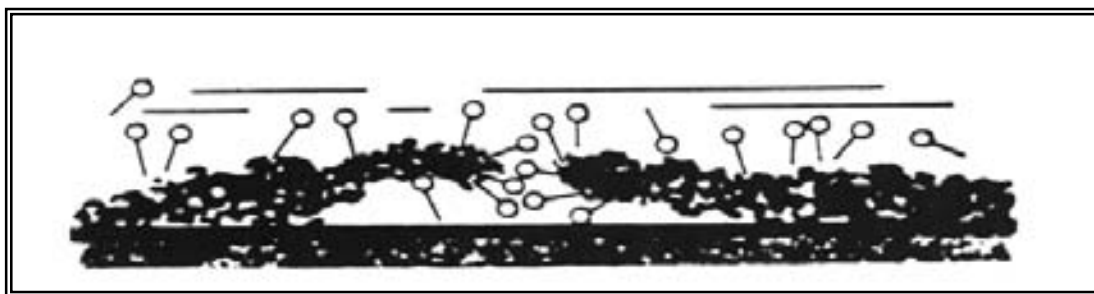
Τα μόρια του τασενεργού που βρίσκονται στην επιφάνεια ή την διεπιφάνεια είναι σε ισορροπία με αυτά που βρίσκονται στο διάλυμα. Υπάρχει μια χαρακτηριστική συγκέντρωση (CMC) κάθε τασενεργού όπου τα μοριακά του βρίσκονται σε ισορροπία με συσσωματά του.

Υδατοδιαλυτοί ρύποι όπως ζάχαρη, μέλι, αλάτι μπορούν χωρίς πρόβλημα να απομακρυνθούν με το νερό. Αντίθετα οι μη υδατοδιαλυτοί ρύποι, όπως πρωτεΐνες, χρώματα, λίπη κ.ά. γενικά οργανικές ουσίες παρουσιάζουν προβλήματα. Αυτοί οι ρύποι για να διαλυθούν και να απομακρυνθούν χρειάζονται τη βοήθεια των τασενεργών.

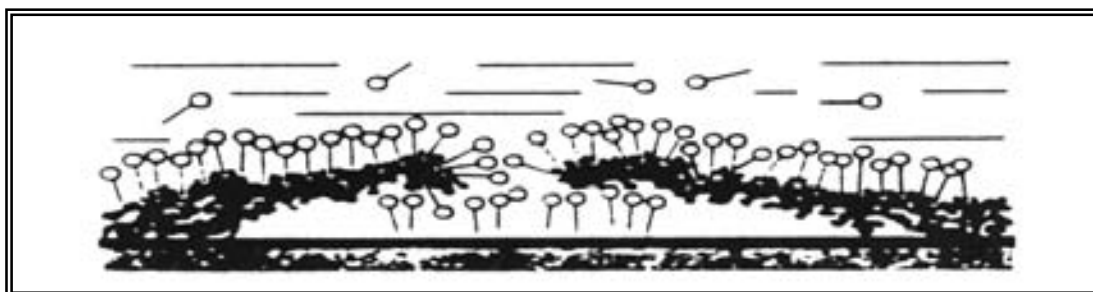
Οι περισσότεροι ρύποι όμως περιέχουν συγχρόνως συστατικά που δεν συγκρατούνται από το νερό, τα υδρόφοβα, και εκείνα τα συστατικά που παραμένουν στο νερό, τα υδρόφιλα. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός, ότι τα μόρια του νερού είναι ηλεκτρικά δίπολα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου. Μόνο ουσίες, που είναι δίπολα μπορούν να διεισδύσουν ανάμεσα στα μόρια του νερού και να διαλυθούν έτσι στο νερό. Οι Υδρόφοβες ενώσεις αποτελούνται από μη φορτισμένες ομάδες, δηλαδή μη πολικές, και για τον λόγο αυτό είναι δυσδιάλυτες στο νερό. Οι ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του νερού επενεργούν επιπλέον με τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η επιφάνεια του νερού και να εμφανίζεται μεγάλη επιφανειακή τάση. Το καθαρό νερό επομένως σύμφωνα με τα παραπάνω δεν μπορεί να διεισδύσει στους πόρους των υφασμάτων, όπου ο μη πολικός ρύπος συγκρατείται. Για να διαλυθεί επομένως ο ρύπος από το υπόστρωμα (τις ίνες) με διαλύτη το νερό, πρέπει να προστεθεί μια επανειοδραστικώς ενεργή ουσία, η οποία να ελαττώνει την επιφανειακή τάση του νερού, έτσι ώστε να μπορεί το υπόστρωμα (επιφάνεια του ρύπου) να διαβραχεί.

Αυτή η ουσία πρέπει να είναι έτσι δομημένη, ώστε να περιέχει ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα. Όστε να υποβοηθάει την επαφή ανάμεσα στο ρύπο και το νερό. Αυτήν την ιδιότητα έχουν τα τασενεργά, διότι όπως προαναφέρθηκε είναι αμφιφιλικές ενώσεις, φέρουν δηλαδή στο μόριό τους ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα. Ο τρόπος δράσης των τασενεργών στηρίζεται στην ταυτόχρονη ενέργεια (δράση) του υδρόφιλου και του

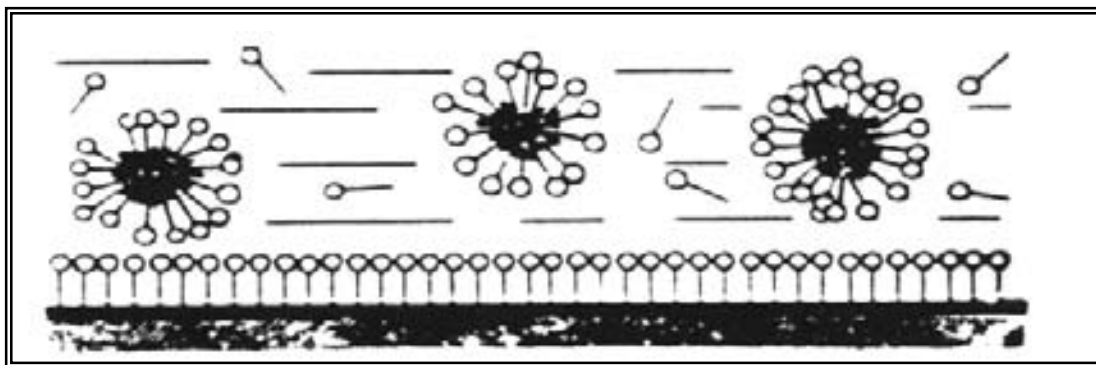
υδρόφοβου τμήματος του μορίου τους. Προσθέτοντας τασενεργό στο νερό εμπλουτίζονται τα σημεία του ρύπου επιφανειακά, δηλαδή προσροφάται το τασενεργό. Το υδρόφοβο τμήμα του τασενεργού προσανατολίζεται προς τον υδρόφοβο ρύπο, π.χ. λίπη, ενώ το υδρόφιλο τμήμα προσανατολίζεται προς το νερό.



Λόγω της επιφανειοδραστικότητας τους τα μόρια των τασενεργών διεισδύουν στο υπόστρωμα δηλαδή ανάμμεσα στον ρύπο και την ινώδη επιφάνεια με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και απομάκρυνση του ρύπου.



Οι λιπαροί ρύποι μετατρέπονται σε μικρά συσσωματώματα τα οποία απομακρύνονται έτσι εύκολα από το υπόστρωμα. Οι αποσπασμένοι (διαλυμένοι) πια ρύποι περιβάλλονται από μόρια τασενεργών έτσι ώστε το υδρόφιλο τους τμήμα να είναι προς τα έξω προσανατολισμένα με υδρόφοβο πυρήνα σχηματίζουν τα οποία επιπλέουν. Η πλεονάζουσα ποσότητα τασενεργών μορίων συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των ινών ή δημιουργούνται συσσωματώματα, τα μικκύλια:



Η δράση των τασενεργών ενώσεων στο φαινόμενο της απορρόπανσης οφείλεται στις ιδιαίτερες ιδιότητές τους, που έχουν αναφερθεί παραπάνω. Το φαινόμενο της απορρόπανσης όμως είναι σύνθετο και περιλαμβάνει και ορισμένες ακόμη φυσικοχημικές διεργασίες, που θα αναφερθούν στη συνέχεια. Η πορεία της απορρόπανσης περιλαμβάνει δυο στάδια:

- Την απομάκρυνση του ρύπου από το υπόστρωμα (Μηχανισμός απορρόπανσης) και την
- Αιώρηση του ρύπου στο λουτρό και παρεμπόδιση της επαναφοράς του στο υπόστρωμα.

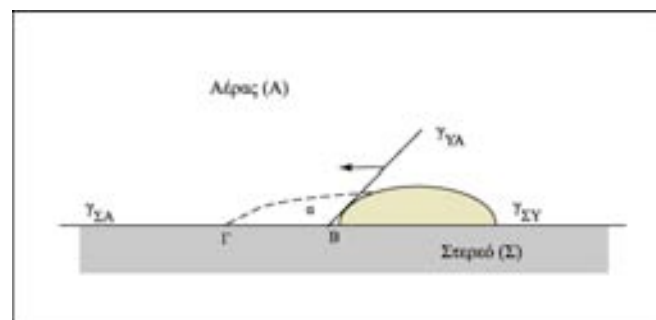
3.2.4 Μηχανισμός απορρόπανσης

Διαβροχή.

Κατά την διαδικασία της απορρόπανσης αρχικά θα πρέπει να γίνει διαβροχή του υποστρώματος. Διαβροχή ονομάζεται η αντικατάσταση ενός ρευστού από ένα άλλο πάνω σε μια επιφάνεια. Συνεπώς η διαβροχή προϋποθέτει πάντα τρεις φάσεις, από τις οποίες οι δυο τουλάχιστον είναι ρευστές. Στην απορρόπανση με τον όρο διαβροχή εννοούμε την απομάκρυνση του αέρα από μια επιφάνεια από νερό και οι όροι μέσω διαβροχής ή διαβρεχτικό αναφέρονται σε ουσίες που αυξάνουν την ικανότητα του νερού να αντικαταστήσει τον αέρα σε μια υγρή ή στερεή επιφάνεια. Υπάρχουν τρεις τύποι διαβροχής ανάλογα με τις μεταβολές στην ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια:

- Διαβροχή εξάπλωσης, θετικό ρόλο έχουν οι τασενεργές ενώσεις που ελαττώνουν την διεπιφανειακή τάση Υγρού – Αέρα.
- Διαβροχή προσκόλλησης, θετικό ρόλο έχουν οι τασενεργές ενώσεις που ελαττώνουν την διεπιφανειακή τάση Στερεού - Υγρού.
- Διαβροχή εμβάπτισης θετικό ρόλο έχουν οι τασενεργές ενώσεις που ελαττώνουν την διεπιφανειακή τάση Στερεού - Υγρού.

Θα μελετήσουμε αναλυτικά την διαβροχή εξάπλωσης, εφόσον στην περίπτωση της απορρύπανσης θέλουμε να ελαττωθεί η διεπιφανειακή τάση Υγρού – Αέρα.



Σχήμα 5. Διαβροχή εξάπλωσης.

Αρχικά ένα υγρό βρίσκεται σε επαφή με ένα στερεό (υπόστρωμα) και σταδιακά απλώνεται στην επιφάνειά του εκδιώκοντας τον αέρα. Για να γίνει η διαβροχή αυθόρμητα η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του συστήματος πρέπει να ελαττωθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Αν ένα υγρό Υ εξαπλώνεται σε ένα στερεό Σ από το σημείο Β στο σημείο Γ καλύπτοντας μια επιφάνεια α, θα συμβούν τα εξής:

- Η διεπιφάνεια Στερεού – Αέρα θα ελαττωθεί κατά α με συνέπεια να ελαττωθεί η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του συστήματος κατά

$$\alpha \cdot \gamma_{\Sigma\Lambda},$$

όπου $\gamma_{\Sigma\Lambda}$ = συντελεστής διεπιφανειακής τάσης Στερεού – Αέρα.

- Συγχρόνως όμως οι διεπιφάνειες Στερού – Υγρού και Υγρού – Αέρα αυξάνονται (κατά α) με αποτέλεσμα την αύξηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας κατά $\alpha * \gamma_{\Sigma\Upsilon}$ και $\alpha * \gamma_{\Upsilon\Lambda}$ (όπου $\gamma_{\Sigma\Upsilon}$ και $\gamma_{\Upsilon\Lambda}$ οι συντελεστές διεπιφανειακής τάσης Στερεού – Υγρού και Υγρού – Αέρα αντίστοιχα). Συνεπώς η ολική ελάττωση στην ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας του συστήματος που οφείλεται στην διαβροχή εξάπλωσης ($-\Delta E / \alpha$) θα είναι ίση με $\gamma_{\Sigma\Lambda} - (\gamma_{\Sigma\Upsilon} + \gamma_{\Upsilon\Lambda})$. Η ποσότητα αυτή είναι και μια έκφραση της «κινητήριας δύναμης» της εξάπλωσης και ονομάζεται συντελεστής εξάπλωσης, $\Sigma_{\epsilon\xi}$.

$$\Sigma_{\epsilon\xi} = \gamma_{\Sigma\Lambda} - (\gamma_{\Sigma\Upsilon} + \gamma_{\Upsilon\Lambda})$$

- Αν ο συντελεστής εξάπλωσης είναι θετικός το υγρό θα εξαπλωθεί αυθόρμητα πάνω στην επιφάνεια του στερεού, ενώ αν ο συντελεστής εξάπλωσης είναι αρνητικός το υγρό παραμένει σαν σταγόνα.

Έστω ότι το υγρό μετακινείται αντιστρεπτά και καλύπτει μια ελάχιστη επιφάνεια $\Delta\alpha$, τότε η επιφάνεια Στερεού – Υγρού αυξάνεται κατά $\Delta\alpha$, η επιφάνεια Στερεού – Αέρα ελαττώνεται κατά $\Delta\alpha$ και η επιφάνεια Υγρού – Αέρα αυξάνεται κατά $\Delta\alpha * \text{συν}\theta$. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος θα είναι:

$$\Delta E = -\gamma_{\Sigma\Lambda} * \Delta\alpha + \gamma_{\Sigma\Upsilon} * \Delta\alpha + \gamma_{\Upsilon\Lambda} * \Delta\alpha * \text{συν}\theta$$

Όμως η $\Delta\alpha$ τείνει στο μηδέν και το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία (δηλαδή η ΔE τείνει στο μηδέν), άρα

$$-\gamma_{\Sigma\Lambda} * d\alpha + \gamma_{\Sigma\Upsilon} * d\alpha + \gamma_{\Upsilon\Lambda} * d\alpha * \text{συν}\theta = 0$$

$$\gamma_{\Upsilon\Lambda} * \text{συν}\theta = \gamma_{\Sigma\Lambda} - \gamma_{\Sigma\Upsilon}$$

$$\text{συν}\theta = (\gamma_{\Sigma\Lambda} - \gamma_{\Sigma\Upsilon}) / \gamma_{\Upsilon\Lambda}$$

Από την εξίσωση αυτή (εξίσωση Young) φαίνεται ότι όσο μικραίνει η γωνία θ , τόσο πιο αυθόρμητα και εύκολα γίνεται η διαβροχή εξάπλωσης. Από την ίδια εξίσωση φαίνεται επίσης ότι όσο μικραίνει ο συνελεστής διεπιφανειακής τάσης Υγρού – Αέρα (γ_{YA}), τόσο μεγαλώνει το κλάσμα της εξίσωσης άρα μεγαλώνει το $\sin\theta$, δηλαδή μικραίνει η γωνία θ και η διαβροχή γίνεται ευκολότερα (αυθόρμητα). Συμπερασματικά οι τασενεργές ενώσεις που ελαττώνουν την διεπιφανειακή τάση Υγρού – Αέρα είναι οι πιο κατάλληλες για διαβροχή εξάπλωσης.

Προσρόφηση.

Αφού γίνει η διαβροχή του υποστρώματος θα πρέπει να γίνει προσρόφηση του τασενεργού και των άλλων συστατικών του λουτρού στις διεπιφάνειες υποστρώματος – λουτρού και ρύπου – λουτρού. Όπως αναφέρθηκε υπάρχουν δυο τύποι ρύπων, οι οποίοι είναι διαφορετικοί ως προς τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και κατά συνέπεια απομακρύνονται με διαφορετικούς μηχανισμούς. Η προσκόλλησή τους στο υπόστρωμα μπορεί να γίνει με δυνάμεις Van der Waals, με ηλεκτρικές δυνάμεις (κυρίως οι στερεοί ρύποι) ή με δεσμούς υδρογόνου (προκαλούνται λεκέδες που δύσκολα απομακρύνονται). Η προσκόλληση με δυνάμεις Van der Waals είναι περισσότερο συνηθισμένη και για το λόγο αυτό μη πολικοί ρύποι (υδρόφοβος άνθρακας, μη πολικά λάδια) είναι δυσκολότερο να απομακρυνθούν από ότι πολικοί ρύποι (πολικά λάδια, πηλός, υδρόφιλος άνθρακας). Ακόμη πρέπει να αναφέρουμε ότι οι υδρόφιλοι ρύποι απομακρύνονται ευκολότερα από υδρόφοβα υποστρώματα (πολυεστέρα, πολυπροπυλένιο), ενώ οι μη πολικοί απομακρύνονται ευκολότερα από υδρόφιλα υποστρώματα (βαμβάκι, γυαλί). Ο μηχανισμός της προσρόφησης αναλύεται ξεχωριστά για τους δυο τύπους ρύπων.

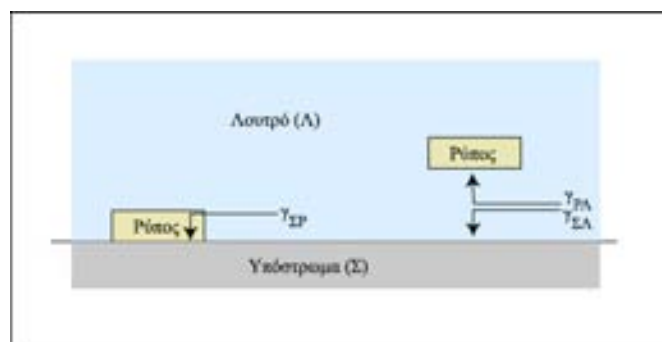
Απομάκρυνση στερεού ρύπου

Ο στερεός ρύπος συχνά περιέχει «καπνιά» (αιθάλη, δηλαδή υδρόφοβο και υδρόφιλο άνθρακα), πρωτεΐνες της επιδερμίδας, οξείδια σιδήρου, και πηλό (λάσπη, χώμα, ανόργανα άλατα). Η προσρόφηση του τασενεργού προκαλεί

ελάττωση στο έργο που απαιτείται για να μετακινηθούν τα σωματίδια του ρύπου από το υπόστρωμα. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας κατά την διαδικασία αυτή είναι το έργο προσκόλλησης W

$$W = \gamma_{\Sigma\Lambda} + \gamma_{\rho\Lambda} - \gamma_{\Sigma\rho}$$

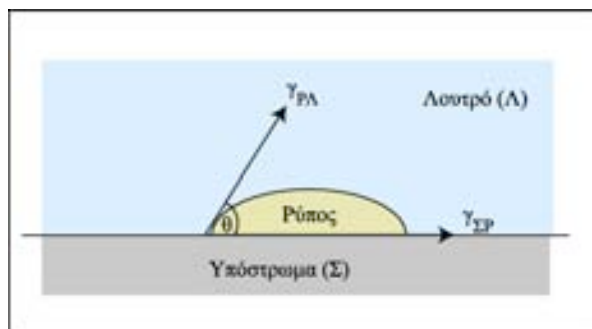
Η προσρόφηση των τασενεργών στις διεπιφάνειες έχει ως συνέπεια την ελάττωση των $\gamma_{\Sigma\Lambda}$ και $\gamma_{\rho\Lambda}$ με αποτέλεσμα την ελάττωση του έργου W , που απαιτείται για την απομάκρυνση των σωματιδίων του ρύπου από το υπόστρωμα.



Σχήμα 6. Αποκόλληση του στερεού ρύπου από το υπόστρωμα με την ελάττωση των $\gamma_{\Sigma\Lambda}$ και $\gamma_{\rho\Lambda}$ εξαιτίας του τασενεργού.

Απομάκρυνση υγρού ρύπου

Ο υγρός ρύπος μπορεί να περιέχει λίπος επιδερμίδας (σμήγμα), λιπαρά οξέα, ορυκτέλαια ή φυτικά λάδια, λιπαρές αλκοόλες και άλλα υγρά συστατικά της κοσμετολογίας. Ο ρύπος αρχικά βρίσκεται εξαπλωμένος σε ένα λεπτό υμένιο πάνω στο υπόστρωμα όπως φαίνεται στο σχήμα. Με την δράση του λουτρού ο ρύπος «συρρικνώνεται» σε σταγόνες που μετακινούνται και απομακρύνονται είτε με την πίεση της ροής του υγρού μέσα στο λουτρό, είτε με την μηχανική κίνηση.



Σχήμα 7. Γωνία επαφής στο σημείο Λουτρό – Ρύπος – Υπόστρωμα.

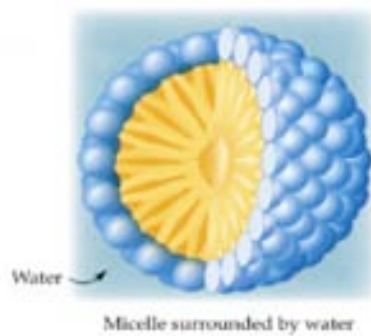
Η γωνία επαφής θ στο σημείο που ενώνεται ο ρύπος (P) με το υπόστρωμα (Σ), στο λουτρό (Λ) και μετριέται στον υγρό ρύπο δίνεται από την εξίσωση

$$\cos\theta = (\gamma_{\Sigma\Lambda} - \gamma_{\Sigma P}) / \gamma_{\Lambda P}$$

Η τασενεργή ουσία μπορεί να προσροφηθεί στην διεπιφάνεια υποστρώματος – λουτρού με τις υδρόφιλες ομάδες προς το λουτρό και να ελαττώσει το $\gamma_{\Sigma\Lambda}$ με ταυτόχρονη αύξηση της γωνίας θ και απομάκρυνση του υγρού ρύπου. Αν η τασενεργή ουσία προσροφηθεί στη διεπιφάνεια ρύπου – λουτρού, θα ελαττώσει το $\gamma_{\Lambda P}$, με αποτέλεσμα να εμποδίσει την απομάκρυνση του ρύπου από το υπόστρωμα με αυτόν τον μηχανισμό.

Διαλυτοποίηση.

Με τον όρο διαλυτοποίηση εννοούμε την αυθόρμητη διάλυση μια ουσίας (στερεής, υγρής ή αέριας) με την βοήθεια των μικυλλίων του τασενεργού σε ένα διαλύτη για τον σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερού διαλύματος. Η ιδιότητα αυτή των τασενεργών ουσιών είναι μεγάλης σημασίας γιατί κάνει δυνατή την διάλυση φυσιολογικά αδιάλυτων ουσιών σε διαλύτες (π.χ. αιθυλοβενζόλιο σε νερό).



Σχήμα 8. Μικκύλιο σε υδατικό διάλυμα.

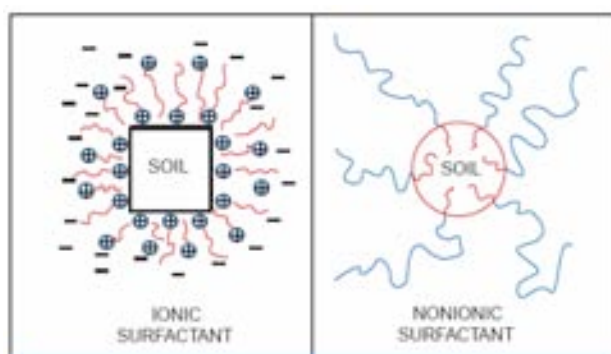
Έχει αποδειχθεί ότι για την απομάκρυνση αυτών των ρύπων απαιτούνται συγκεντρώσεις τασενεργού πολύ μεγαλύτερες από την CMC όπου όπως είναι γνωστό σχηματίζονται μικύλλια. Τα μικύλλια ευνοούν την διαλυτοποίηση του ρύπου, δηλαδή τον εγκλωβισμό των λιπαρών σταγονιδίων μέσα στο μικύλλιο. Μετά την απομάκρυνσή του ο ρύπος δεν μπορεί να επαναπροσροφηθεί στο υπόστρωμα (παραμένει μέσα στο μικύλλιο).

3.2.5 Παρεμπόδιση επαναφοράς ρύπου στο υπόστρωμα

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τους εξής μηχανισμούς:

Σχηματισμός ηλεκτρικών και στερεοχημικών φραγμάτων

Ο σχηματισμός φραγμάτων αποτελεί ίσως τον σπουδαιότερο μηχανισμό, που αναγκάζει τον ρύπο να αιωρείται στο λουτρό και τον εμ ποδίζει να επαναπροσροφηθεί στο υπόστρωμα. Η προσρόφηση ό μοια φορτισμένων τασενεργών (συνήθως ανιοντικών) ή ανόργανων ιόντων από το λουτρό πάνω στα αποκολλημένα σωματίδια του ρύπου αυξάνει τα ηλεκτρικά τους φορτία. Αυτό προκαλεί αμοιβαίες απωθήσεις στα σωματίδια και παρεμποδίζει τη συσσωμάτωσή τους.



Σχήμα 9. Σχηματισμός ηλεκτρικών και στερεοχημικών φραγμάτων.

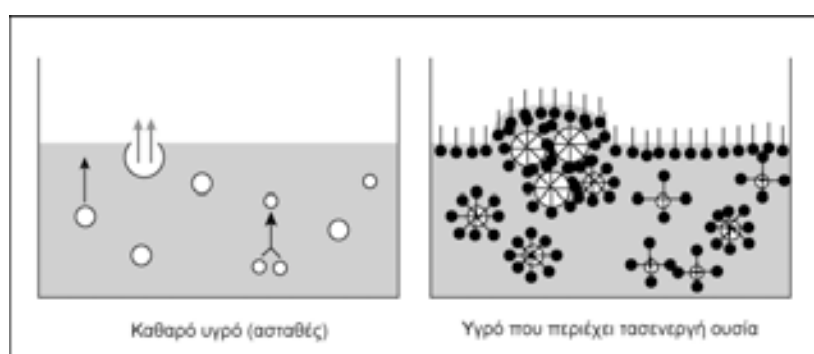
Η προσρόφηση μη ιοντικών τασενεργών (π.χ. πολυοξυαιθυλενικά) με τις ενυδατωμένες αλυσίδες τους προσανατολισμένες στο λουτρό, εμποδίζει επίσης τη συσσωμάτωση των στερεών σωματιδίων του ρύπου με την ελάττωση των έλξεων Van der Waals ανάμεσά τους. Το ίδιο αποτέλεσμα προκαλείται και από στερεοχημικά φράγματα γύρω από τα σωματίδια του ρύπου. Για την δημιουργία φραγμάτων, εκτός από το ίδιο το τασενεργό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάποια πρόσθετα στα απορρυπαντικά όπως π.χ. η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη ή η πολυβινυλοπυρρολιδίνη.

Γαλακτωματοποίηση

Στην περίπτωση αυτή πρωταρχική σημασία έχει η προσρόφηση του τασενεργού στη διεπιφάνεια λιπαρού ρύπου – λουτρού, ώστε να ελαττωθεί σημαντικά η διεπιφάνειακή τάση λιπαρού ρύπου – λουτρού και έτσι η γαλακτωματοποίηση να μπορέσει να συμβάλλει στη διασκόρπιση του λιπαρού ρύπου. Γενικά η γαλακτωματοποίηση σαν διαδικασία παρεμπόδισης της επαναφοράς του ρύπου στο υπόστρωμα έχει αξία μόνο όταν έχουν απομακρυνθεί και τα ελάχιστα σταγονίδια του λιπαρού ρύπου, γιατί όταν τα γαλακτωματοποιημένα σταγονίδια του λίπους προσκρούσουν στο υπόστρωμα σε σημείο όπου υπάρχει ελάχιστος έστω λιπαρός ρύπος έχουν την τάση να προσκολληθούν εν μέρει πάνω σ' αυτόν.

Σχηματισμός αφρού

Αφρός παράγεται όταν αέρας ή κάποιο άλλο αέριο εισέρχεται κάτω από την επιφάνεια ενός υγρού που εκτείνεται για να περιβάλλει το αέριο με ένα υμένιο από το ίδιο το υγρό. Για να δημιουργηθεί αφρός απαιτείται η παρουσία μιας ουσίας που να μπορεί να προσροφηθεί στην διεπιφάνεια Υγρού – Αέρα. Η τασενεργή αυτή ουσία προσροφάται σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας Υγρού – Αέρα σε μονομοριακά στρώματα και δημιουργεί έτσι τα διπλοτοιχώματα του υμενίου. Ανάλογα με την αντοχή ή την ελαστικότητα που παρουσιάζουν αυτά τα διπλοτοιχώματα ο αφρός λέγεται διαρκής ή σταθερός, όταν διατηρείται αρκετές ώρες ή ημέρες και ασταθής ή παροδικός όταν καταστρέφεται σε λίγα λεπτά. Τελικώς οι αφροί καταστρέφονται πάντα γιατί δεν είναι θερμοδυναμικά σταθεροί. Η αφριστική ικανότητα των τασενεργών εξαρτάται από την σύνταξη τους, από τον ιοντικό ή όχι χαρακτήρα τους, από την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, από την θερμοκρασία κ.λ.π. Γενικά, το ύψος του αφρού αυξάνει με την **αύξηση της συγκέντρωσης** του τασενεργού μέχρι και γύρω στην περιοχή της CMC (κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλλίων). Όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της CMC ενός τασενεργού τόσο περισσότερη ικανότητα για αφρισμό έχει. Έτσι η αύξηση της υδρόφοβης ουράς που έχει ως συνέπεια την ελάττωση της CMC αυξάνει την αφριστική του ικανότητα. Ακόμη η **ελάττωση της επιφανειακής τάσης** παίζει θετικό ρόλο στην παραγωγή αφρού.



Σχήμα 10. Ο ρόλος του τασενεργού στον σχηματισμός αφρού.

Ο αφρός παίζει μικρό ρόλο, σε διαδικασίες απορρύπανσης εκτός πλυντηρίου κυρίως στο στάδιο της αιώρησης του ρύπου στο λουτρό. Ο στερεός ή λιπαρός ρύπος που έχει ήδη διαβρεχτεί και απομακρυνθεί από το υπόστρωμα εισχωρεί στις φυσαλίδες αφρού (στα διπλοτοιχώματα του υμ ενίου) και μεταφέρεται στην επιφάνεια του λουτρού.

3.2.6 Τασενεργές ουσίες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι ουσίες βιολογικής προέλευσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους για σκοπούς πέρα των μέσων της διατροφής και των ζωικών τροφών. Αυτές λαμβάνονται από φυτικές, ζωικές ουσίες ή και με τη βοήθεια διαφόρων μικροοργανισμών.

Παραδείγματα ανανεώσιμων πρώτων υλών, που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι: άμυλο, σάκχαρα, έλαια, λίπη.

Ανάλογα με τη χημική δομή των ουσιών αυτών προκύπτει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών τους όπως στην πράσινη απορρύπανση, στα νέα - πράσινα απορρυπαντικά .

Σκοπός της πράσινης χημείας είναι, να χρησιμοποιούνται τέτοιες ποσότητες ανανεώσιμων πρώτων υλών, ώστε να μην δημιουργούνται προβλήματα στη βίωση.

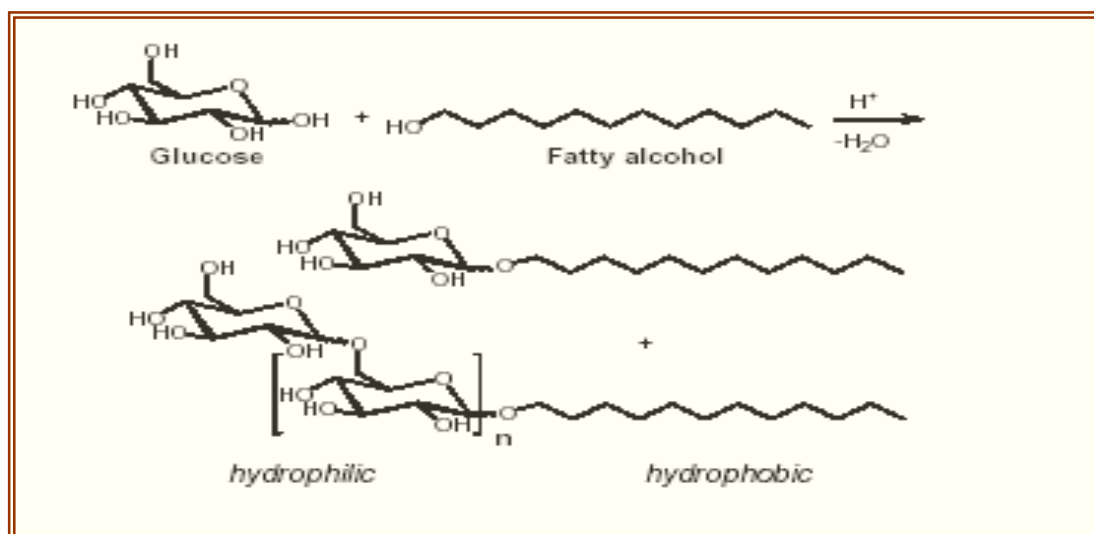
Οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες έχουν το μεγάλο **πλεονέκτημα** έναντι των ορυκτών πρώτων υλών, ότι για την ανάπτυξή τους απαιτείται μόνο ηλιακή ενέργεια και κατά την βιοαποικοδόμησή τους ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο δεσμεύεται από τα φυτά για να αναπτυχθούν.

Για τη χημεία είναι χρήσιμο επιπλέον και η απόδοση της σύνθεσής τους, επειδή η βασική μοριακή δομή τους υπάρχει ήδη.

Τα προϊόντα που παρασκευάζονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι όχι μόνο βιοαποικοδομήσιμα αλλά και φιλικά προς τους καταναλωτές- χρήστες.

Οι αλκυλοπολυγλυκοζίτες αποτελούν ένα σημαντικό παράδειγμα αυτών, είναι μη ιοντικά τασενεργά, δεν υδρολύονται στο βασικό περιβάλλον και δεν επηρεάζονται από τη σκληρότητα του νερού . Η απορρυπαντική δράση τους

είναι πολύ υψηλή. Χρησιμοποιείται και σαν συνεργητικό στα πετροχημικά τασενεργά και τα καλυντικά.



Σχήμα 11. Σύνθεση του αλκυλοπολυγλυκοζίτη

Η σύνθεσή τους ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο. Για το υδρόφοβο τμήμα χρησιμοποιούνται φυτικές αλκοόλες (C_{12} , C_{14}) τα οποία λαμβάνονται από φυτικά λαια καρύδας και φοινικόσπορων (λαυρικό). Το υδρόφιλο τμήμα το μόριο γλυκόζης (δεκτρόζη) λαμβάνεται από άμυλο καλαμποκιού.



3.2.7 Βιοτασενεργές ενώσεις

Ο όρος βιοτασενεργά χρησιμοποιείται και αναφέρεται σε κάθε χρήσιμη και απομονώσιμη ουσία, η οποία προέρχεται από μικροοργανισμούς και έχει επιφανειοδραστικότητα. Συντίθενται από φυσικές πρώτες ύλες όπως λίπη και σάκχαρα με τη βοήθεια διαφόρων στελεχών μικροοργανισμών.

Τα βιοτασενεργά είναι, όπως και τα συνθετικά τασενεργά, αμφιφιλικά μόρια και αποτελούνται από υδρόφοβα τμήματα, μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα, υδροξυοξέα κ.α., και τα υδρόφιλα τμήματα που μπορεί να είναι υδατάνθρακας, αμινοξύ, πεπτίδιο, καρβονυλικό οξύ, φωσφορικός εστέρας ή αλκοόλη.

Πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά τασενεργά:

- Αποτελούν φυσικές πρώτες ύλες
- Έχουν ευκολη σύνθεση
- Εμφανίζουν επιφανειοδραστικότητα
- Έχουν αποτελεσματική δράση σε υψηλές θερμοκρασίες
- Απαιτείται μειωμένη συγκέντρωση τασενεργού, όταν χρησιμοποιούνται σαν αποσκληρυντικά
- Απαιτούν χαμηλή συγκέντρωση σχηματισμού μικυλλίου
- Έχουν πολύ χαμηλή επιρροή από το pH
- Έχουν πολύ χαμηλή τοξικότητα
- Εμφανίζουν πολύ χαμηλή επίδραση στο περιβάλλον
- Βιοαποικοδομούνται εύκολα και γρήγορα

Η χρήση των βιοτασενεργών για την αποικοδόμηση των πετρελαιοειδών στο έδαφος και τα ύδατα περιβάλλοντος παρουσίασε μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Υδρόφοβοι μολυντές όπως υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο πετρέλαιο προκαλούν προβλήματα μόλυνσης του περιβάλλοντος (του νερού και του εδάφους). Για την αποικοδόμηση αυτών από τα μικροβιακά κύτταρα πρέπει πρώτα να διαλυτοποιηθούν. Τα τασενεργά αυξάνουν την περιοχή επιφάνειας των υδρόφοβων ουσιών με το έδαφος και τα ύδατα περιβάλλοντος, και έτσι αυξάνεται η διαλυτότητά τους στο νερό. Τα τασενεργά επομένως αυξάνουν την μικροβιακή αποικοδόμηση των μολυντών. Η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων έχει αποκτήσει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.

Παρασκευή βιοτασενεργών

Για την παραγωγή των βιοτασενεργών χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί, οι οποίοι συνθέτουν με βιοχημικό τρόπο τα βιοτασενεργά, στα κύτταρά τους, ή στις εκκρίσεις. Προϋπόθεση αποτελεί η καλλιέργεια του μικροοργανισμού, δηλαδή η ανάπτυξή του σε καθορισμένες συνθήκες.

Ο τύπος και το ποσό του τασενεργού που παράγεται εξαρτάται από τον μικροοργανισμό, την πηγή άνθρακα και αζώτου, τη θερμοκρασία και τον αερισμό. Όταν η πηγή του άνθρακα δεν διαλύεται στο νερό, όπως οι υδρογονάνθρακες, τότε διαχέονται στο κύτταρο των μικροοργανισμών και βιοσυντίθενται τα βιοτασενεργά. Κάποιες ζύμες και βακτήρια εκκρίνουν ιοντικά τασενεργά, τα οποία γαλακτωματοποιούν το υπόστρωμα υδρογονάνθρακα στο μέσο ανάπτυξης.

Για να αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί χρειάζονται θρεπτικά υλικά, συστατικά αυτών, ανάλογα με το είδος του κάθε μικροοργανισμού, αποτελούν:

- **Οι πηγές άνθρακα** όπως πρωτεΐνες, σάκχαρα, οργανικά οξέα, ανθρακούχα άλατα και
- **Οι πηγές αζώτου** όπως αμινοξέα, πρωτεΐνες, ανόργανα αζωτούχα άλατα πηγή αλάτων και νερό.

Τα εργοστάσια παραγωγής ελαιόλαδου αποβάλλουν έναν κύριο ρύπο για τις μεσογειακές χώρες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των ραμνολιπιδίων από το είδος (ψευδομονάς, *Pseudomonas*).

Τα στάδια παρασκευής είναι συνήθως :

- επιλογή υποστρώματος,
- προσθήκη θρεπτικών ουσιών,
- ρύθμιση του pH,
- αποστείρωση

- προσθήκη της δεύτερης πηγής και του κατάλληλου στελέχους του μικροοργανισμού
- επώαση σε θερμότητα 25-37°C όπου τα κύτταρα του μικροοργανισμού διαιρούνται κάθε 20 λεπτά μέχρι να εξαντληθεί το θρεπτικό υλικό.

Η παραλαβή του τασενεργού απαιτεί:

- Φυγοκέντρωση ή καταβύθιση όπου το τασενεργό βρίσκεται στο υδατικό καθώς και υδατοδιαλυτά συστατικά π.χ. ανόργανα άλατα, ενώ στο στερεό είναι τα ανόργανα άλατα και η βιομάζα
- Παραλαβή του τασενεργού με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη
- Εξάτμιση του διαλύτη, καθαρισμός του τασενεργού, χαρακτηρισμός, μέτρηση επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων (cmc, γ_{cmc} , κ.α).

Μεγάλος αριθμός βιοτασενεργών που παράγονται από μικροοργανισμούς έχει ταυτοποιηθεί και έχουν καταγραφεί οι ιδιότητες, η παραγωγή τους και ο ρόλος τους στην αποικοδόμηση των αποβλήτων.

Τα βιοτασενεργά που έχουν χαρακτηριστεί είναι μη ιοντικά και ανιοντικά.

Τα βιοτασενεργά ταξινομούνται ανάλογα με τη βιοχημική τους δομή στις παρακάτω κατηγορίες:

- Γλυκολιπίδια
- Φωσφολιπίδια και λιπαρά οξέα
- Λιποπρωτεΐνες και λιποαμινοξέα
- Πολυμερή βιοτασενεργά

Τα γλυκολιπίδια αποτελούνται από σάκχαρα (μονο-, δι-, και τρι-σακχαρίτες) ενωμένα με μακριές αλειφατικές αλυσίδες αλειφατικών ή υδροξυ-αλειφατικών οξέων. Τα γλυκολιπίδια είναι η κατηγορία των βιοτασενεργών που έχουν

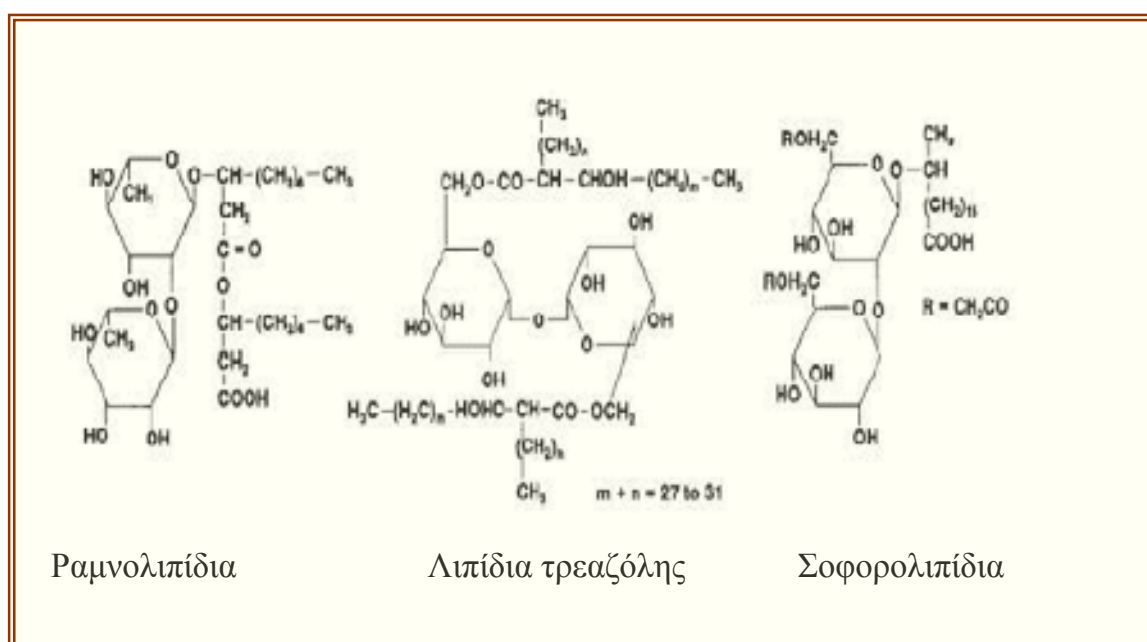
απομονωθεί και μελετηθεί περισσότερο. Οι σημ αντικότερες κατηγορίες των γλυκολιπιδίων είναι:

- τα ραμνολιπίδια
- τα λιπίδια τρεαζόλης
- τα σοφορολιπίδια.

Τα ραμνολιπίδια περιέχουν ένα ή δυο μόρια ραμνόζης (μεθυλο-πεντόζης) και είναι συνδεδεμένα με ένα ή δυο μόρια του β-υδροξυ-δεκανοϊκού οξέος.

Προέρχονται κυρίως από τα είδη του *Pseudomonas* και παράγουν μεγάλες ποσότητες γλυκολιπιδίων. Έχει απομονωθεί ένα βιοτασενεργό με δυο μόρια ραμνόζης και δυο μόρια υδροξυδεκανοϊκού οξέος, από το είδος *Pseudomonas aeruginosa*. Ο δισακχαρίτης της ραμνόζης συνδέεται με γλυκοζιτικό δεσμό με το ένα οξύ (-OH) και το δεύτερο οξύ (-OH) συνδέεται με εστερικό δεσμό.

Το άλλο καρβοξυλικό οξύ είναι ελεύθερο γι' αυτό και τα ραμνολιπίδια είναι ανιοντικά σε pH πάνω από 4. Έχει βρεθεί και ένα δεύτερο είδος ραμνολιπιδίου, το οποίο φέρει ένα μόριο ραμνόζης. Τα καθαρά ραμνολιπίδια μειώνουν καταπληκτικά την επιφανειακή τάση και την διεπιφανειακή τάση. Έχουν πολύ μικρή συγκέντρωση μικυλλίων.



Στην εταιρεία Jeneil απονεμήθη το 2004 το μικρό επιχειρηματικό βραβείο της πράσινης χημείας για την φυσική, χαμηλής τοξικότητας, εναλλακτική σύνθεση τασενεργών, τα ραμνολιπίδια βιοτασενεργά.

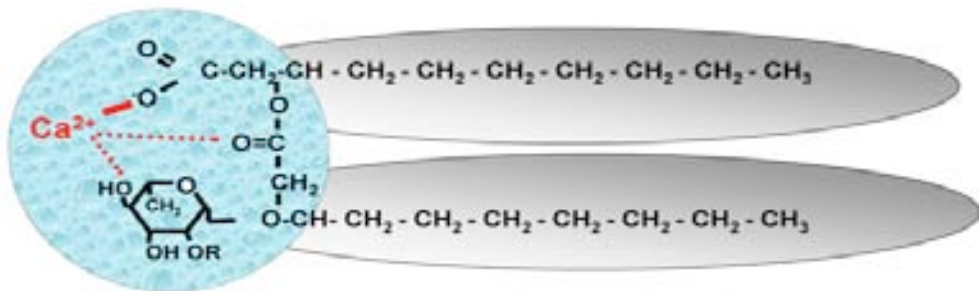
Τα βιοτασενεργά ραμνολιπίδια είναι φυσικής προέλευσης, χαμηλής τοξικότητας εναλλακτικά στα συνθετικά τασενεργά. Τα βιοτασενεργά ραμνολιπίδια αποτελούν αντικείμενο μιας αξιολογής έρευνας, όπου πρώτα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο σε μικρή κλίμακα.



Η εταιρεία Jeneil βιοτασενεργών σε συνεργασία με την εταιρεία βιοτεχνολογίας Jeneil εφάρμοσε την τεχνολογία ραμνολιπιδίων για εμπορικούς λόγους. Ανάπτυξε μια ποικιλία μικροοργανισμών, η οποία να έχει μεγάλη απόδοση, αλλά ο εξοπλισμός και η διαδικασία παρασκευής να είναι χαμηλού κόστους για τα προϊόντα του εμπορίου. Οι εγκαταστάσεις βρίσκονται στο Saukville, Winston.

Τα ραμνολιπίδια είναι φυσικά εξωκυτταρικά γλυκολιπίδια, τα οποία βρίσκονται στο έδαφος και φυτά. Η εταιρεία Jeneil τα παρασκεύασε σε ελεγχόμενη αεροβική ζύμωση με τη βοήθεια μικροοργανισμών (*pseudomonas aeruginosa*).

The bacterium *Pseudomonas aeruginosa* produces a nontoxic, degradable biosurfactant (detergent) called rhamnolipid



Courtesy Raina M. Maier

Τα τασενεργά αυτά έχουν απομ ονωθεί και παραλαμ βάνονται μετά από αποστείρωση, φυγοκέντριση και καθαρισμό σε διάφορα στάδια..

Τα βιοτασενεργά ραμ νολιπίδια είναι πολύ χαμηλής τοξικότητας, φιλικά προς το περιβάλλον και εναλλακτικά για τα συμβατά τασενεργά, που παράγονται από το πετρέλαιο.

Η εταιρεία παρήγαγε προϊόντα από τα ραμνολιπίδια, τα οποία διατέθηκαν για πρώτη φορά στο εμπόριο με μεγάλη οικονομική επιτυχία.

Τα προϊόντα αυτά παρουσιάζουν επιφανειοδραστικότητα, χαμηλή τοξικότητα, βιοαποικοδομούνται εύκολα. **Ο κύκλος της ζωής τους είναι πράσινος.**

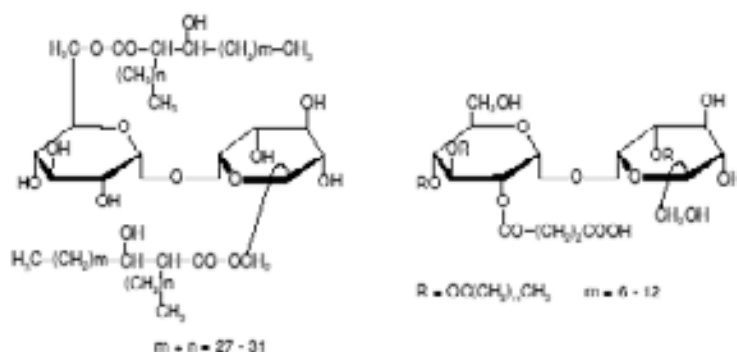
Για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται:

- Αβλαβείς και ανανεώσιμες πρώτες ύλες σε σύγκριση με εκείνες που χρησιμοποιούνται για τα συνθετικά προϊόντα από το πετρέλαιο.
- Απαιτείται λιγότερη ενέργεια
- Αποτελούν διαδικασίες απλές και χαμηλού κόστους
- Δεν γίνεται χρήση και διάθεση επικίνδυνων ουσιών
- Η καταπληκτική τους ποιότητα τα καθιστά κατάλληλα για πολλές εφαρμογές

- Στα απορρυπαντικά αποτελούν την κύρια δραστική ουσία αλλά δρουν καταπληκτικά και σαν συνεργητικά πρόσθετα.
- Σε πολλές εφαρμογές μπορούν να αντικαταστήσουν τα λιγότερο φιλικά προς το περιβάλλον παράγωγα πετρελαίου.
- Σε διαλύματα καθαρισμού των φακών επαφής
- Στη γεωργία στα μυκητοκτόνα. Τα βιοτασενεργά αυτά είναι άκρως αποτελεσματικά στην αποτροπή επιβλαβών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, παράδειγμα στην αποικοδόμηση υδρογονανθράκων (πετρελαιοειδών), αφαίρεση βαρέων μετάλλων από το έδαφος και τον καθαρισμό βυτιοφόρων αργού πετρελαίου.

Τα λιπίδια της τρεαζόλης, ο δισακχαρίτης ενώνεται στο C6' με το C'6 των μυκολικών οξέων. Τα μυκολικά οξέα είναι β-υδροξυ λιπαρά οξέα με μια μακριά αλυσίδα σε α-θέση. Με τη βοήθεια των μικροοργανισμών *Rhodopolis erythropolis* η τρεαζόλη μπορεί να εστεροποιηθεί με μυκολικά οξέα σε διεστέρα της τρεαζόλης. μη ιοντικό.

Μικροοργανισμοί του είδους *Rhodococcus* ανήκουν στην αυτόχθονη χλωρίδα και παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα μεταβολισμού ασυνήθιστων οργανικών ενώσεων, όπως αλκάνια με μακριές ευθείες αλυσίδες. Σχηματίζουν τα βιοτασενεργά γλυκολιπίδια, (παρακάτω σχήμα) σ' αυτές τις συνθήκες, μη ελεγχόμενες, τους μη ιοντικούς κορυνομυκολικούς τετραεστέρες της τρεαζόλης.



μη ιονική κορυνομυκολική τρεαζόλη

ανιοντικός τετραεστέρας

Τα σοφορολιπίδια είναι βιοτασενεργά που περιέχουν το δισακχαρίτη σοφορόζη ενωμένο με υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα με μακριές αλυσίδες.

Παράγονται με τη βοήθεια μικροοργανισμών όπως *candida bombicola* κ.ά.

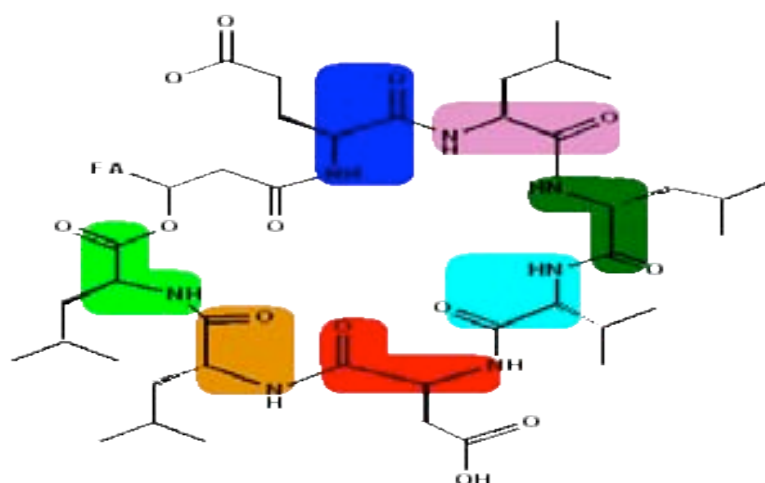
Πρόσφατα παρασκευάστηκαν και από ζύμες. Μειώνουν καταπληκτικά την διεπαπιφανειακή τάση. Τα σοφορολιπίδια τύπου, με δεύτερη πηγή άνθρακα - ελαιόλαδο, σογιέλαιο είχαν ικανοποιητικές αποδόσεις. Με αλκοξείδια του νατρίου δίνουν εστέρες των σοφορολιπιδίων που έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κρίσιμης συγκέντρωσης των μικυλλίων.

Φωσφολιπίδια και λιπαρά οξέα συντίθενται από βακτήρια και ζύμες, όταν τα λιπαρά οξέα συντίθενται βιοχημικά από διάφορους μικροοργανισμούς. Λιπαρά οξέα που αναπτύσσονται σε αλκάνια παρουσιάζουν τασεν εργή δράση. Πρόκειται για κορεσμένα λιπαρά οξέα με υδροξυλικές και αλκαλικές διακλαδώσεις. Τα φωσφολιπίδια, α γλυκολιπίδια και η χοληστερόλη αποτελούν τα τρία είδη των βιολογικών μεμβρανών. Το σχήμα τους δεν ευνοεί τον σχηματισμό μικυλλίων.

Τα λιποπεπτίδια και λιποαμινοξέα

Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται στα αντιβιοτικά. Έχουν εξαιρετική επιφανειοδραστικότητα. Το πιο γνωστό είναι η **σουρφακτίνη** και συντίθεται

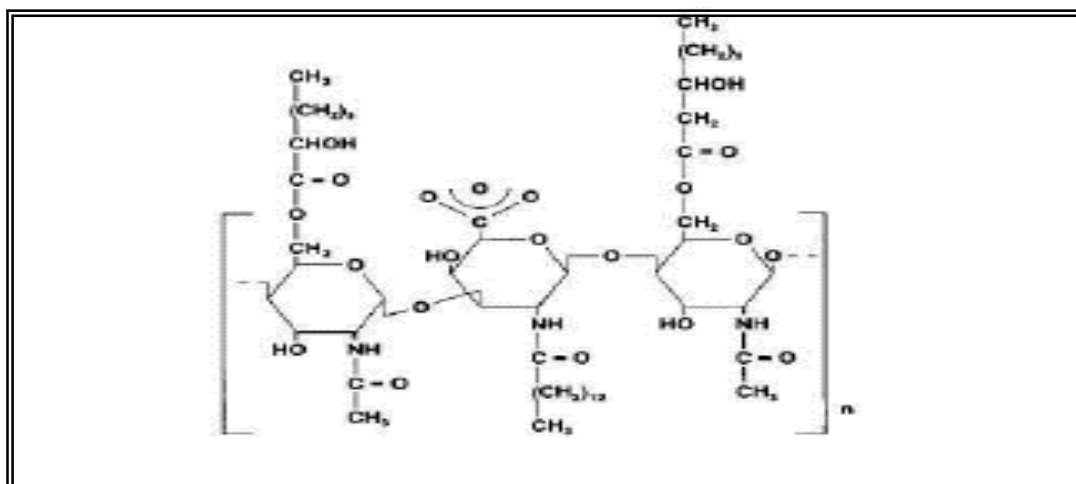
από τα βακτήρια *Bacillus subtilis*. Η σουρφακτίνη είναι ένα κυκλικό πεπτίδιο με 7 αμινοξέα, τα οποία ενώνονται με υδροξυλιπαρά οξέα. Έχει καταπληκτικές επιφανειοδραστικές και αφριστικές ιδιότητες. Σχηματίζει μικύλλια και η παρουσία ιόντων σιδήρου επηρεάζει θετικά την σύνθεσή τους.



Surfactin

Πολυμερή βιοτασενεργά

Στα υψηλού μοριακού βάρους βιοτασενεργά, οι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιποπολυσακχαρίτες, λιποπρωτεΐνες. Χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως **το υψηλό ιξώδες, αντοχή στον εφελκυσμό και αντίσταση**. Το πιο γνωστό είναι το **Emulsan** είναι πολυαντιοκός ετεροπολυσακχαρίτης. Δεν μειώνει πολύ την επιφανειακή τάση, αλλά είναι πολύ καλός γαλακτωματοποιητής. Σταθεροποιεί τα γαλακτώματα για αρκετό χρονικό διάστημα.



Σχήμα 12. Δομή του Emulsan

Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται μερικά γνωστά βιοτασενεργά, ο μικροοργανισμός, η επιφανειακή τάση, η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων και η διεπιφανειακή τάση τους.

3.3 Πρόσθετα απορρυπαντικών

Τα πρόσθετα ή βοηθητικά ή συνεργητικά ή γεμίσματα. Αυτά προστίθενται για να βελτιώσουν τις απορρυπαντικές ικανότητες των τασενεργών ουσιών με συνεργητική δράση, ή για να αυξήσουν το βάρος του τελικού προϊόντος ή να προσδώσουν κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό στο εμπορικό σκεύασμα όπως άρωμα, χρώμα κ.λ.π.

3.3.1 Αποσκληρυντικά

Αυτά αποτελούν μέχρι και 40% του βάρους του απορρυπαντικού σκευάσματος, δρουν ως αποσκληρυντές του νερού, καθιστώντας έτσι δυνατή τη δράση των τασενεργών. Δρουν συνεργητικά με τις τασενεργές ενώσεις και βελτιώνουν πολύ την απορρύπανση. Ρυθμίζουν το pH.

Ως τα πιο αντιπροσωπευτικά αποσκληρυντικά, θεωρούνται:

Φωσφορικά ιόντα

Αιθύλενοδιάμινο τετραοξικό οξύ (EDTA)

Αιθύλενοδιάμινο διηλεκτρικό οξύ (EDDS)

Ζεόλιθοι

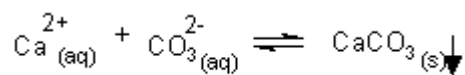
Πολυασπαρτικό οξύ

Κιτρικό νάτριο

Άλας του ίμινοδιηλεκτρικού οξέως (IDS)

3.3.1.1 Αποσκλήρυνση του νερού

Ως σκληρότητα του νερού χαρακτηρίζεται η παρουσία ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου στο νερό. Ο βαθμός σκληρότητας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των προαναφερθέντων ιόντων. Ο προσδιορισμός της σκληρότητας, των αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου στο νερό, είναι γνωστός ως σκληρομετρία. Σήμερα η σκληρομετρία γίνεται συμπλοκομετρικά με διάλυμα EDTA, γνωστής συγκέντρωσης. Το EDTA, δηλαδή το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} . Η σκληρότητα των νερών στην Ελλάδα εκφράζεται σε γαλλικούς βαθμούς. Ένας γαλλικός βαθμός είναι ίσος με ποσότητα ενός mg CaCO_3 σε 100 ml νερού. Η σκληρότητα του νερού της Θεσσαλονίκης είναι γύρω στους 26 βαθμούς. Το επιτρεπτό όριο σκληρότητας: 60-150 Το σκληρό νερό παρεμποδίζει την απορρυπαντική δράση των τασενεργών, διότι όταν διαλυθούν σε σκληρό νερό, μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου και καθιζάνουν.

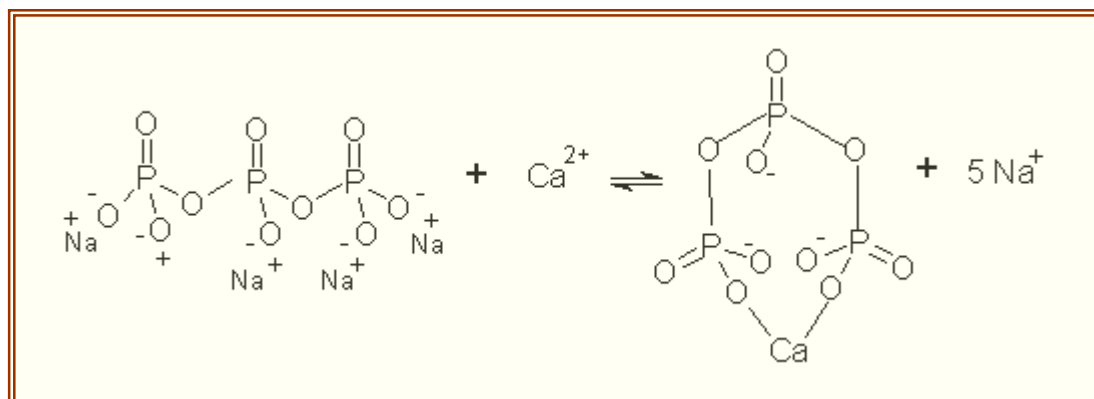


Επομένως για να δράσουν τα απορρυπαντικά σε σκληρό νερό, πρέπει να γίνει αποσκλήρυνση του νερού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της καθίζησης και της ιονταλλαγής.

Στα νέα απορρυπαντικά οι αποσκληρυντές του νερού αποτελούν τα κύρια συστατικά, τα ονομαζόμενα Builder, και έτσι δεν υφίσταται το πρόβλημα σχηματισμού αδιάλυτων αλάτων και κατ' επέκταση η μείωση δράσης των τασενεργών.

3.3.1.2 Φωσφορικά ιόντα

Τα φωσφορικά αποτελούνται από αλυσιδωτά πολυφωσφορικά, με μια αλυσίδα μεγέθους από 2-25 μέλη. Σε αντίθεση με τα μονοφωσφορικά, είναι σε θέση να σχηματίζουν σύμπλοκα (μεταλλο-ίον).



Κυρίως χρησιμοποιείται το τριφωσφορικό πεντανάτριο, το οποίο δεσμεύοντας τα κατιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου του νερού, σχηματίζει υδατοδιαλυτά χηλικά σύμπλοκα και δρα έτσι ως αποσκληρυντικό (του νερού).

Εκτός αυτού, το τριφωσφορικό πεντανάτριο προσροφάται τόσο στις πολικές ίνες, όσο και στους πολικούς ρύπους. Κατ' αυτόν τον τρόπο ενισχύονται οι

απωστικές δυνάμεις μεταξύ ρύπων και ινών, και έτσι διευκολύνεται επιπλέον η απορρύπανση.

Η εκτεταμένη όμως χρήση των φωσφορικών αλάτων δημιούργησε προβλήματα στα επιφανειακά ύδατα, επειδή ενισχύουν τον **ευτροφισμό**.

Ευτροφισμός είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο στο υδάτινο οικοσύστημα αυξάνεται υπερβολικά το φυτοπλαγκτόν (φύκια, άλγη) σε βάρος του ζωοπλαγκτόν (ψάρια, μαλάκια). Τα φύκια χρησιμοποιούν τα φωσφορικά άλατα ως τροφή και αναπτύσσονται υπερβολικά καταναλώνοντας όλο το οξυγόνο που είναι διαλυμένο στο νερό. Επιπλέον όταν τα φύκια νεκρώνονται, πέφτουν στο βυθό, όπου γίνεται η αποσύνθεσή τους από τα βακτήρια καταναλώνοντας επίσης οξυγόνο. Έτσι η ποσότητα οξυγόνου, που είναι διαλυμένη στο νερό, γίνεται ολοένα μικρότερη, με αποτέλεσμα τα ψάρια να πεθαίνουν από ασφυξία.

Αυτό οδήγησε τη βιομηχανία στη μείωση χρήσης των φωσφορικών αλάτων στα απορρυπαντικά ρούχων, όμως συνεχίζεται η χρήση στα καθαριστικά χώρου και απορρυπαντικά πιάτων. Για την αποσκλήρυνση του νερού χρησιμοποιούνται υποκατάστατα των φωσφορικών, αυτά πρέπει να πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να είναι αποσκληρυντές του νερού
- Να μην είναι τοξικοί
- Να είναι βιοαποικοδομήσιμοι
- Και να μην οδηγούν στον ευτροφισμό

3.3.1.3 Κιτρικό νάτριο

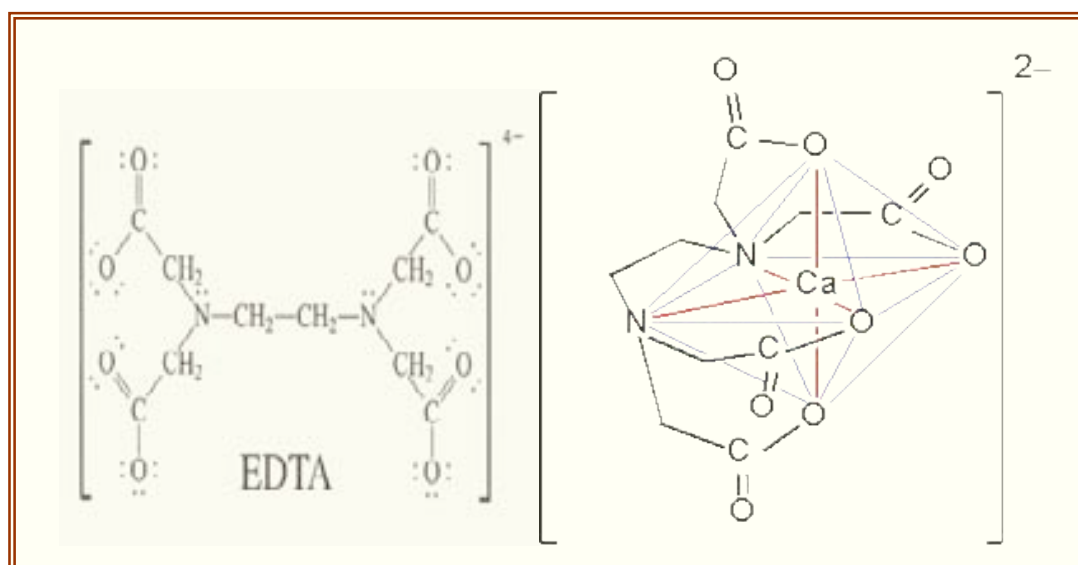
Το κιτρικό νάτριο είναι το άλας του κιτρικού οξέος. Δεσμεύει τα κατιόντα του ασβεστίου και δρώντας ως αποσκληρυντικό διευκολύνει την απορρύπανση. Είναι μη τοξικό, φυσικό προϊόν, βιοαποικοδομείται πολύ καλά και γρήγορα. Από οικολογικής άποψης αποτελεί μια καλή πρόταση. Αλλά η δεσμευτική του ικανότητα των ιόντων του ασβεστίου και μαγνησίου δεν είναι πολύ ικανοποιητική.



Σχήμα 13. Κιτρικό οξύ και κιτρικό νάτριο

3.3.1.4 Αιθυλενοδιαμινοτετραξικό οξύ (EDTA)

Το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ έχει την ιδιότητα όπως προαναφέρθηκε να σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα, όπως με ιόντα του Ca^{2+} . Είναι επομένως οργανικό αποσκληρυντικό και χρησιμοποιείται κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα πολυφωσφορικά άλατα διασπώνται. Όμως δεν είναι αποικοδομίσιμο και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να σχηματίσει με βαριά μέταλλα σύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια επιβαρύνουν τα επιφανειακά ύδατα. Στο ακόλουθο σχήμα: EDTA- Ca^{2+} -σύμπλοκο)



3.3.1.5 Ζεόλιθοι

Την πρωτεύουσα θέση ως αποσκληρυντικό του νερού κατέχει ο ζεόλιθος Α. Είναι μια μη υδατοδιαλυτή πορώδη, κρυσταλλική αργυλοπυριτική ένωση νατρίου με ιονταλλακτικές ιδιότητες.



Σχήμα 14. Δομή του ζεολίθου $\text{Na}_{12}[(\text{Al})_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$

Η δομή του συνίσταται από ένα τρισδιάστατο πλέγμα έχει ανοιχτές δομές και περιέχουν κοιλότητες γεμάτες με μόρια νερού, που μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους σε μια δυο ή τρεις διευθύνσεις. Μέσα σ' αυτού του είδους υλικού περιέχονται τα μεταλλικά ιόντα. Το μέγεθος των πόρων του ζεολίθου Α είναι 0,41nm, και έτσι είναι κατάλληλοι, να ανταλλάσσει ιόντα. Σ' αυτούς οφείλεται

το μικρό ειδικό βάρος των ζεόλιθων. Έχουν προσροφητικές ικανότητες και μπορούν να χάνουν και να επανακτούν το νερό τους, να ανταλλάσσουν ιόντα χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους.

Ο ζεόλιθος ανταλλάσσει τα ιόντα του νατρίου, που φέρει, με ισοδύναμη ποσότητα ασβεστίου και μαγνησίου του νερού, τα οποία προκαλούν τη σκληρότητα του νερού:



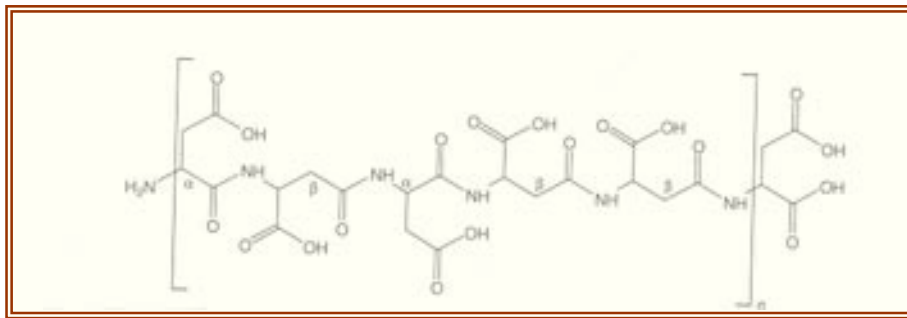
Τα μεμονωμένα κελιά ενώνονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου και σχηματίζουν ένα ενιαίο πλέγμα.

Ο ζεόλιθος έχει αντικαταστήσει τα φωσφορικά σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό πρόσθετο στα απορρυπαντικά σκόνης ρούχων, κυρίως στη δυτική Ευρώπη και την Αμερική, διότι είναι μη τοξικός και ουδέτερος προς το περιβάλλον. Η παγκόσμια χρήση του ζεόλιθου το 1999 ανερχόταν σε 850.000 τόνους. Το 70% αυτού αντιπροσώπευε τη χρήση του στα απορρυπαντικά. Άλλες εφαρμογές του χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως στον κατασκευαστικό κλάδο, στη χημική βιομηχανία, γεωργία, κτηνοτροφία. Ο ζεόλιθος υπάρχει στη φύση, αλλά μπορεί να παρασκευαστεί και συνθετικά.

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη διαδικασία σύνθεσης του τεχνητού ζεόλιθου. Όπου το μέγεθος των πόρων μπορεί να καθορισθεί με ακρίβεια, για την ανάλογη χρήση.

3.3.1.6 Πολυασπαρτικό οξύ

Η εταιρεία BAYER AG επεξεργάστηκε την σύνθεση και παραγωγή προϊόντων του βιολογικού και αποικοδομίσιμου πολυασπαρτικού οξέος. Παρασκευάζεται από τον ανυδρίτη του μηλεϊνικού οξέος.



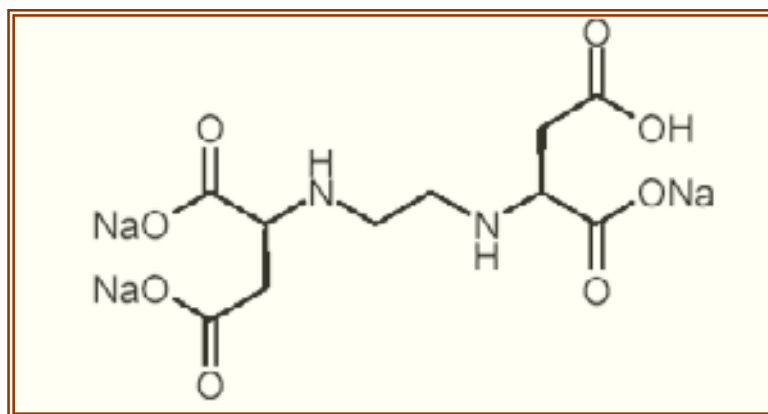
Σχήμα 15. Πολυασπαρτικό οξύ

Η χρήση του σαν συνεργητικό βρίσκεται στο επίκεντρο. Ενεργεί αποδοτικά υποστηρίζοντας την απορρόπηση και σαν αποσκληρυντικό, συνδέοντας τα ιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου. Τα αποτελέσματα ερευνών για την ικανότητα ως αποσκληρυντικό είναι καταπληκτικά. Επειδή στην Ευρώπη χρησιμοποιούνται πάνω από δύο εκατομμύρια τόνοι απορρυπαντικού ετησίως που μετά τη χρήση τους διατίθενται στο περιβάλλον, η χρήση βιολογικών και καλά αποικοδομήσιμων προϊόντων για την προστασία του περιβάλλοντος είναι το ζητούμενο.

3.3.1.7 Αιθυλενοδιαμινοδιηλεκτρικό οξύ (EDDS)

Βραβείο Πράσινης Χημικής Τεχνολογίας της Μ. Βρετανίας στην εταιρεία Octel performance Company το 2003.

Το EDDS είναι ένα φυσικό χηλικό και είναι το ισομερές του EDTA, με δυο χειρόμορφα κέντρα, στα οποία οφείλεται η βιοδιάσπαση, μπορεί να υπάρξει σε 4 ισομερή. Από τα οποία μόνο ένα είναι βιοαποικοδομήσιμο το στερεοϊσομερές S,S στο οποίο βασίζεται το φυσικό αμινοξύ L-ασπαρτικό οξύ.



Σχήμα 16. Αιθυλενοδιαμινοδιηλεκτρικό οξύ

Η εταιρεία Ocel το 1996 με το όνομα octaquest E30 παρασκεύασε το τρινάτριο άλας του EDDS. Το προϊόν αυτό χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς. Αντικαθιστά τα φωσφορικά και το EDTA στα απορρυπαντικά πλυντηρίου, γιατί σαν χηλικό δεσμεύει τα κατιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου και συμβάλλει στην αποσκλήρυνση του νερού. Από το 1996 μέχρι το 2002 παράχθηκαν πάνω από 10000 τόνοι, ενώ η χρήση των φωσφορικών μειώνεται. Χρησιμοποιείται επιπλέον και στα σκληρά απορρυπαντικά εργοστασίων, στα είδη προσωπικής φροντίδας, σε φωτογραφικούς εμφανιστές.

Είναι μη τοξική ουσία και ταξινομήθηκε ως μη επικίνδυνη ουσία για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου.

Βιοαποικοδομείται πλήρως.

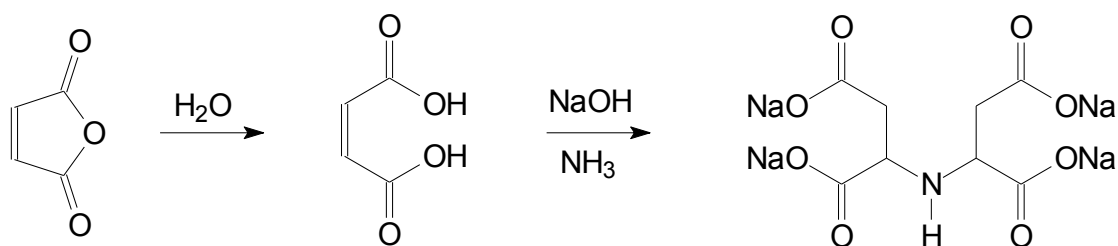
3.3.1.8 Το μετά νατρίου άλας του ιμινοδιηλεκτρικού οξέως (iminidissuccinate Na-salt, IDS Na-salt) (Baypure)

Βραβείο Πράσινης Χημείας της EPA το 2001.

IDS είναι τα αρχικά της λέξης IminoDiSuccinate, δηλαδή άλας του ιμινοδιηλεκτρικού οξέως, και η εμπορική του ονομασία είναι IDS Na-salt επειδή ουσιαστικά πρόκειται για το άλας του οξέως με νάτριο. Το IDS

χρησιμοποιείται για αποσκλήρυνση του νερού δεσμεύοντας τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου μέσω σχηματισμού συμπλόκων (χηλικών ενώσεων).

Η Bayer AG, σαν μέρος των εργασιών της για την ανάπτυξη προϊόντων που προέρχονται από μηλεϊνικό ανυδρίτη, μια πρώτη ύλη διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες, δημιούργησε ένα βιοδιασπώμενο συμπλοκοποιητή: το άλας νατρίου του ίμινοδιηλεκτρικού οξέως (IDS). Αποτελεί έναν εναλλακτικό, φιλικό στο περιβάλλον, συμπλοκοποιητή για πολλές εφαρμογές. Παράγεται με κατεργασία του μηλεϊνικού ανυδρίτη με νερό, αμμωνία και καυστικό νάτριο ενώ δεν σχηματίζονται αέρια ή άλλα απόβλητα που μπορεί να ρυπάνουν τα ύδατα ή την ατμόσφαιρα.



Σχήμα 17. Αντίδραση παρασκευής του IDS.

3.3.1.8.1 Σταθερότητα του IDS

Οι συμπλοκοποιητές υποβάλλονται σε πολύ διαφορετικές συνθήκες στις πολλαπλές τους εφαρμογές. Στο πεδίο των πλύσεων και γενικά του καθαρισμού, χρησιμοποιούνται ισχυρά όξινα και αλκαλικά συνθήκες καθώς επίσης και το εύρος των θερμοκρασιών και του χρόνου πλύσης είναι μεγάλο. Άρα οι συμπλοκοποιητές θα πρέπει να είναι αρκετά σταθερές ενώσεις ώστε να αντέχουν στις συνθήκες αυτές. Ελέγχθηκε η σταθερότητά του σε περιοχή pH 4 – 13,5 και αποδείχθηκε ότι μετά από 5 ώρες εξακολουθεί και υπάρχει το 90% – 98% της αρχικής ποσότητας του IDS.

3.3.1.8.2 Ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων μετάλλων

Η δεσμευτική ικανότητα των χηλικών ενώσεων για το ασβέστιο αποτελεί σημαντική παράμετρο και εκφράζεται σαν η μάζα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) που ισοδυναμεί με δεδομένη μάζα της χηλικής ένωσης με την μορφή αλάτων νατρίου. Τα άλατα του IDS δεσμεύουν το ασβέστιο και δίνουν τιμή 220 mg/g, ενώ η αντίστοιχη τιμή για άλλους συμπλοκοποιητές όπως το άλας του κιτρικού οξέως είναι περίπου 50 mg/g, για το DTPA 210 mg/g και για το άλας του EDTA 280 mg/g. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι το IDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα απορρυπαντικά και να έχει εξίσου καλά αποτελέσματα με το DTPA και το EDTA.

Το IDS σχηματίζει σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα στα οποία οι δεσμοί δημιουργούνται με το άτομο αζώτου και με τις τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες. Στο συνήθες οκταεδρικό σύστημα ο έκτος δεσμός σχηματίζεται με νερό, δίνοντας την δομή που φαίνεται στο παρακάτω μοντέλο και έχει σαν παράδειγμα ιόντα σιδήρου και μαγγανίου.



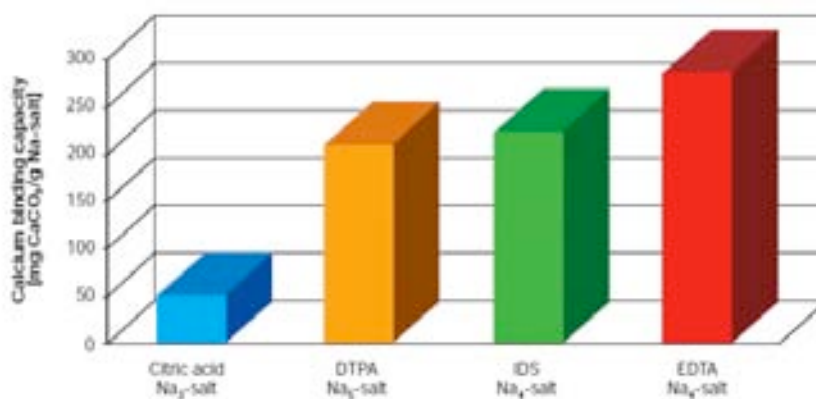
Σχήμα 18. Σύμπλοκο IDS με μέταλλο (Fe).

3.3.1.8.3 Τοξικότητα και βιοδιάσπαση

Το IDS κατατάσσεται στα «νέα χημικά» όπως αναφέρεται στην κοινή νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Κοινότητας και έχει αποτελέσει το θέμα πληθώρας ερευνών. Αυτό οδήγησε στην αποδοχή του τον Ιανουάριο του 1998 από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Από τα τοξικολογικά δεδομένα φαίνεται ότι δεν υπάρχουν ενδείξεις τοξικολογικών ή μεταλλαξιογόνων επιδράσεων, ούτε ευαισθησίας της επιδερμίδας ($LD_{50} > 2000 \text{ mg/Kg}$).

Έρευνες έχουν δείξει ότι το IDS είναι βιοδιασπώμενο και ότι η διαδικασία της βιοδιάσπασής του είναι σχετικά ταχεία, δηλαδή σε 7 ημέρες το 80% της οργανικής ύλης έχει διασπαστεί. Τα δεδομένα αυτά υποστηρίζουν την περιγραφή «φιλικό προς το περιβάλλον».

3.3.1.9 Σύγκριση των αποσκληρυντικών ενώσεων



Σχήμα 19. Συγκριτικό διάγραμμα των αποσκληρυντικών ενώσεων.

3.3.2 Λευκαντικά

Τα λευκαντικά απομακρύνουν το ρύπο με οξείδωση. Οργανικοί ρύποι, οι οποίοι προέρχονται από φρούτα, τσάι, καφέ, κόκκινο κρασί, αίμα κ.α., δεν απομακρύνονται με τα συνήθη απορρυπαντικά, παρά μόνο με τα λευκαντικά.

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται λευκαντικά, τα οποία επιβαρύνουν λιγότερο το περιβάλλον σε σύγκριση με τη χλωρίνη.

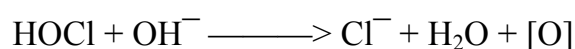
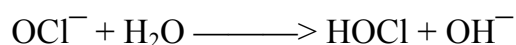
Η δράση των λευκαντικών οφείλεται στο ατομικό οξυγόνο [O] «ενεργό», το οποίο είναι πιο δραστικό από το μοριακό οξυγόνο O₂. Τα λευκαντικά με εξαίρεση το υποχλωριώδες νάτριο είναι υπεροξυ- ενώσεις.

Τα συνήθη λευκαντικά είναι:

- Υποχλωριώδες νάτριο
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου
- Υπερβορικό
- Υπερκαρβονικό
- Υπεροξικό
- Διυπεροξικό
- Διυπεροξυδωδακυλικό

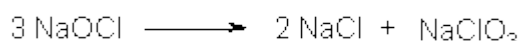
3.3.2.1 Υποχλωριώδες νάτριο

Η λευκαντική του δράση οφείλεται στην έκλυση του ενεργού οξυγόνου [O].



Το βασικό πλεονέκτημα του υποχλωριώδους νατρίου είναι, ότι δρα σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου.

Το υποχλωριώδες νάτριο χρησιμοποιείται συνεχώς λιγότερο στα λευκαντικά και τα καθαριστικά παρά την υψηλή λευκαντική δράση και την επιθυμητή αντιμικροβιακή δράση, επειδή με τον σχηματισμό του χλωριούχου νατρίου οδηγεί στην αλμυρότητα των υδάτων και μπορεί να δημιουργήσει τοξικές ενώσεις χλωρίου.



Το υποχλωριώδες νάτριο χρησιμοποιείται σαν δραστικό συστατικό των ζιζανιοκτόνων.

Κατά την ανάμιξή του με οξέα που περιέχονται στα WC-καθαριστικά σχηματίζεται το δηλητηριώδες αέριο του χλωρίου, το οποίο αποτελεί υψηλό ρίσκο ατυχημάτων στην οικιακή οικονομία.



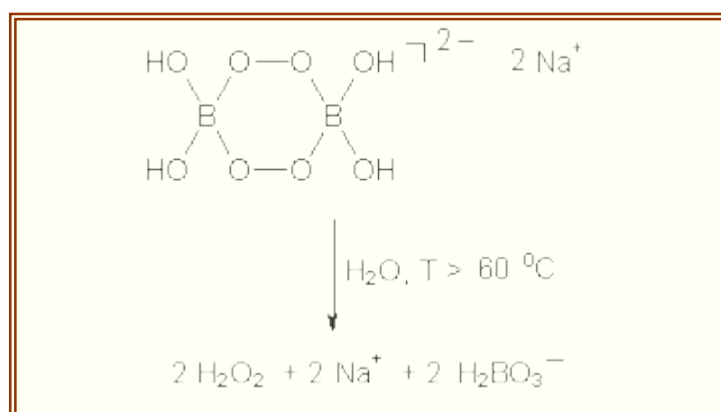
3.3.2.2 Υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου δρα στο βασικό περιβάλλον με την καταλυτική βασική διάσπαση σαν λευκαντικό, εκλύοντας ενεργό οξυγόνο:



3.3.2.3 Υπερβορικό και Υπερανθρακικό

Η λευκαντική δράση του υπερβορικού και του υπερανθρακικού οφείλεται στο σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 60 °C. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντιδρά στη συνέχεια, όπως παραπάνω και εκλύεται ενεργό οξυγόνο. Η αντίδραση περιγράφεται με το υπερβορικό νάτριο.

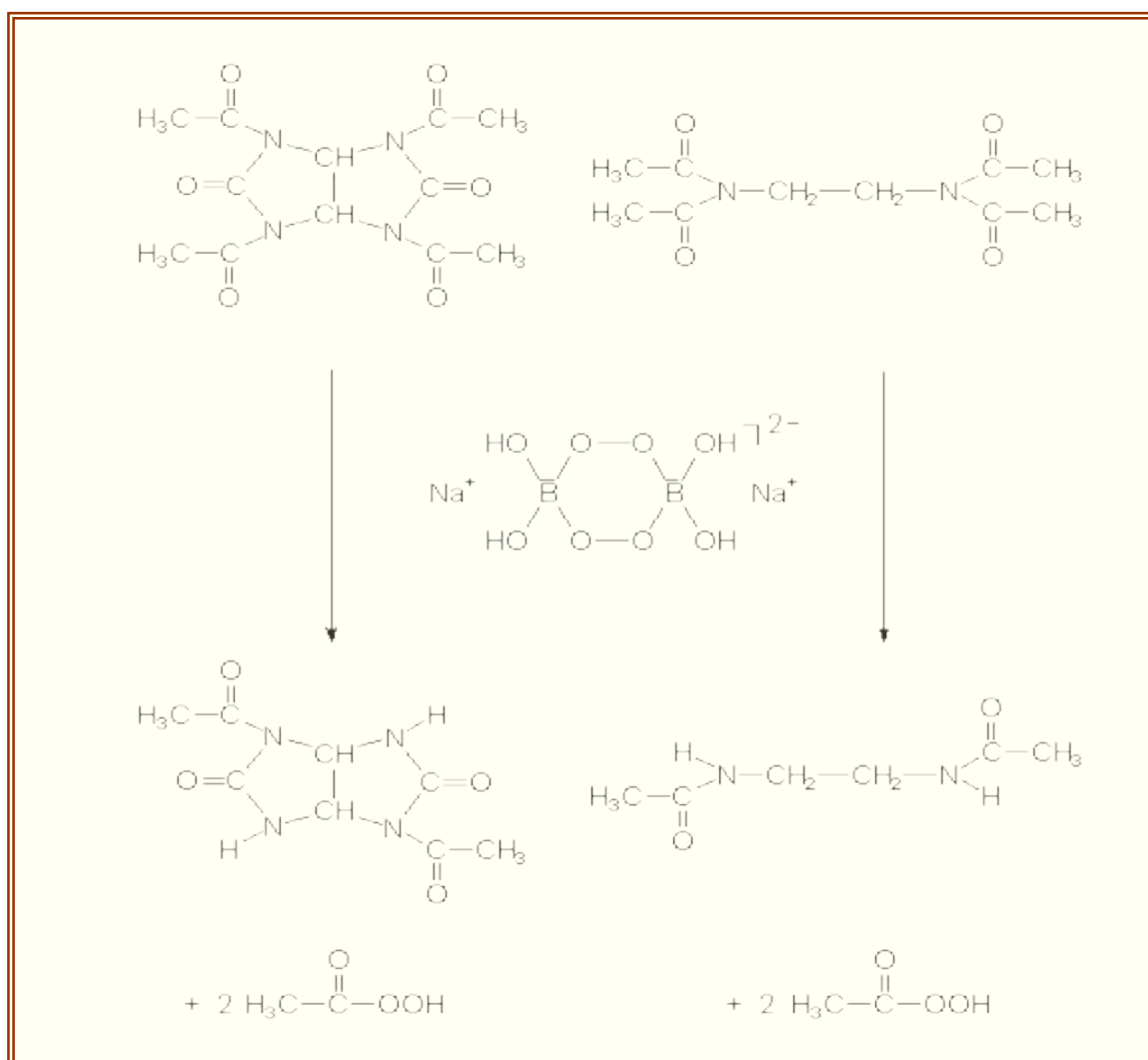


3.3.2.4 Ενεργοποιητές λευκαντικών

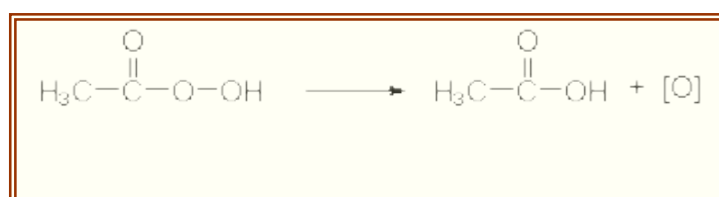
Για να δράσει το υπερβορικό νάτριο σε χαμηλές θερμοκρασίες, απαιτείται η πρόσθεση των ενεργοποιητών όπως:

- Τετραακετυλοαιθυλοδιαμίνη
- Τετραακετυλογλυκολουρίλη

Αυτοί οι ενεργοποιητές σχηματίζουν, αντιδρώντας με το υπερβορικό σε αλκαλικό περιβάλλον και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 60°C, μια λευκαντική δραστική ένωση, υπεροξοξικό οξύ.



Τα υπεροξικά οξέα δίνουν ήδη σε θερμοκρασία 30°C ενεργό οξυγόνο $[\text{O}]$:

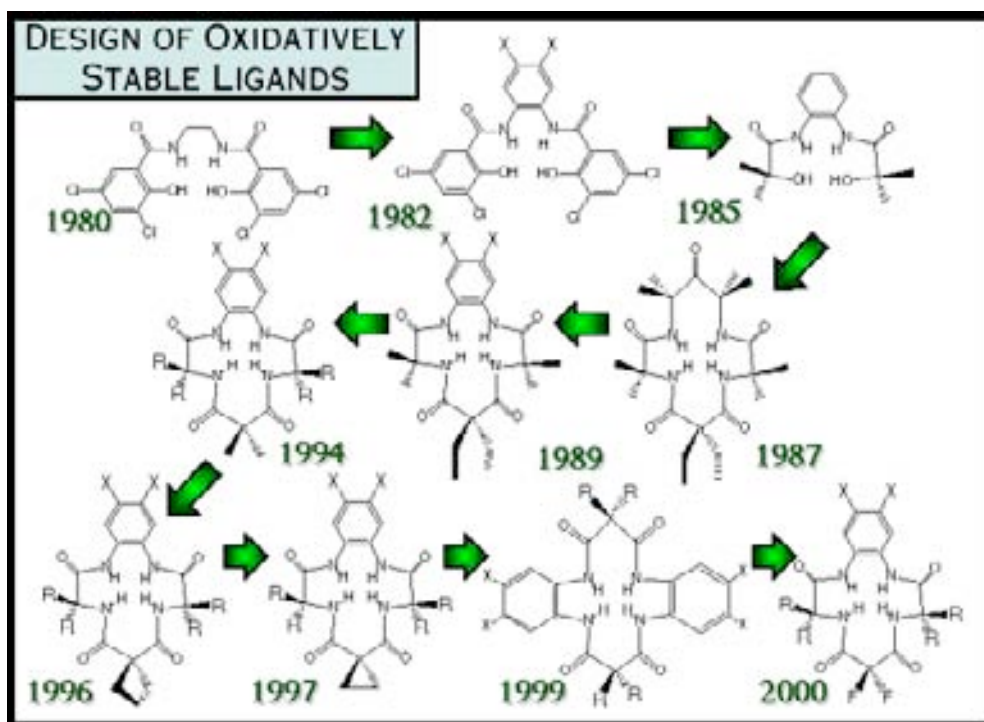


Αυτά κατέχουν το πλεονέκτημα ότι εκλύουν ενεργό οξυγόνο με τη διάσπασή τους χωρίς σταθεροποιητές λευκαντικών.

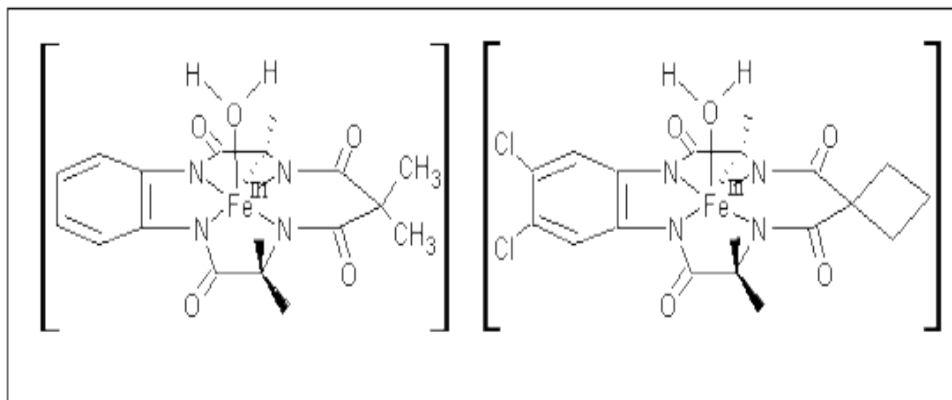
3.3.2.5 Ενεργοποιητές του H_2O_2 (TAML)

Ακαδημαϊκό βραβείο της πράσινης Χημείας, 1999.

Ο καθηγητής T. Collins του πανεπιστημίου Carnegie Mellon ανέπτυξε μετά από εικοσαετή έρευνα μια σειρά από οξειδωτικούς ενεργοποιητές, φιλικούς προς το περιβάλλον.



Αυτοί οι οξειδωτικοί ενεργοποιητές σχηματίζουν σύμπλοκα με το σίδηρο. Είναι τετρααμιδικό-μακροκυκλικό ligands και καταλύουν τις αντιδράσεις των οξειδωτικών γενικά.



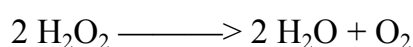
Η χρήση των λευκαντικών βασίζεται κυρίως στα υπεροξείδια. Οι TAML-ενεργοποιητές έχουν την ιδιότητα να αναχαιτίζουν τη μεταφορά ελκυστικών χρωμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν πάνω από 80 χρώματα σε εμπορικά υφάσματα και διαπιστώθηκε, ότι είναι ασφαλή από το TAML ενεργοποιώντας τα υπεροξείδια. Αν τα χρώματα απομακρυνθούν από το ύφασμα, τότε το TAML ενεργοποιώντας τα υπεροξείδια, εμποδίζει να μεταφερθεί σε άλλο ύφασμα.

Άλλες χρήσεις του TAML- H_2O_2

Στη λεύκανση του χαρτοπολτού, αντικαθιστώντας το χλώριο, απομακρύνει τη λιγνίνη επιλεκτικά και γρήγορα από τους πολυσακχαρίτες κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, σε χαμηλές θερμοκρασίες, $50^\circ C$ και επιπλέον είναι χαμηλού κόστους. Χρησιμοποιείται επίσης ως αντισηπτικό και στην απολύμανση του νερού.

3.3.2.6 Σταθεροποιητές λευκαντικών

Αυτοί παρεμποδίζουν την πρόωρη διάσπαση των λευκαντικών σε μοριακό οξυγόνο, όπως

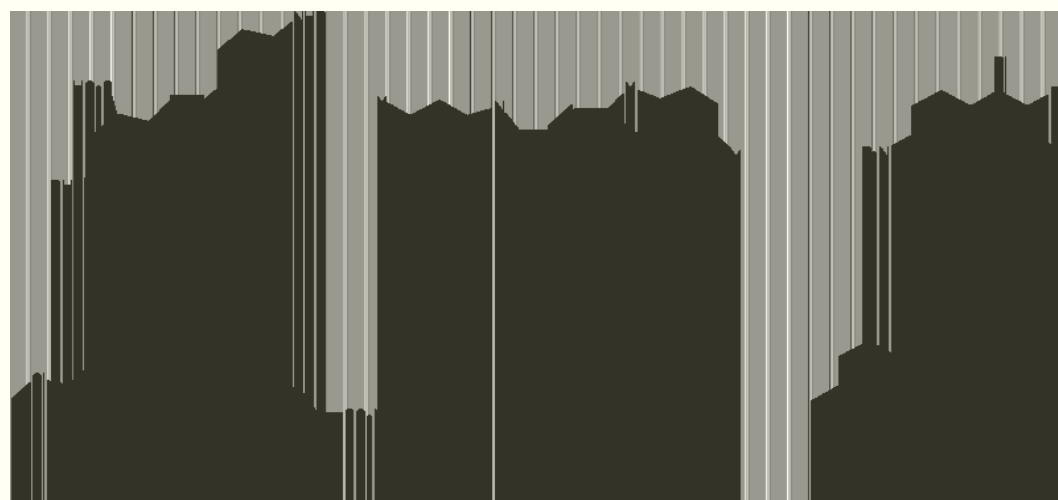


Με τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, καταλύεται η διάσπαση των λευκαντικών και χάνουν έτσι την λευκαντική τους δράση. Για να αποφευχθεί η καταλυτική τους διάσπαση προστίθενται σταθεροποιητές, όπως EDTA και NTA, οι σταθεροποιητές αυτοί σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ιόντα των μετάλλων, όμως αυτά έχουν δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

3.3.2.7 Οπτικοί λευκαντές

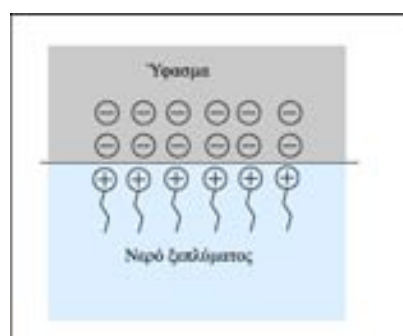
Οι οπτικοί λευκαντικές είναι άχρωμες ενώσεις που απορροφούνται μέσα από το λουτρό στο ύφασμα και κατά κανόνα δε φεύγουν με το ξέβγαλμα. Έχουν την ιδιότητα, που οφείλεται στη χημική τους δομή, να απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και να ανακλούν ορατή στην περιοχή του μπλε. Το ύφασμα μετά το πλύσιμο ανακλά μεγαλύτερο ποσοστό ορατού φωτός απ' ό,τι πριν, με αποτέλεσμα να φαίνεται λαμπρότερο. Επειδή το μήκος κύματος του φωτός που ανακλάται είναι στη μπλε περιοχή του φάσματος, αυτό το μπλε με το κίτρινο (γάργιασμα) του υφάσματος δίνει την αίσθηση του άσπρου. Τα ρούχα φαίνονται πιο λαμπερά και πιο λευκά.

Οι οπτικοί λευκαντικές είναι παράγωγα κουμαρίνης, στιλβενίου και φουρανίου:



3.4 Μαλακτικά / Αντιστατικά

Μαλακτικά είναι συνήθως τα κατιονικά τασενεργά, τα οποία προσροφώνται σε στερεές επιφάνειες με αρνητικά φορτία όπως είναι ίνες (βαμβακερές, μάλλινες ή συνθετικές). Οι επιφάνειες αυτές είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένες οπότε προσροφώνται τα θετικά ιόντα των κατιοντικών τασενεργών στο στερεό, ενώ οι υδρόφοβες ουρές μένουν προς το νερό.



Σχήμα 20. Προσρόφηση μαλακτικού στο ύφασμα.

Στην εξουδετέρωση των αρνητικών ιόντων του υφάσματος από τα μόρια των κατιοντικών τασενεργών οφείλεται η χρήση τους ως **αντιστατικών** για τις ίνες. Επίσης οι υδρόφοβες ουρές που μένουν προς τα έξω προσδίδουν λεία και απαλή αίσθηση στο ρούχο και στην ιδιότητα αυτή οφείλεται η χρήση τους ως **μαλακτικά** των ινών. Η προσρόφηση των κατιοντικών γίνεται στο τελευταίο ξέπλυμα των ρούχων γιατί αν γίνει κατά τη διάρκεια του κυρίως πλυσίματος η παρουσία ανιοντικών τασενεργών στο λουτρό θα εξουδετερώσει τα κατιοντικά με αποτέλεσμα να ανενεργοποιηθούν και τα δύο.

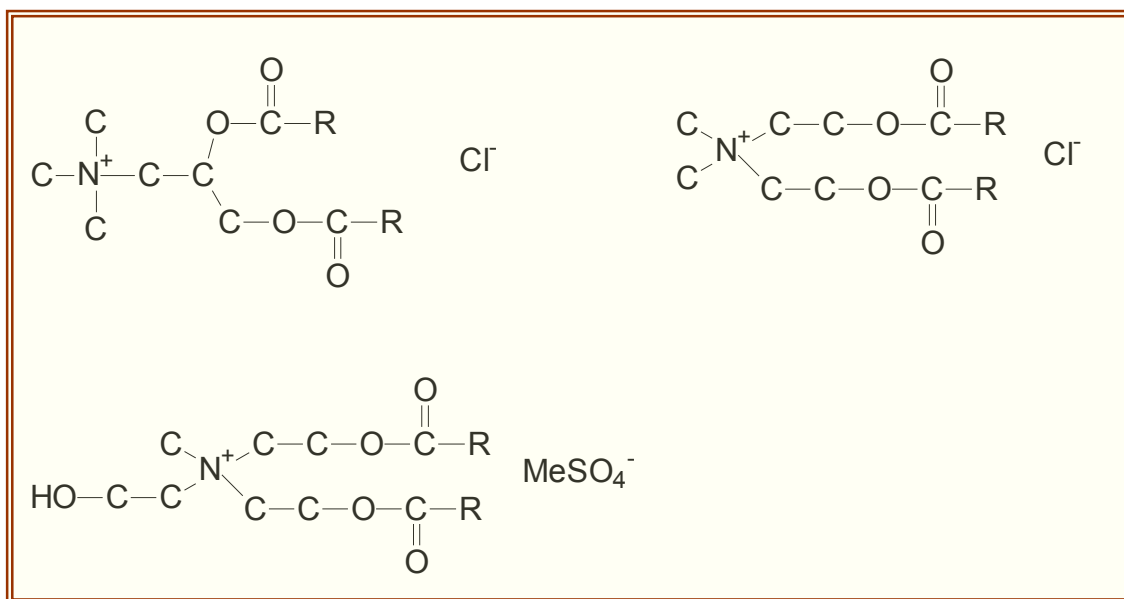
3.4.1 Παράγωγα του διάλκυλο διμέθυλο τεταρτοταγούς αμμωνίου (DiTallow DiMethyl Ammonium Chloride, DTDMAC)

Τα κατιοντικά τασενεργά χρησιμοποιούνται σαν μαλακτικά και αντιστατικά των ινών στα απορρυπαντικά πλυντηρίων από το 1960 και περιλαμβάνουν μια

ευρεία οικογένεια εμπορικών προϊόντων. Η πρώτη ομάδα ενώσεων που είχε τον κύριο ρόλο σαν μαλακτικό από το 1960 στις Η.Π.Α. και την Ευρώπη σαν ενεργό συστατικό των μαλακτικών ήταν τα παράγωγα του διάλκυλο διμέθυλο τεταροταγούς αμμωνίου (DTDMAC). Για την διασφάλιση της περιβαλλοντικής ασφάλειας του συστατικού αυτού απαιτήθηκαν έγκυρες πληροφορίες για την απομάκρυνσή του κατά την κατεργασία των αποβλήτων. Πληθώρα ερευνών μελέτησε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του DTDMAC και συναφών ενώσεων καθώς και τις περιβαλλοντικές επιδράσεις που έχει. Επίσης μελετήθηκε η κινητική βιοδιάσπασής του και έγιναν οικοτοξικολογικές μελέτες. Από τις έρευνες αυτές βρέθηκε ότι παρόλο που το DTDMAC είναι ασφαλές για χρήση του σε βιομηχανικό επίπεδο η κινητική ιζηματοποίησης του είναι σχετικά μικρή. Έτσι, ξαφνικά κατατάχθηκε στις περιβαλλοντικά επικίνδυνες ενώσεις σαν αποτέλεσμα εργαστηριακών ερευνών που πρότειναν ότι η Προβλεπόμενη Περιβαλλοντική Συγκέντρωση [Predicted Environmental Concentration, PEC] θα υπερβεί την Συγκέντρωση χωρίς επιδράσεις [No-Effect Concentration, NEC]. Παρόλο που αργότερα δημοσιεύθηκε λεπτομερής έρευνα από το Ευρωπαϊκό Κέντρο Οικοτοξικολογίας και Τοξικολογίας των Χημικών [European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals] που συμπέρανε ότι η χρήση του είναι ασφαλής και οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις του δεν θέτουν σε κίνδυνο το θαλάσσιο και γήινο οικοσύστημα, η βιομηχανία το είχε ήδη αντικαταστήσει σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες με τις Esterquats.

3.4.2.Esterquats

Οι αλκανολαμίνες που βασίζονται στις Esterquats [Alkanolamine-based esterquats] αποτελούν εδώ και καιρό την μεγαλύτερη ομάδα για εφαρμογές στην φροντίδα των ινών. Εμπορικά χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικοί τύποι, ο καθένας σε συγκεκριμένη ποσότητα. Τα λιπαρά οξέα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μαλακτικών έχουν συνήθως υψηλό ποσοστό σε $C_{16} - C_{18}$.



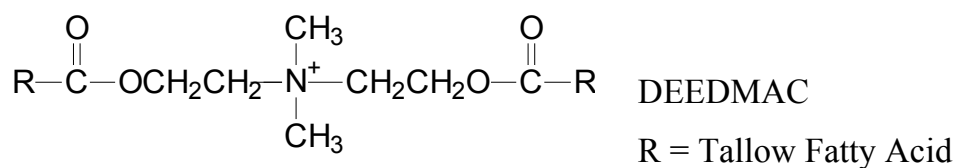
Σχήμα 21. Αλκανολαμίνες που βασίζονται στις Esterquats [Alkanolamine-based esterquats] για φροντίδα των ινών.

Οι περιβαλλοντικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί εκτεταμένα και ορισμένες έρευνες έχουν δημοσιευθεί. Όλα τα συστατικά τους βιοδιασπώνται γρήγορα και έχουν σχετικά χαμηλή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Η αβιοτική τους διάσπαση (υδρόλυση του εστερικού δεσμού) συμβάλλει στην ευνοϊκή περιβαλλοντική πλευρά των Esterquats.

3.4.3 Διεστέρας του δι-2-υδροξυαιθύλο διμέθυλοαμμώνιο χλωρίδιο (Di-(tallow fatty acid) Ester of di-2-hydroxyEthyl DiMethyl Ammonium Chloride, DEEDMAC)

Ένα καινούριο κατιοντικό τασενεργό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μαλακτικό των ινών είναι το DEEDMAC. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με του DTDMAC, που αποτέλεσε το κύριο μαλακτικό παγκοσμίως για περισσότερο από 30 χρόνια. Η σημαντική δομική τους διαφορά οφείλεται στους δυο ασθενείς εστερικούς δεσμούς μεταξύ του

αιθυλενίου και την αλειφατικής αλυσίδας. Αυτοί οι δεσμοί επιτρέπουν στο DEEDMAC να βιοδιασπάται πλήρως και γρήγορα.



Το DEEDMAC θεωρείται «Εύκολα βιοδιασπώμενο» σύμφωνα με τα κριτήρια της OECD, με τιμή υδρόβιας τοξικότητας μεγαλύτερη από 1 mg/L.

3.5 Αφριστικά / Αντιαφριστικά

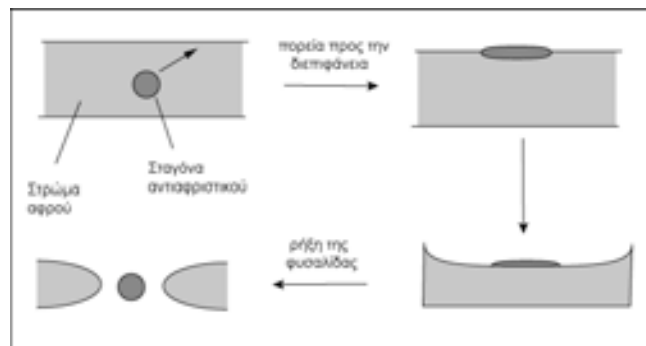
Ο αφρισμός συνδέεται συχνά στη λαϊκή συνείδηση με την απορρυπαντική ικανότητα των τασενεργών, κάτι που δεν είναι πάντα σωστό. Σε περιπτώσεις οικιακής χρήσεις όπου δεν υπάρχει ποσοτική εκτίμηση της δύναμης του λουτρού, ο αφρός αποτελεί συνήθως μια ένδειξη της ποσότητας του απορρυπαντικού. Σε περιπτώσεις όμως απορρύπανσης με μηχανική κίνηση (πλυντήρια) ο αφρός είναι ανεπιθύμητος επειδή καταστρέφει τις μηχανές, για το λόγο αυτό στα απορρυπαντικά πλυντηρίου χρησιμοποιούνται αντιαφριστικά. Τέλος σε διαδικασίες απορρύπανσης εκτός πλυντηρίου ο αφρός παίζει μικρό ρόλο κυρίως στο στάδιο αιώρησης του ρύπου μέσα στο λουτρό (ο ρύπος που έχει ήδη διαβρεχτεί και απομακρυνθεί από το υπόστρωμα εισχωρεί στις φυσαλίδες αφρού και μεταφέρεται στην επιφάνεια του λουτρού).

Οι αφριστικές ιδιότητες των διαλυμάτων των τασενεργών μπορούν να επηρεαστούν από την παρουσία οργανικών ουσιών. Πρόσθετα που αυξάνουν την ταχύτητα ισορροπίας της διεπιφανειακής τάσης δρουν ως αναστολείς του αφρισμού επειδή ελαττώνουν την ελαστικότητα του υμενίου, ενώ εκείνα που ελαττώνουν την ταχύτητα ισορροπίας της διεπιφανειακής τάσης δρουν ως σταθεροποιητές του αφρού. Η ελάττωση της ταχύτητας ισορροπίας της

διεπιφανειακής τάσης επιτυγχάνεται με ελάττωση της Κρίσιμης Συγκέντρωσης Μικκυλίου (Critical Micelle Concentration, CMC) του τασενεργού στο διάλυμα, ελαττώνοντας έτσι τη δράση των μονομερών τασενεργών στο διάλυμα και την ταχύτητα συγκέντρωσής του στην επιφάνεια.

Ένας άλλος μηχανισμός με τον οποίο τα πρόσθετα δρουν ως σταθεροποιητές αφρού είναι η αύξηση της μηχανικής δύναμης των υμενίων του αφρού. Τα επιφανειακά υμένια που δημιουργούνται από διαλύματα καθαρών τασενεργών έχουν συνήθως ασθενική συνοχή επειδή περιέχουν μόρια που βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο εξαιτίας των αμοιβαίων απωθήσεων των πολικών κεφαλών. Τα πιο κατάλληλα πρόσθετα για τέτοια υμένια είναι πολικές ουσίες αδιάλυτες στο νερό με μακριές ευθείες αλειφατικές αλυσίδες που έχουν περίπου το ίδιο μήκος με την αλυσίδα του τασενεργού. Για παράδειγμα η δωδεκυλική αλκοόλη χρησιμοποιείται ως κατάλληλο πρόσθετο για το δωδέκυλοσουλφονικό νάτριο. Το N,N₂-δισ (ύδροξυαιθύλιο)δωδέκυλο-αμίδιο ως πρόσθετο για το δωδέκυλο-βένζολο-σουλφονικό νάτριο.

Τα αντιαφριστικά είναι ουσίες που μπορούν να αντικαταστήσουν το διεπιφανειακό υμένιο από ένα υμένιο διαφορετικού τύπου. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να μπορούν να αντικαταστήσουν τα πρόσθετα που σταθεροποιούν τον αφρό καθώς και τα τασενεργά στο υμένιο. Πρέπει δηλαδή να έχουν διεπιφανειακή τάση αρκετά χαμηλή σε καθαρή κατάσταση έτσι ώστε να μπορούν να εξαπλωθούν αυθόρμητα πάνω στο υμένιο (ο συντελεστής εξάπλωσής τους να είναι θετικός). Πρέπει επίσης να βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση στην διεπιφάνεια παρόλο που θα χρησιμοποιηθούν σε μικρές συγκεντρώσεις. Κατά συνέπεια θα πρέπει να είναι ενώσεις ουσίες αδιάλυτες στο διάλυμα του αφρού αλλά από την άλλη μεριά να μπορούν να πάρουν μέρος σαν συστατικά του υμενίου.



Σχήμα 22. Μηχανισμός δράσης αντιαφριστικών.

Δύο τύποι ουσιών χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό:

Ουσίες που «σπάζουν» τον αφρό (defoamers).

Οι ουσίες αυτές καταστρέφουν τον αφρό που ήδη υπάρχει με δύο τρόπους. Ελαττώνοντας σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές την επιφανειακή τάση τοπικά με αποτέλεσμα να λειαίνουν αυτά τα τμήματα μέχρι το όριο ρήξης. Τέτοιες ουσίες είναι π.χ. ο αιθυλικός αιθέρας ($\gamma=17 \text{ dyn/cm}$) και η αμυλική αλκοόλη. Ο δεύτερος τρόπος είναι προκαλώντας αποστράγγιση του υγρού από το υμένιο του αφρού, ελαττώνοντας έτσι τη διάρκεια της ζωής του. Μ' αυτόν τον τρόπο δρα ο φωσφορικός τριβουτυλεστέρας.

Ουσίες που παρεμποδίζουν την δημιουργία του (antifoams).

Οι ουσίες αυτές θα πρέπει να διαθέτουν δυο σημαντικά χαρακτηριστικά:

1. Να είναι αδιάλυτες στο μέσο που αφρίζει, ώστε να είναι επιφανειοδραστικές και να σχηματίζουν διακριτές σταγόνες μη συμβατού υλικού.
2. Μικρή διεπιφανειακή τάση και ικανότητα εξάπλωσης ώστε να εισέρχονται στο στρώμα του τασενεργού και να επιτρέπουν σε υδρόφοβα σωματίδια να αλληλεπιδρούν μ' αυτό.

Σχεδόν όλα τα αντιαφριστικά περιέχουν υδρόφοβα σωματίδια που εμποδίζουν τη διαβροχή του φιλμ του αφρού εξαιτίας του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Καθώς το φιλμ λεπταίνει λόγω αποστράγγισης του υγρού οι δυο επιφάνειες του λεπτού στρώματος αφρού έρχονται σε επαφή με το σωματίδιο, το φιλμ αποκτά μια γωνία επαφής και το στρώμα αφρού καταστρέφεται. Τα υδρόφοβα σωματίδια που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι διοξείδιο του πυριτίου (silica), κεριά και σαπούνια. Επίσης απαιτούνται μεταφορείς, που θα μεταφέρουν τα υδρόφοβα σωματίδια στο στρώμα αφρού και θα τα φέρουν σε επαφή με τους σταθεροποιητές αφρού και το στρώμα του τασενεργού.

Ενώσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται σαν αντιαφριστικά, λόγω της μικρής διεπιφανειακής τους τάσης είναι:

- Έλαια σιλικόνης
- Πολυδιμέθυλοσιλοξάνες
- Υδρόφοβα έλαια όπως πολυαιθέρες, παραφινέλαια, ορυκτέλαια και παράγωγα λιπαρών οξέων ή αλκοολών. Η διεπιφανειακή τάση των οργανικών ελαίων είναι αρκετά υψηλή, κοντά στην τιμή των αφριστικών υγρών, για το λόγο αυτό δεν έχουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- Τροποποιημένες σιλοξάνες (organo-modified siloxanes), οι οποίες συνδυάζουν τις ιδιότητες των οργανικών ελαίων με τα έλαια σιλικόνης (συμβατότητα και αποτελεσματικότητα). Χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων και των απορρυπαντικών.

3.6 Ένζυμα

Για την επίτευξη απομάκρυνσης ρύπων, οι οποίοι περιέχουν πρωτεΐνες και υδατάνθρακες προστίθενται στα απορρυπαντικά ένζυμα, όπως οι πρωτεάσεις και οι αμυλάσεις.

Πρωτεάσεις για την απομάκρυνση ρύπων, οι οποίοι περιέχουν πρωτεΐνες, όπως αίμα, προστίθενται ένζυμα στα απορρυπαντικά. Τα ένζυμα αυτά ονομάζονται πρωτεάσεις και διασπούν τις αδιάλυτες στο νερό πρωτεΐνες με ενζυματική υδρόλυση των πεπτιδίων και των εστερικών δεσμών.

Αμυλάσεις απομακρύνουν ρύπους, οι οποίοι περιέχουν υδατάνθρακες

Τα παραπάνω ένζυμα δρουν σε θερμοκρασίες μέχρι 60 °C

3.7 Νομοθεσία και Ετικέτες απορρυπαντικών

Σύμφωνα με την απόφαση της επιτροπής της 27ης Ιουνίου 2001 για τον καθορισμό οικολογικών κριτηρίων για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε προϊόντα καθαρισμού γενικής χρήσεως και προϊόντα καθαρισμού εγκαταστάσεων υγιεινής [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(2001) 1670] η επιτροπή των ευρωπαϊκών κοινοτήτων εξέδωσε την παρούσα απόφαση:

“Προκειμένου να κριθεί κατάλληλο για απονομή του οικολογικού σήματος, ένα προϊόν καθαρισμού γενικής χρήσεως ή ένα προϊόν καθαρισμού εγκαταστάσεων υγιεινής (στο εξής «προϊόν») πρέπει να εμπίπτει στην κατηγορία προϊόντων του άρθρου 1 (*) και να συμμορφώνεται προς τα κριτήρια του παρόντος παραρτήματος (**), τα οποία πιστοποιούνται με δοκιμές που διεξάγονται κατ' αίτηση σύμφωνα με τα κριτήρια και με το τεχνικό προσάρτημα. Κατά περίπτωση, μπορούν να χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι δοκιμών, εφόσον κριθούν ισοδύναμες από τον αρμόδιο φορέα που αξιολογεί την αίτηση (στο εξής «αρμόδιος φορέας»). Οι αρμόδιοι φορείς

πρέπει να αναγνωρίζουν δοκιμές και πιστοποίηση που ανταποκρίνονται στα πρότυπα της σειράς EN 45 000 ή άλλα ισοδύναμα διεθνή πρότυπα. Όταν δεν αναφέρονται δοκιμές, ή όταν αναφέρονται ως χρησιμοποιούμενες για επαλήθευση ή παρακολούθηση, οι αρμόδιοι φορείς πρέπει, κατά περίπτωση, να στηρίζονται σε δηλώσεις και τεκμηρίωση από πλευράς του αιτούντος ή/ και σε ανεξάρτητες επαληθεύσεις. Όταν επισημαίνεται ότι απαιτούνται ειδική τεκμηρίωση ή/ και δηλώσεις, τα στοιχεία αυτά προσκομίζονται από τον αιτούντα ή/ και τον κατασκευαστή ή/ και τον προμηθευτή, κατά περίπτωση. Όπου υπεισέρχονται συστατικά, καλύπτονται ουσίες και παρασκευάσματα. Συνιστάται στους αρμόδιους φορείς να συνεκτιμούν την εφαρμογή αναγνωρισμένων συστημάτων περιβαλλοντικής διαχείρισης (π.χ. EMAS ή ISO 14001) όταν αξιολογούν αιτήσεις και ελέγχουν την συμμόρφωση προς τα κριτήρια του παρόντος παραρτήματος (σημείωση: η εφαρμογή τέτοιων συστημάτων διαχείρισης δεν είναι υποχρεωτική).

Τα κριτήρια αποσκοπούν:

- σε μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων με περιορισμό των ποσοτήτων επιβλαβών συστατικών, απορρυπαντικών και αποβλήτων από υλικά συσκευασίας,
- σε μείωση ή πρόληψη των κινδύνων για το περιβάλλον και για την υγεία του ανθρώπου, οι οποίοι συνδέονται με τη χρήση επικίνδυνων ουσιών,
- σε ενημέρωση του καταναλωτή ώστε να χρησιμοποιεί το προϊόν κατά τρόπο αποτελεσματικό, που να έχει τις ελάχιστες δυνατές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

Τα επίπεδα των κριτηρίων είναι τέτοια ώστε να προάγεται η επισήμανση εκείνων των προϊόντων της υπόψη κατηγορίας που δεν έχουν σοβαρές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

(*)

Άρθρο 1

Η κατηγορία προϊόντων «προϊόντα καθαρισμού γενικής χρήσεως και προϊόντα καθαρισμού εγκαταστάσεων υγιεινής» (στο εξής «κατηγορία προϊόντων») υποδιαιρείται στις ακόλουθες δύο ομάδες:

Προϊόντα καθαρισμού γενικής χρήσεως: απορρυπαντικά που προορίζονται για τη συνήθη καθαριότητα πατωμάτων, τοίχων, οροφών και άλλων σταθερών επιφανειών, και τα οποία για να χρησιμοποιηθούν διαλύονται ή αραιώνονται σε νερό.

Προϊόντα καθαρισμού εγκαταστάσεων υγιεινής: απορρυπαντικά που προορίζονται για τη συνήθη απομάκρυνση (ακόμη και με τρίψιμο) ρύπων ή/ και εναποθέσεων σε εγκαταστάσεις υγιεινής, όπως πλυσταριά, λουτρά, τουαλέτες και κουζίνες. Δεν περιλαμβάνονται προϊόντα που τοποθετούνται στη λεκάνη τουαλέτας ή μέσα στο καζανάκι και χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα με το νερό που καταιονίζεται. Δεν περιλαμβάνονται προϊόντα που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για την απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου (κοινώς πουρί).

Δεν περιλαμβάνονται προϊόντα απολύμανσης. Δεν περιλαμβάνονται προϊόντα για ειδικότερες χρήσεις καθαρισμού, όπως για τον καθαρισμό φούρνων, παραθύρων, για το ξύσιμο και το γυάλισμα δαπέδων, για την απόφραξη σωλήνων αποχέτευσης, κ.ά. Η υπόψη κατηγορία προϊόντων περιλαμβάνει όχι μόνο προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από ιδιώτες καταναλωτές, αλλά και προϊόντα προοριζόμενα για επαγγελματική χρήση.

(**)

Οικολογικά Κριτήρια

Οικοτοξικότητα & Βιοαποικοδομησιμότητα

Φώσφορος & Φωσφονικές ενώσεις

Αναερόβια βιοαποικοδομησιμότητα τασενεργών
Επικίνδυνες ή τοξικές ουσίες ή παρασκευάσματα
Πτητικές οργανικές ενώσεις
Βαφές ή χρωστικές
Αρωματικές ουσίες
Εναισθητοποιητικές ουσίες
Βιοκτόνα
Απαιτήσεις που αφορούν τη συσκευασία”

Σήμερα μπορούμε να βρούμε έναν αριθμό οικολογικών προϊόντων στην αγορά. Τα οικολογικά προϊόντα ελέγχονται είτε από επίσημη αρχή , είτε από ανεξάρτητο φορέα . Προς το παρόν , οι πιο σημαντικές οικολογικές ετικέτες στην Ευρωπαϊκή αγορά είναι: **ο Σκανδιναβικός κύκνος , ο Γερμανικός Γαλάζιος Άγγελος και το Ρόδο της Ευρώπης.**



4. Βιοδιάσπαση τασενεργών

Το σαπούνι είναι το πρώτο απορρυπαντικό που χρησιμοποιήθηκε εδώ και χιλιάδες χρόνια και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Παρά την μακροχρόνια και ευρεία χρήση του η βιοδιασπασιμότητα των απορρυπαντικών αποτέλεσε πρόβλημα στα μέσα του 20^{ου} αιώνα, όταν άρχισε να αντικαθίσταται από άλλα προϊόντα στα οικιακά απορρυπαντικά. Η ανάγκη για την αντικατάσταση του σαπουνιού από απορρυπαντικά που δεν σχηματίζουν αδιάλυτες επικαθίσεις (άλατα ασβεστίου και μαγνησίου των λιπαρών οξέων) οδήγησε στην πρώτη γενιά συνθετικών απορρυπαντικών, τύπου TPS (TetraPropylenebenzene Sulfonate, τετραπροπύλενο-βένζολο σουλφονικά άλατα) την δεκαετία του 1940. Το σαπούνι είναι άλας λιπαρών οξέων με νάτριο και όπως αναμύεται είναι βιοδιασπώμενο, κάτι που δεν ισχύει για το TPS. Τον πρώτο καιρό και ειδικά για την σύνθεση τασενεργών ενώσεων την περίοδο μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, δινόταν προσοχή στα περιβαλλοντικά προβλήματα εφόσον είχαν εμφανιστεί. Το πρόβλημα που δημιουργήθηκε από το TPS ήταν ο αφρός και ήταν κυρίως αισθητικό πρόβλημα. Νόμοι θεσπίστηκαν την δεκαετία του 1960, που όριζαν ελάχιστα όρια βιοδιασπασιμότητας για τα συνθετικά απορρυπαντικά, που ελέγχονταν από τεστ βιοδιασπασιμότητας (Βιοδιασπασιμότητα είναι η ικανότητα ενός συστατικού να υφίσταται προσβολή από βιολογικά μέσα, συνήθως βακτήρια ή μύκητες). Όπως ήταν αναμμένο το TPS δεν πέρασε τα τεστ και έτσι αντικαταστάθηκε από την δεύτερη γενιά συνθετικών απορρυπαντικών, τα LABS (Linear AlkylBenzene Sulfonates, ευθύγραμμο άλκυλοβένζολο σουλφονικά άλατα), που αποδείχθηκαν βιοδιασπώμενα.

Βιοδιάσπαση ονομάζεται η καταστροφή ενός οργανικού συστατικού από μικροοργανισμούς. Το σημαντικό ερώτημα είναι «σε τι;» διασπάται η οργανική ένωση. Υπάρχουν τρεις **κατηγορίες βιοδιάσπασης**:

- Στοιχειώδης, που ορίζεται σαν αλλαγή ή αλλαγές στην χημική δομή του συστατικού που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια συγκεκριμένων

λειτουργικών ιδιοτήτων της, π.χ. επιφανειοδραστικότητα ή σχηματισμός αφρού.

- Περιβαλλοντικά αποδεκτή, ορίζεται η βιοδιάσπαση σε τέτοιο βαθμό που να απομακρύνονται οι ανεπιθύμητες ιδιότητες του συστατικού.
- Τελική (ολική), που ορίζεται σαν η ολική μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε πλήρως οξειδωμένα απλά μόρια, συγκεκριμένα CO₂, H₂O, νιτρικά, αμμωνία, κ.λ.π. καθώς και νέα βιομάζα. Δηλαδή διάσπαση της οργανικής ένωσης σε ανόργανες ενώσεις και φυσικό κυτταρικό υλικό.

Για τον καθορισμό του βαθμού βιοδιάσπασης των ανιοντικών τασενεργών, σύμφωνα με την νομ οθεσία για τα απορρυπαντικά, χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος ανάλυσης του τασενεργού, η αναλυτική διαδικασία του κυανού του μεθυλενίου (MBAS, methylene blue active substance), που προσδιόριζε την στοιχειώδη βιοδιάσπαση των τασενεργών. Έτσι, η στοιχειώδης βιοδιάσπαση διατήρησε την αξία της στο γενικό πλαίσιο του καθορισμού της περιβαλλοντικής συμβατότητας των τασενεργών, παρόλο που η τελική βιοδιασπασιμότητα αποτελεί την σημαντική προϋπόθεση για να αποκλεισθούν μακροχρόνιες επιδράσεις στο περιβάλλον. Σήμερα χρησιμοποιείται πληθώρα μεθόδων για τον προσδιορισμό της τελικής βιοδιασπασιμότητας των τασενεργών.

4.1 Μηχανισμός βιοδιάσπασης

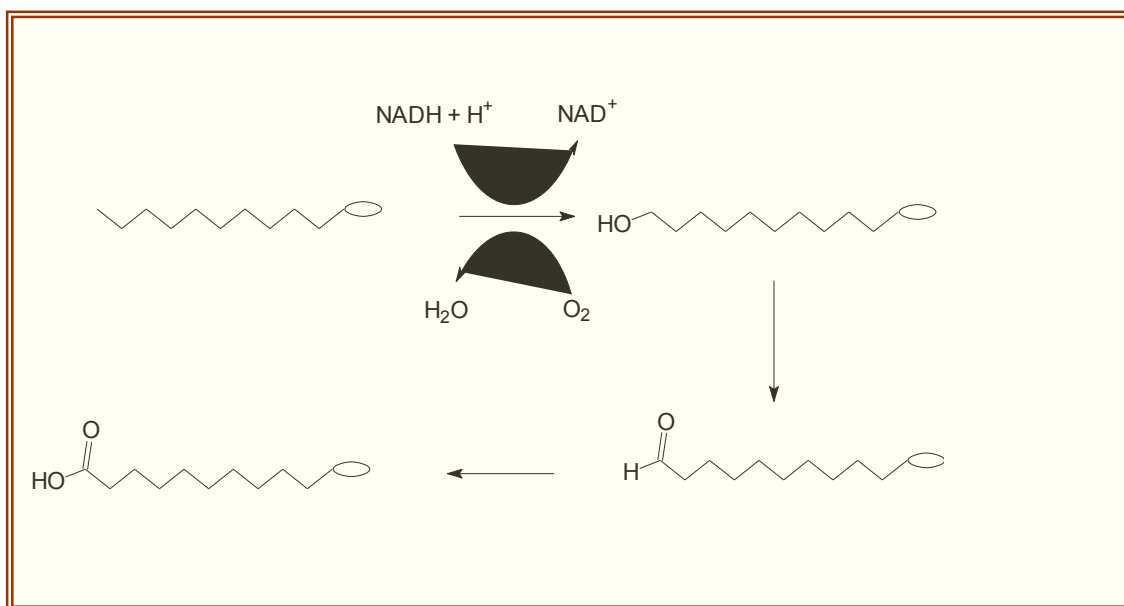
Η προσέγγιση της αλειφατικής υδρογονανθρακικής αλυσίδας μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Το υδρόφιλο τμήμα αρχικά διαχωρίζεται από το υδρόφοβο, το οποίο προσβάλλεται στην συνέχεια και οξειδώνεται.
- Η αλυσίδα του αλκυλίου οξειδώνεται απευθείας ενώ είναι ακόμη συνδεδεμένη με το υδρόφιλο τμήμα.

Οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούν τα βακτήρια για την βιοδιάσπαση των χημικών ενώσεων φυσιολογικά βασίζονται στην μετατροπή των διαθέσιμων υποστρωμάτων σε ενδιάμεσα συστατικά των φυσικών μεταβολικών τους οδών. Οι αντιδράσεις αυτές συνήθως είναι ενζυμικά καταλυόμενες και γίνονται είτε ένδο- είτε έξω- κυτταρικά. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν τα παρακάτω στάδια:

ω – οξείδωση

Η αποικοδόμηση του υδρόφοβου τμήματος του μορίου του τασενεργού πιστεύεται ότι γίνεται μέσω μηχανισμών που είναι παρόμοιοι με αυτούς των αλειφατικών υδρογονανθράκων. Τα περισσότερα είδη βακτηρίων έχουν την ικανότητα να διασπούν ευθύγραμμους υδρογονάνθρακες και άρα η διεργασία υποτίθεται ότι γίνεται μέσω βασικών ενζύμων. Αυτό εξηγεί την άμεση διάσπαση αυτών των ενώσεων. Η προσβολή από τα βακτήρια σε ευθύγραμμους υδρογονάνθρακες μπορεί να γίνει μέσω οξείδωσης των ακραίων ατόμων άνθρακα. Η διαδικασία είναι γνωστή σαν ω – οξείδωση. Πολλά στάδια μπορεί να συμμετέχουν, συμπεριλαμβανομένης της παρέμβασης ενός ενζύμου οξυγενάσης και την επακόλουθη οξείδωση σε αλδεύδες και καρβοξυλικά οξέα.

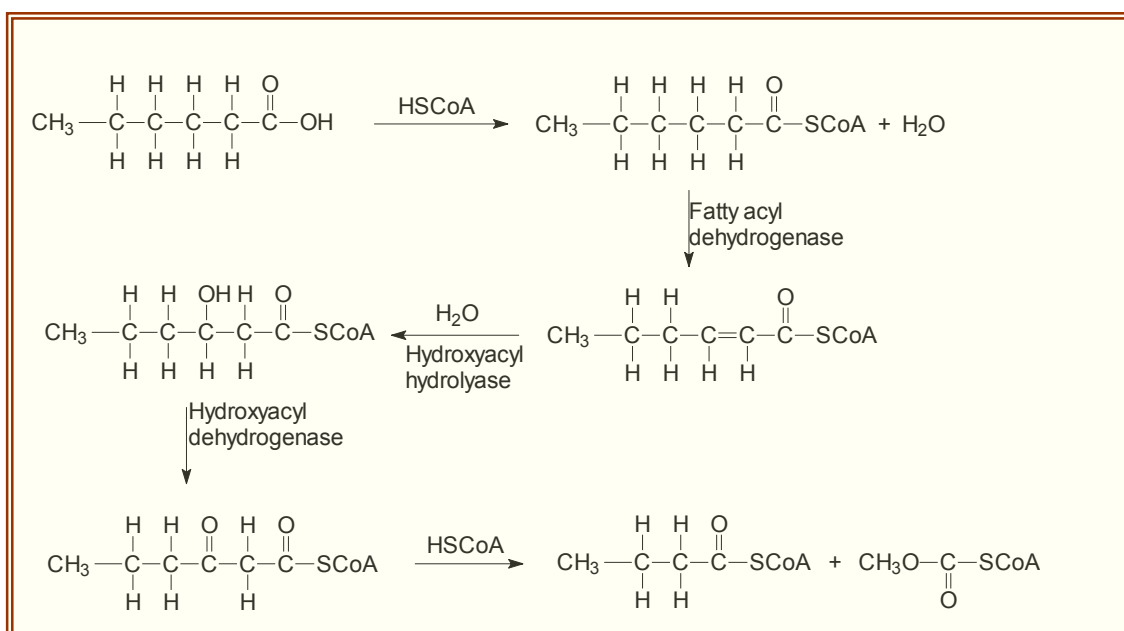


Σχήμα 23. Κύκλος ω – οξείδωσης τασενεργής ένωσης.

Εναλλακτικά, αρχική αφυδρ ογόνωση ακολουθούμενη από υδρόλυση επίσης οδηγεί στην ίδια δομή αλδεύδης. Στη φύση είναι πιθανόν να συμβαίνουν και οι δύο μηχανισμοί. Το επόμενο βήμα της βιοαποικοδόμησης γίνεται μέσω του οξειδωτικού κύκλου που είναι γνωστός σαν β – οξείδωση.

β – οξείδωση

Σύμφωνα με την διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα οξείδωση λιπαρών οξέων από κύτταρα. Στην αντίδραση αυτή, ζεύγη ατόμων άνθρακα διαχωρίζονται από την υδρογονανθρακική αλυσίδα με συγκράτηση τους από ένα συνένζυμο, το ακέτυλο-συνένζυμο A, αφήνοντας την αλυσίδα με ελεύθερο ακραίο καρβοξύλιο, που μπορεί να ξαναρχίσει τον ίδιο κύκλο.



Σχήμα 24. Κύκλος β – οξείδωσης τασενεργής ένωσης με ακέτυλο – συνένζυμο Α.

Οι αλυσίδες με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν πλήρως μέσω αυτής της διαδικασίας. Οι αλυσίδες με περιττό αριθμό καταλήγουν σε μια προπιονική ομάδα που μεταβολίζεται μέσω εναλλακτικής οδού, όπου χρησιμοποιείται το προπιόνυλο – συνένζυμο Α. Η μεταβολική αυτή οδός ευνοείται από ευθύγραμμες αλυσίδες άνθρακα, ενώ η παρουσία δευτεροταγών ατόμων άνθρακα παρεμποδίζει την οξείδωση και σταματάει ο κύκλος.

α – οξείδωση

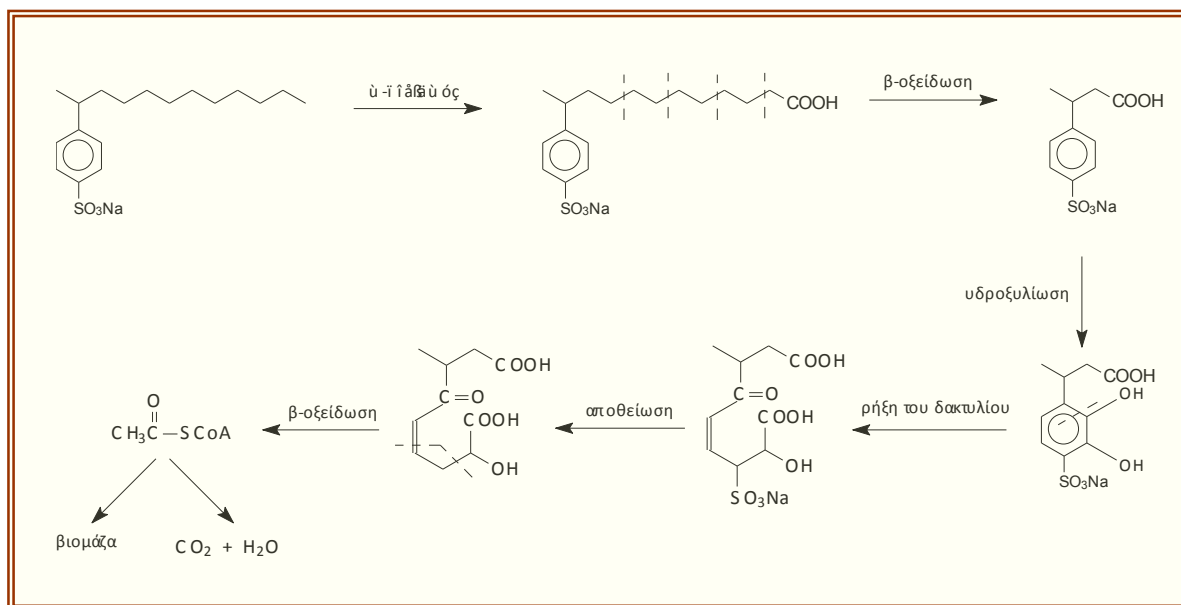
Η παρουσία διακλάδωσης σε μια υδρογονανθρακική αλυσίδα παρεμποδίζει την διαδικασία της β – οξείδωσης αν η διακλάδωση βρίσκεται σε β – άτομο άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται εναλλακτική οξειδωτική διαδικασία που αναφέρεται σαν α – οξείδωση. Στην διεργασία αυτή το άτομο άνθρακα οξειδώνεται σε κετονική ομάδα και η αλυσίδα άνθρακα ελαττώνεται με οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση.

4.2 Ανιοντικά τασενεργά

Τα ανιοντικά τασενεργά, όπως έχει αναφερθεί, είναι μόρια που περιέχουν μια υδρόφοβη υδρογονανθρακική αλυσίδα και μια τουλάχιστον υδρόφιλη κεφαλή αρνητικά φορτισμένη (π.χ. καρβοξυλική ή σουλφονική ή φωσφορική ομάδα). Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή τους μπορεί να είναι φυτικά και ζωικά λίπη και έλαια (φυσικές πρώτες ύλες) ή αργό πετρέλαιο και φυσικό αέριο (πετροχημικές πρώτες ύλες). Το σαπούνι ανήκει στα ανιοντικά τασενεργά και αποτελεί αντιπροσωπευτική ένωση των αλάτων των λιπαρών οξέων με αλκάλια. Παρά το γεγονός ότι σχημάτιζε αποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου (χαμηλή διαλυτότητα), αποδείχθηκε ότι βιοδιασπάται πλήρως σε μικρό χρονικό διάστημα. Η κύρια πορεία διάσπασης είναι μέσω της β -οξείδωσης που έχει περιγραφεί. Η χρήση των TBS δημιούργησε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα και όπως έχει αποδειχθεί από πληθώρα ερευνών έχει χαμηλή στοιχειώδη και ολική βιοδιασπασιμότητα για το λόγο αυτό αντικαταστάθηκαν από τα LABS. Τα δεδομένα για τα LABS δείχνουν ότι την στοιχειώδη βιοδιάσπαση ακολουθούν περαιτέρω διεργασίες, που έχουν σαν τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό προϊόντων ιζηματοποίησης και βιομάζας (ολική βιοδιάσπαση). Η διάσπαση είναι αποτέλεσμα ταυτόχρονων και διαδοχικών ενζυμικών αντιδράσεων.

Η πορεία της διάσπασης των LABS αποτελείται από τρία βασικά στάδια:

- οξείδωση της τελικής μέθυλο-ομάδας της αλυσίδας και επακόλουθη διάσπαση της αλυσίδας
- οξειδωτική διάσπαση του αρωματικού δακτυλίου
- αποθείωση του προϊόντος και περαιτέρω καταβολισμός σύμφωνα με τις γενικές μεταβολικές οδούς.



Σχήμα 25. Πορεία βιοδιάσπασης των LABS.

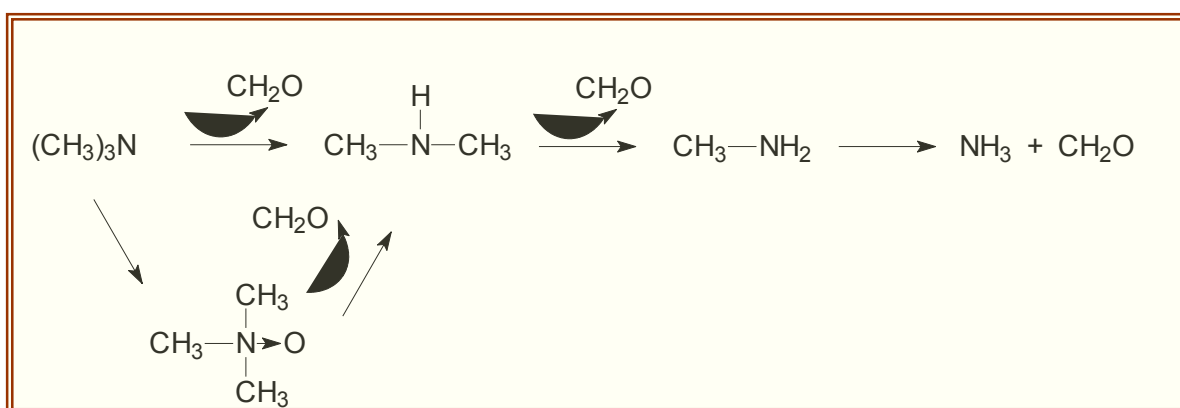
4.3 Κατιοντικά τασενεργά

Σαν κατιοντικά τασενεργά αναφέρονται μόρια που έχουν μια τουλάχιστον υδρόφοβη υδρογονανθρακική ουρά και μια υδρόφιλη κεφαλή θετικά φορτισμένη. Εξαιτίας του θετικού φορτίου τους, όταν βρεθούν ελεύθερα στο περιβάλλον, ροφώνται ισχυρά σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, όπως ιζήματα και λάσπες. Επίσης οι ενώσεις αυτές είναι ισχυρά τοξικές ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις για τα άλγη και τα ψάρια. Για την βιοδιάσπασή τους, αποδείχθηκε ότι απαιτείται αρχικά μερική οξείδωση με υπεριώδες φως που οδηγεί σε βιοδιασπώμενα προϊόντα. Από την άλλη η φωτοδιάσπαση με ηλιακό φως μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα «απείθαρχα» και παρόλο που τα αποτελέσματα των ερευνών είναι αντιφατικά είναι πολύ πιθανό το φως να διασπά σε κάποιο βαθμό τα άλατα του τεταρτοταγούς αμμωνίου.

Θα αναφερθούμε στην βιοδιάσπαση του τετραμέθυλοαμμωνίου χλωριδίου. Παρόλο που δεν αποτελεί τασενεργή ένωση έχει παρόμοια δομή με τα άλκυλοτριμέθυλοαμμωνιακά άλατα και η διάσπασή του έχει μελετηθεί εκτενώς. Η αρχική διάσπαση του άλκυλοτριμέθυλοαμμωνίου χλωριδίου οδηγεί στον σχηματισμό φορμαλδεΰδης και τριμεθυλαμίνης, που καταλύεται από την δράση της μονο - οξυγενάσης και γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μόνο – οξυγενάση είναι ένα ένζυμο που καταλύει οξείδωση υποστρωμάτων με αφαίρεση ατόμου υδρογόνου από το μόριο και εισαγωγή ατόμου οξυγόνου στο υπόστρωμα. Ο καταβολισμός της τριμεθυλαμίνης μπορεί να γίνει με δυο διαφορετικούς τρόπους. Σύμφωνα με τον πρώτο γίνεται οξείδωση της τριμεθυλαμίνης σε N-οξείδιο της τριμεθυλαμίνης, που καταλύεται από μόνο – οξυγενάση που εξαρτάται από το NADH. Στη συνέχεια το N-οξείδιο διασπάται σε διμεθυλαμίνη και φορμ αλδεϋδη. Η δεύτερη αντίδραση γίνεται από μικροοργανισμούς που συνθέτουν την αφυδρογονάση της τριμεθυλαμίνης η οποία μετατρέπει απευθείας την τριμεθυλαμίνη σε φορμαλδεϋδη και διμεθυλαμίνη. Και οι δύο τρόποι φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 26. Διάσπαση της τριμεθυλαμίνης.

Έρευνες έχουν δείξει ότι:

- αύξηση του μήκους της αλυσίδας αλκυλίου σε περιορισμένο βαθμό ελαττώνει την βιοδιασπασιμότητα των αλάτων του τεταρτοταγούς αμμωνίου,

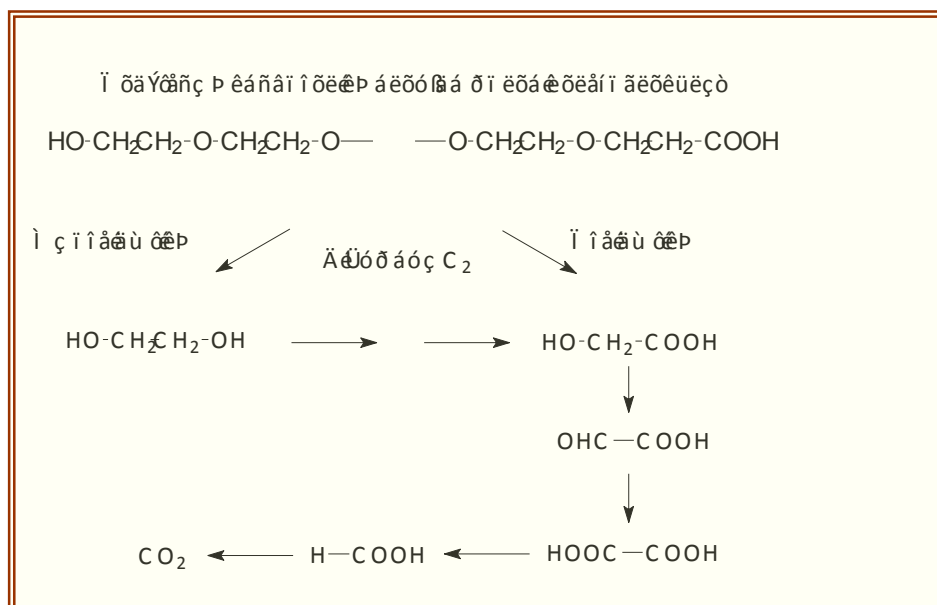
- η αντίσταση στη βιολογική διάσπαση κυρίως οφείλεται σε αύξηση του αριθμού των αλυσίδων αλκυλίου,
- η βενζυλική ομάδα στη θέση μεθυλικής ομάδας δεν επηρεάζει την βιοδιασπασιμότητα.

4.4 Μη – ιοντικά τασενεργά

Σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό των μη ιοντικών τασενεργών είναι η αλκοξυλική αλυσίδα. Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους μπορούν να προσβληθούν οι πολυγλυκολικές αλυσίδες που βασίζονται στο αιθυλενοξείδιο:

- Η αλυσίδα διασπάται από το τέλος κατά μια μονάδα γλυκόλης κάθε φορά. Η διάσπαση αυτή ονομάζεται ω – υδρόφιλη οδός.
- Η πολυγλυκολική αλυσίδα διασπάται τυχαία σε μικρότερες μονάδες γλυκόλης.

Τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν επαληθεύουν τον πρώτο τρόπο, που η προσβολή γίνεται στην άκρη του πολυμερούς. Παρόλα αυτά υπάρχουν και κάποια στοιχεία σύμφωνα με τα οποία ο μηχανισμός διάσπασης του αιθοξυλίου γίνεται με πολυπλοκότερο τρόπο από από μια απλή υδρόλυση μονάδων αιθυλενογλυκόλης. Ένας συμπληρωματικός μηχανισμός επίσης αναφέρεται που πιθανόν να είναι ο κυρίως μηχανισμός, όπου το ακραίο υδροξύλιο οξειδώνεται σε καρβοξυλικό οξύ και στη συνέχεια η μονάδα C₂ απομακρύνεται σαν γλυκοξυλικό οξύ, χωρίς την μεσολάβηση γλυκολικού οξέως.



Σχήμα 27. Μηχανισμός βιοδιάσπασης της πολυαιθύλενο γλυκόλης.

4.5 Επαμφοτερίζοντα τασενεργά

Οι ενώσεις που έχουν όξινες και αλκαλικές ιδιότητες ονομάζονται αμφοτερικοί ηλεκτρολύτες ή αμφολύτες. Σε όξινα διαλύματα σχηματίζουν κατιόντα, σε αλκαλικά σχηματίζουν ανιόντα και σε ουδέτερα σχηματίζουν “zwitterions” δηλαδή μόρια με δύο ιοντισμένες ομάδες με ισοδύναμο φορτίο. Τα μόρια που περιέχουν μια τέτοια ομάδα και συγχρόνως έχουν και μια υδρόφοβη αλυσίδα ονομάζονται επαμφοτερίζοντα (αμφοτερικά) τασενεργά και οι ομάδες που περιέχουν είναι συνήθως μια αμίνη και μια καρβοξυλομάδα (μπορεί να αντικατασταθεί με σουλφονική ή φωσφορική ομάδα). Δύο κύριες ομάδες αμφοτερικών τασενεργών υπάρχουν, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως:

Τα πραγματικά επαμφοτερίζοντα, είναι ενώσεις που έχουν ιοντικό φορτίο (στο ισοηλεκτρικό σημείο οι ενώσεις αυτές είναι φορτισμένες).

Οι βεταΐνες, που εμφανίζονται μόνο με μορφή “zwitterions” και μπορούν να θεωρηθούν παράγωγα της “βεταΐνης” (N,N,N-τριμέθυλο-γλυκίνη).

Τα επαμφοτερίζοντα τασενεργά λόγω της δομής τους, που είναι ανάλογη με αυτή των πρωτεϊνών, είναι συμβατά με βιολογικές δομές και άρα

βιοοδιασπώμενα σε αραιά υδατικά διαλύματα, θεωρώντας ότι η υδρόφοβη αλυσίδα είναι φυσικής προέλευσης. Η υδρόφοβη αλυσίδα διασπάται με τον μηχανισμό της ω - και β -οξείδωσης, που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Μετά την ω -οξείδωση παραμένει ένα υδρόφοβο μόριο χαμηλής μοριακής μάζας. Στην περίπτωση των άλκυλο-βεταϊνών προκύπτει η βεταΐνη που διασπάται σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία.

5. Στεγνό καθάρισμα

Το στεγνό ή ξηρό καθάρισμα, το οποίο χαρακτηρίζεται και σαν χημικό καθάρισμα αν και η απορρύπανση είναι φυσικό φαινόμενο. Αρχικά αναπτύχθηκε στο Παρίσι στα μέσα του 18^{ου} αιώνα.

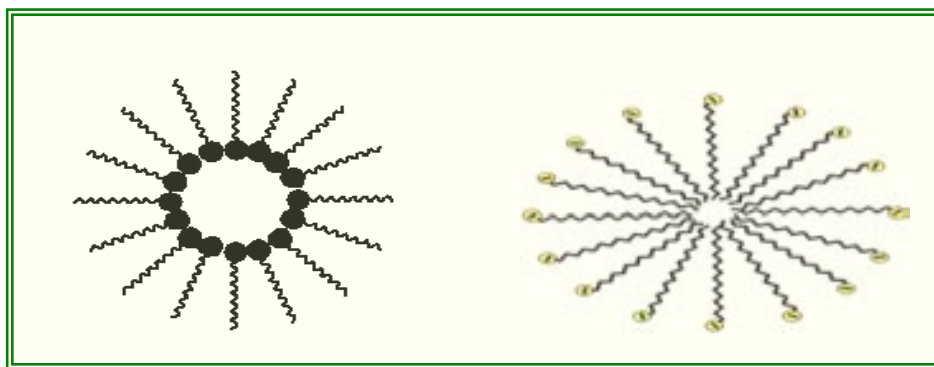
Ο όρος στεγνό καθάρισμα είναι αναμφίβολα παραπλανητικός, διότι και στη διαδικασία αυτή της απορρύπανσης γίνεται χρήση υγρού διαλύτη. Ενώ στο υγρό καθάρισμα διαλύτης είναι το νερό, στο ξηρό καθάρισμα γίνεται χρήση οργανικού διαλύτη.

Το στεγνό καθάρισμα χρησιμοποιείται τότε, όταν το νερό και τα τασενεργά θα μπορούσαν να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες αλλοιώσεις, όπως έκταση (ξεχειλωма) και συρρίκνωση (μάζεμα) σε ευαίσθητα υφάσματα, όπως μετάξι, μαλλί κ.ά. Τα προς καθαρισμό αντικείμενα εμβαπτίζονται πλήρως στον οργανικό διαλύτη. Ο οργανικός διαλύτης διαλύει και απομακρύνει τους λιπαρούς ρύπους. Μετά το πέρας της διαδικασίας του καθαρισμού, ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη και χρησιμοποιείται εκ νέου.

Οι οργανικοί διαλύτες είναι μη πολικοί. Σύμφωνα με την αρχή “όμοια διαλύουν όμοια” είναι σε θέση να διαλύσουν και να απομακρύνουν λιπαρούς δηλ. μη πολικούς ρύπους από το υπόστρωμα. Το πρόβλημα είναι πως διαλύονται οι υδατοδιαλυτοί δηλ. πολικοί ρύποι όπως άλατα ή ζάχαρα.

Η προσθήκη τασενεργών λύνει το πρόβλημα αυτό, διότι το υδρόφιλο πολικό τμήμα τους προσροφάται από τον υδατοδιαλυτό πολικό ρύπο και το υδρόφοβο μη πολικό τμήμα του τασενεργού μένει στο λουτρό. Ο προσανατολισμός των τασενεργών στο ξηρό καθάρισμα είναι αντίθετος απ’ ότι στο υγρό καθάρισμα.

Το τασενεργό αποσπά τον υδατοδιαλυτό ρύπο από το υπόστρωμα και σχηματίζοντας μικκύλια τον απομακρύνει. Η δομή των μικκυλίων είναι όπως στο παρακάτω σχήμα, οι υδρόφιλες κεφαλές προς το κέντρο περικυκλώνουν τον υδρόφιλο ρύπο και οι υδρόφοβες ουρές είναι προσανατολισμένες προς τον οργανικό ρύπο, ο οποίος με το ξέπλυμα απομακρύνει το ρύπο.



Σχήμα 28. Μικκύλια σε οργανικό διαλύτη, σε υδατικό διάλυμα

Τα τασενεργά που χρησιμοποιούνται, πρέπει να διαλύονται στους οργανικούς διαλύτες, όπως οι σουλφονωμένοι υδρογονάνθρακες, τα αλκυλαρυλο - σουλφονικά άλατα κ.α..

5.1 Οργανικοί διαλύτες

Στο ξηρό καθάρισμα οι οργανικοί διαλύτες, που χρησιμοποιούνται είναι:

- το τετραχλωροαιθάνιο, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
- τριχλωροαιθυλένιο
- τετραχλωροαιθυλένιο
- διοξείδιο του άνθρακα, CO_2

Το 1,1,2,2 τετραχλωροαιθυλένιο ή PER(C), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

Το τετραχλωροαιθάνιο $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$ και το τριχλωροαιθυλένιο ή (TRI) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClH}$, είναι οι πιο γνωστές αντιπροσωπευτικές ενώσεις των χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Είναι μη πολικοί διαλύτες γι' αυτό διαλύουν με ευκολία τους μη πολικούς λιπαρούς ρύπους. Ενώ η απορρυπαντική τους

ικανότητα είναι εξαιρετική, θεωρούνται επικίνδυνες χημικές ουσίες. Η ετήσια χρήση χλωριωμένων διαλυτών παγκοσμίως, στις διαδικασίες καθαρισμού και σαν διαλύτες, υπολογίζεται πάνω από 15 δισεκατομμύρια τόνους.

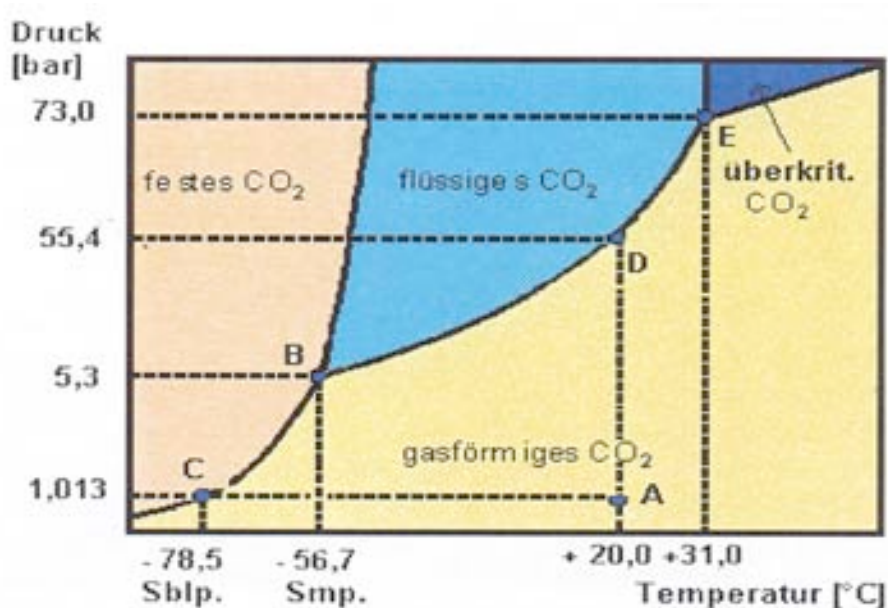
Είναι όμως τοξικοί για τον άνθρωπο, και τα συμπτώματα: ναυτία, υπνηλία, νάρκωση, επιποκές στο αναπνευστικό σύστημα και βλάπτουν το συκώτι και τα νεφρά. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος είναι ότι καταλήγουν στο έδαφος και μολύνουν τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια ύδατα, στο πόσιμο νερό το ανώτερο επιτρεπτό όριο είναι 0005 mg/L (EPA). Αποικοδομούνται πάρα πολύ αργά, όπου δια μέσου της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στα ζώα και στη συνέχεια στον άνθρωπο. Εξαιτίας της λιποδιαλυτότητας (μητρικό γάλα) καταλήγουν και βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου. Η άμεση δράση αυτών των ουσιών (1ppm) επειδή είναι πτητικοί αποτελούν έναν επιπλέον κίνδυνο. Ιδιαίτερα επικίνδυνα είναι για τους ανθρώπους που εργάζονται με αυτές τις ουσίες. Επιπλέον υπάρχουν ενδείξεις ότι το τετραχλωροαιθυλένιο είναι καρκινογεννές (καρκινογενή δράση στα ζώα αποδείχτηκε με πειράματα). Όμως οι αρνητικές επιδράσεις τόσο στο χώρο εργασίας, όσο και στο περιβάλλον με τις εκπομπές, απασχόλησε τη βιομηχανία, ότι πρέπει να ελαττωθεί ή χρήση του PER(C), ή να αντικατασταθεί.

Το τετραχλωροαιθυλένιο χρησιμοποιείται εκτός από το ξηρό καθαρίσμα σαν διαλύτης, στη βιομηχανία μετάλλων σαν λιπαντικό και στη βιομηχανία τροφίμων. Οι αυξανόμενες προσπάθειες τόσο των ερευνητών όσο και των βιομηχανιών, για εξεύρεση χημικών διαδικασιών που να ελαχιστοποιούν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, να μειώνουν την παραγωγή ή να αποφεύγουν τη χρήση επικίνδυνων ή τοξικών ουσιών στις χημικές διαδικασίες τους οδήγησαν στον πράσινο διαλύτη, το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.

Το διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι αέριο, άχρωμο, μη εύφλεκτο, με μεγάλη πυκνότητα. Σε θερμοκρασία 20⁰C και πίεση 55,4 bar συμπυκνώνεται σε ένα άχρωμο υγρό. Στο εμπόριο διατίθεται σε φιάλες υπό πίεση σε υγρή κατάσταση,

ή σαν ξηρός πάγος σε στερεή κατάσταση. Ελαττώνοντας την πίεση του υγρού διοξειδίου του άνθρακα το υγρό εξαερούμενο απορροφά μεγάλο ποσό θερμότητας, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη ψύξη και στερεοποίηση της υπόλοιπης ποσότητας του. Το σημείο πήξεως είναι -78°C . Το στερεό αποτελεί τον ξηρό πάγο και χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό μέσο. Το μόριο του δεν παρουσιάζει πολικότητα, επειδή είναι συμμετρικό. Το διοξείδιο του άνθρακα ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπάρχει σε διάφορες φάσεις.



Σχήμα 29. Διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, scCO₂

Το CO₂ σε θερμοκρασία 31°C και $P=73\text{ bar}$, μεταβαίνει στην υπερκρίσιμη φάση, σημείο E στο παραπάνω διάγραμμα..

Το κρίσιμο σημείο, όπου η κρίσιμη θερμοκρασία $T_c=31^{\circ}\text{C}$, η κρίσιμη πίεση $P_c=73\text{ bar}$, και η αντιπροσωπευτική κρίσιμη πυκνότητα $d_c=0,466\text{g/ml}$, είναι το τελικό σημείο της εξάχνωσης στο διάγραμμα φάσεων. Πέρα από το κρίσιμο σημείο αυτό δεν μπορεί υπό πίεση να υγροποιηθεί. Παρουσιάζει χαμηλή

πυκνότητα και χαμηλό ιξώδες. Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα συμπεριφέρεται και σαν υγρό και σαν αέριο.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητές του τον καθιστούν εξαιρετο διαλύτη.

Είναι μη τοξικός, μη εύφλεκτος, χαμηλού κόστους, ασφαλής, ενεργειακά αποδοτικός, ελαχιστοποιεί τα απόβλητα και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί.

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα είναι ο ιδανικός εναλλακτικός διαλύτης στις παρακάτω εφαρμογές:

- Αντικαθιστά τους πτητικούς διαλύτες (VOCs), οι οποίοι ευθύνονται για την δημιουργία και επιδείνωση της τρύπας του όζοντος, στη χημική σύνθεση και στην εκχύλιση φυσικών προϊόντων.
- Αντικαθιστά το PERC στο στεγνό καθάρισμα
- Αντικαθιστά τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά μετάλλων.

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, scCO_2 αποτελεί την πρώτη επιλογή σαν διαλύτης σε ευαίσθητες χημικές συνθέσεις αλλά και σαν αντιδραστήριο.

Χρησιμοποιείται ακόμα στη βιομηχανία τροφίμων για την αφαίρεση της καφεΐνης από τον καφέ, στη βιομηχανία καλλυντικών και φαρμάκων.

5.2 Υγρό διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα είναι επίσης ένας εξαιρετος διαλύτης.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι γνωστό σαν συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα. Η φυσική του κατάσταση εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που θα βρεθεί. Το διάγραμμα φάσεων (προηγούμενη σελίδα) απεικονίζει τη δυνατότητα των φυσικών καταστάσεων σε διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες.

Παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1,013 bar το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται σε αέρια φάση. Με αύξηση της πίεσης υγροποιείται το

αέριο. Αυτό επιτυγχάνεται ήδη στους σε θερμ οκρασία περιβάλλοντος και πίεση 55,4 bar.

Το σημείο B είναι το τριπλό σημείο του διοξειδίου του άνθρακα. Σ' αυτό το σημείο συνυπάρχει και στις τρεις φάσεις, την αέρια την υγρή και την στερεή. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι μη πολικός διαλύτης και σύμφωνα με την αρχή, «τα όμοια διαλύουν όμοια» έχει την ικανότητα να διαλύει μη πολικές ουσίες, όπως λίπη και έλαια αλλά και λιπαρούς ρύπους.

Το CO₂ θεωρείται ως ένας καταπληκτικός διαλύτης. Παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα έναντι του PERC:

- μη τοξικός
- μη εύφλεκτος
- ασφαλής
- ενεργειακά αποτελεσματικός
- χαμηλού κόστους
- ελαχιστοποιεί τα απόβλητα και
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου

Το αποτέλεσμα όμως δεν είναι τόσο ικανοποιητικά όπως του υπερχλωροαιθυλενίου. Ιδιαίτερα οι υδατοδιαλυτοί ρύποι, όπως άλατα υπολείμματα ιδρώτα και ζάχαρι από ποτά, απομακρύνονται με δυσκολία χρησιμοποιώντας καθαρό διοξείδιο του άνθρακα.

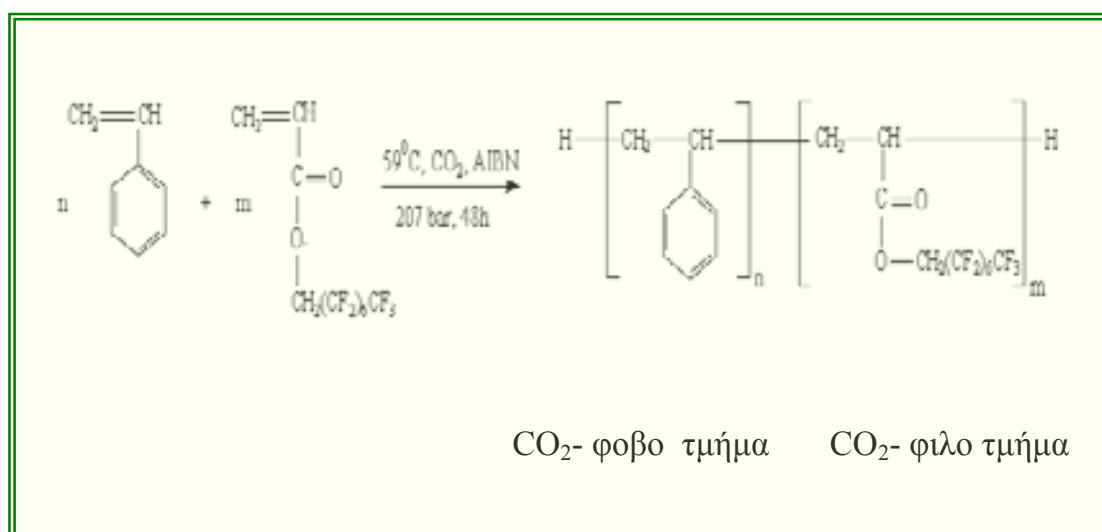
Γι' αυτό το λόγο έπρεπε να βρεθεί μια ουσία παρόμοιας δράσης των τασενεργών σε νερό, η οποία να βελτιώνει τη διαλυτότητα των υδρόφιλων και υδρόφοβων ρύπων στο υγρό CO₂.

5.2.1 Τασενεργό του Desimone

Για το σχεδιασμό και την εφαρμογή του τασενεργού για το CO₂, απονεμήθη, το 1997 στον J.M. DeSimone το ακαδημαϊκό βραβείο της πράσινης χημείας.

Ο χημικός Joseph M. Desimone κατάφερε να αναπτύξει πολυμερή, τα οποία παρουσιάζουν την ιδιότητα να διαλύουν τόσο τους υδρόφιλους, όσο και τους υδρόφοβους ρύπους με διαλύτη το υγρό διοξείδιο του άνθρακα. με αποτέλεσμα το υγρό CO₂ σε συνδυασμό με τη νέα αυτή χημική ουσία να αποτελεί ένα νέο διαλύτη με εξαιρετική απόδοση για το ξηρό καθάρισμα.

Η σύνθεση του Desimone-τασενεργού (παρακάτω σχήμα) είναι μια αντίδραση συμπολυμερισμού, μεταξύ στυρόλιου και 1,1-διωδρουπερφθοροοκτυλ-ακρυλεστέρα με αζω -δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο, διαλύτης είναι το CO₂ ,σε συνθήκες P=207 bar και T=59 ° C. Στην αρχή έχουμε φθορίωση του μονομερούς και ακολουθεί ο συμπολυμερισμός.



Εφαρμογές του τασενεργού - CO₂

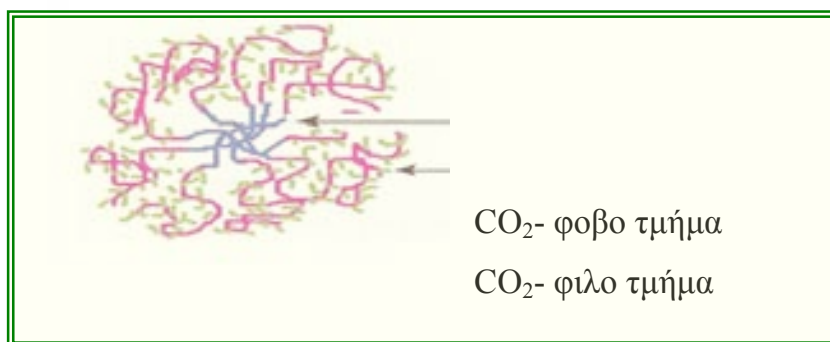
Αντικατάσταση του συμβατών αλογονωμένων οργανικών διαλυτών .

Χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες για τον πλήρη καθαρισμό των ιατρικών συσκευών, στις χημικές παρασκευές και τη βιομηχανία ενδυμάτων.

Η δράση του DeSimone –τασενεργού

Το τασενεργό αυτό, είναι ένα πολυμερές, το οποίο αποτελείται από ένα “CO₂-φιλο” τμήμα που έλκει το CO₂ και ένα CO₂-φοβο που απωθεί το CO₂.

Το CO₂-φιλο τμήμα έχει την ικανότητα να δρα είτε σαν λιπόφιλο είτε σαν υδρόφιλο. Όταν το πολυμερές αυτό έρθει σε επαφή με το υγρό CO₂, τότε σχηματίζονται μικύλλια, τα CO₂-φιλα τμήματα περιβάλλουν τα CO₂-φοβα και τα περικλείουν.



Σχήμα 30. Μικύλλια στο υγρό CO₂ με το DeSimone-τασενεργό

Η δομή των μικυλλίων περικλείει στο εσωτερικό της υλικά, έλαια και λίπη δηλ. το υδρόφοβο τμήμα., και δίνει τη δυνατότητα στο CO₂ –διαλύτη να τα απομακρύνει.

Η συγκεκριμένη διαδικασία εφαρμόζεται προς το παρόν από την Εταιρεία Τεχνολογίας Μικυλλίων. Αυτή δημιουργήθηκε το 1995 από τον J.M. Desimone, T.Romack και J. McLain. Η εταιρεία αυτή κατασκευάζει μηχανές για το χημικό καθάρισμα που χρησιμοποιούν υγρό CO₂ και τασενεργό και έτσι μπορούν να αντικαταστήσουν το επιβλαβές PERC.

To Dry wash prozess είναι μια άλλη μέθοδος ανάπτυξης της διαδικασίας τεχνολογίας μικυλλίων. Εδώ ο ρύπος απομακρύνεται, με ψεκασμό του υγρού CO₂, από τα υφάσματα και τις επιφάνειες.

Με την υψηλή πίεση, με την οποία το υγρό ψεκάζεται, οι ίνες των υφασμάτων τεντώνονται, χαλαρώνουν και ο ρύπος διαλύεται και απομακρύνεται. Η πρόσθεση του τασενεργού στο υγρό CO₂ υποστηρίζει και βελτιώνει επίσης την όλη διαδικασία της διάλυσης και απομάκρυνσης του ρύπου.

Η αντικατάσταση των αλογονωμένων υδρογονανθράκων στο χημικό καθάρισμα με ένα διαλύτη φιλικό προς το περιβάλλον, αποτελεί παράδειγμα για την πραγματοποίηση μιας κεντρικής αρχής της πράσινης χημείας:

Αντικατέστησε τοξικούς διαλύτες, όπου είναι δυνατόν με ασφαλείς εναλλακτικούς.

6. Οι υπέρηχοι

Η μελέτη των υπερήχων είναι μια καινούρια επιστήμη παρόλη την ευρεία χρήση της και την εξαιρετικά ενδιαφέρουσα εξέλιξή της. Οι υπέρηχοι έχουν χρησιμοποιηθεί για ποικίλους σκοπούς που περιλαμβάνουν περιοχές τόσο διαφορετικές όπως η επικοινωνία με ζώα, η ανίχνευση ρωγμών σε κτίρια, η σύνθεση χημικών και η θεραπεία ασθενειών. Οι κύριες περιοχές χρήσεις των υπερήχων είναι τρεις:

- Ηχοχημεία με αφετηρία την χημεία και την φυσική: περιλαμβάνει σύνθεση, κατάλυση και βασική έρευνα για τις κοιλότητες (κυρίως ακαδημαϊκή έρευνα).
- Ισχυροί υπέρηχοι με αφετηρία την μηχανική και τις διεργασίες: περιλαμβάνει καθαρισμό, συγκόλληση και επεξεργασία υλικών (ενδιαφέρεται κυρίως η βιομηχανία).
- Διαγνωστικοί υπέρηχοι που περιλαμβάνουν μη καταστρεπτικές δοκιμές (NDE) και ιατρικές εξετάσεις (προσελκύει το ενδιαφέρον τόσο των ακαδημαϊκών όσο και της βιομηχανίας).

Στον πίνακα φαίνονται κάποιες βιομηχανικές χρήσεις των υπερήχων.

Ορισμένες βιομηχανικές **χρήσεις** των υπερήχων.

Πεδίο	Εφαρμογή
Συγκολλήσεις πλαστικών	Κατασκευή θερμοπλαστικών αντικειμένων
Καθαρισμός	Καθαρισμός σε υδατικά μέσα μηχανολογικών μερών, ιατρικών οργάνων και κοσμημάτων
Κοπή	Ακριβής διάτρηση και κοπή όλων των υλικών από κεραμικά μέχρι προϊόντα κατεψυγμένων τροφίμων
Θεραπευτικά φάρμακα	Καταστροφή καρκινικών ιστών (HIFU), διαλυτοποίηση θρόμβων αίματος, βελτιωμένη χημειοθεραπεία
Διεργασίες	Πιγμένα και στερεά αιωρήματα σε υγρά μέσα, κρυστάλλωση, διήθηση, ξήρανση, απομάκρυνση αερίων, απομάκρυνση αφρού, ομογενοποίηση, γαλακτωματοποίηση, διαλυτοποίηση, καταστροφή συσσωματωμάτων, εκχύλιση.
Ηχοχημεία	Ηλεκτροχημεία, προστασία του περιβάλλοντος, κατάλυση, σύνθεση

Ηχοχημεία είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επίδραση των υπερηχητικών ακουστικών κυμάτων στις χημικές αντιδράσεις. Η ορολογία συμφωνεί με αυτή των ήδη υπάρχουσών τεχνικών που χρησιμοποιούν φως (φωτοχημεία) και ηλεκτρισμό (ηλεκτροχημεία) για να επιτευχθεί χημική ενεργοποίηση. Σε αντίθεση με τις τεχνικές αυτές η Ηχοχημεία δεν απαιτεί κάποιο συγκεκριμένο χαρακτηριστικό του συστήματος που θα ενεργοποιηθεί π.χ. την παρουσία χρωμοφόρου ή αγωγίμου μέσου αντίστοιχα. Για χημικές εφαρμογές, οι υπέρηχοι απαιτούν μόνο την παρουσία ενός υγρού μέσου στο οποίο θα μπορούν να σχηματισθούν κοιλότητες ώστε να μεταδώσουν την ισχύ τους. Επιπρόσθετα, η Ηχοχημεία παρουσιάζεται σαν μια από τις πρώτες επιλογές όταν αναφερόμαστε σε νέες τεχνολογίες σε μια πληθώρα πεδίων σαν βοηθητική επεξεργασία στην διατήρηση ενέργειας και στην ελαχιστοποίηση των αποβλήτων. Η Ηχοχημεία συνάδει με τις παρακάτω αρχές της Πράσινης Χημείας:

- Χρήση λιγότερο επικίνδυνων χημικών ουσιών και περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών.
- Ανάπτυξη συνθηκών αντίδρασης με σκοπό την αύξηση της εκλεκτικότητας.
- Ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας και των χημικών μετατροπών.
- Χρήση εναλλακτικών ή ανανεώσιμων πρώτων υλών.

Το ενδιαφέρον για την Ηχοχημεία συνοδεύεται από παράλληλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων συσκευών για την παραγωγή υπερήχων. Τα τελευταία χρόνια έρευνες γίνονται χρησιμοποιώντας συχνότητες διαφορετικές από αυτές που φυσιολογικά θα σχετίζονται με την ηχοχημεία (συνήθως χρησιμοποιούνται 20 KHz για σύστημα probe και 40 KHz για λουτρό υπερήχων). Στην ουσία, κάθε συχνότητα που έχει τη δυνατότητα να δημιουργεί κοιλότητες σε ένα υγρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ηχοχημεία. Εμπεριέχονται δηλαδή συχνότητες από την περιοχή των υπό-ήχων μέχρι την περιοχή των ήχων που μπορεί να

ακούσει ο άνθρωπος ακόμη και οι διαγνωστικοί υπερήχοι (πάνω από 1 MHz) και φτάνει σε ένα όριο που ορίζεται ως η συχνότητα πάνω από την οποία δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός κοιλοτήτων (περίπου 3 MHz). Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται ένας νέος ευρύτερος ορισμός για την Ηχοχημεία και τη χρήση των ήχων στην χημεία.

6.1 Ιστορική αναδρομή

Η βάση των σημερινών υπερήχων βρίσκεται στο 1880 με την ανακάλυψη των πιεζοηλεκτρικών αποτελεσμάτων από τους Κιουρί.

Marie Curie



Pierre Curie



Fransis Galton



Στη συνέχεια ανακαλύφθηκαν οι μετατροπείς, που αποτελούν βασικό τμήμα των συσκευών υπερήχων. Η πρώτη μορφή ενός μετατροπέα υπερήχων ήταν μια σφυρίχτρα που ανακαλύφθηκε από τον Fransis Galton (1822 – 1911) το 1883 κατά την έρευνά του σχετικά με τις συχνότητες της ανθρώπινης ακοής (η σφυρίχτρα πήρε το όνομά του). Η πρώτη εμπορική εφαρμογή υπερήχων χρονολογείται το 1917 με την τεχνική ηχοβολίδων (echo sounding) που ανακαλύφθηκε από τον Paul Langevin (1872 – 1946) για τον υπολογισμό του βάθους του νερού. Η αυθεντική ηχοβολίδα εξελίχθηκε στο υποθαλάσσιο SONAR (SOund Navigation And Ranging) για ανίχνευση υποβρυχίων κατά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο (όταν κάποιο αντικείμενο βρισκόταν ανάμεσα στην βάρκα και τον πυθμένα παραγόταν ένας ήχος). Στην Αγγλία το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε από την ASDIC (Allied Submarine Detection Investigation

Committee) κατά τη διάρκεια του πολέμου και υπήρξε ο πρόδρομος του αντίστοιχου RADAR (RAdio Detection And Ranging system). Ουσιαστικά όλες οι απεικονίσεις από τους ιατρικούς υπερήχους μέχρι τις μη καταστρεπτικές δοκιμασίες βασίζονται στον ίδιο τύπο ηχοβολίδων. Οι χημικές εφαρμογές υπερήχων υψηλών συχνοτήτων αφορούν μετρήσεις είτε της ταχύτητας του ήχου κατά τη δίοδό του από το μέσο είτε το βαθμό που απορροφήθηκε ο ήχος κατά τη δίοδό του. Οι μετρήσεις αυτές είναι διαγνωστικές και δεν επηρεάζουν τη χημεία του συστήματος που μελετάται. Όταν εφαρμόζονται ισχυρότεροι υπέρηχοι σε χαμηλές συχνότητες πιθανόν στο σύστημα να συμβαίνουν χημικές μεταβολές σαν αποτέλεσμα των παραγόμενων ηχητικών κοιλοτήτων.

Paul Langevin



Sir John Thornycroft



Lord Rayleigh



Οι κοιλότητες σαν φαινόμενο ταυτοποιήθηκαν και αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1895 από τον Sir John Thornycroft και τον Sidney Barnaby. Ο Lord Rayleigh αξιωματικός του Βασιλικού Ναυτικού έκανε μια παραγωγική εργασία στο πεδίο των κοιλοτήτων που επαλήθευσε ότι τα αποτελέσματα οφειλόταν σε τεράστιους στροβίλους, θερμοκρασίες και πιέσεις που δημιουργούνται όταν η κοίλη φυσαλίδα καταστρεφόταν (μοντέλο θερμού σημείου). Στην ίδια εργασία παρατήρησε ότι η συντριβή των φυσαλίδων και των κοιλοτήτων είναι η πηγή του ήχου που δημιουργείται όταν το νερό θερμαίνεται κοντά στο σημείο βρασμού του. Από το 1945 η κατανόηση του φαινομένου των κοιλοτήτων συνέβαλε σε σημαντικές ανακαλύψεις τόσο στον τομέα των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων όσο και στον σχεδιασμό μετατροπέων

(δηλ. συσκευών που μετατρέπουν τα ηλεκτρικά σε μηχανικά σήματα και αντίστροφα). Αποτέλεσμα αυτών ήταν η γρήγορη επέκταση των εφαρμογών των ισχυρών υπερήχων σε χημικές διεργασίες, ένα θέμα που έγινε γνωστό ως “Ηχοχημεία”.

Πίνακας 1. Σημαντικές χρονολογίες στην ιστορία των υπερήχων.

1880	Ανακάλυψη των πιεζοηλεκτρικών αποτελεσμάτων
1883	Πρώτος μετατροπέας υπερήχων από τον Galton
1894	Η δημιουργία κοιλοτήτων, αποτελεί φαινόμενο που αναγνωρίστηκε και μελετήθηκε σε έλικες (Thornycroft, Barnaby)
1915-17	Ο Langevin ανοίγει το δρόμο για την ακουστική των υπερήχων
1917	Πρώτο μαθηματικό μοντέλο για την διάσπαση των κοιλοτήτων που προβλέπει τεράστιες τοπικές θερμοκρασίες και πιέσεις (Rayleigh)
1927	Πρώτη δημοσιευμένη εργασία για τα χημικά αποτελέσματα των υπερήχων (Richards and Loomis, J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 3086)
1933-35	Παρατήρηση των αποτελεσμάτων της ηχοφωταύγειας.
1933	Αναφορές για την ελάττωση του ιξώδους διαλυμάτων πολυμερών από εφαρμογή υπερήχων
1943	Πρώτη Πατέντα για καθαρισμό με υπερήχους (German Pat. 733.470)
1944	Πρώτη Πατέντα για γαλακτωματοποίηση με υπερήχους (Swiss Pat. 394.390)
1950s	Ενίσχυση της έρευνας των κοιλοτήτων και των υπερήχων, αύξηση του αριθμού εφαρμογών των υπερήχων
1950	Επίδραση των υπερήχων σε χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μέταλλα (Renaud)
1950	Μοντέλο θερμού σημείου (hot spot) (Noltingk, Neppiras)
1953	Πρώτη ανασκόπηση σχετικά με τις επιδράσεις των υπερήχων (Barnartt)

1963	Εισαγωγή της συγκόλλησης πλαστικών με υπερήχους (Plastic ultrasonic welding)
1964	Πρώτη μονογραφία για τις φυσικές, χημικές και βιολογικές επιδράσεις των υπερήχων (Elpiner)
1970s	Αναγέννηση της έρευνας για την ηχοχημεία
Μέχρι το 1980	Ανάπτυξη της έρευνας για τις επιδράσεις της ηχοχημείας
1986	Πρώτη διεθνής συνάντηση για την ηχοχημεία
1990	Ίδρυση της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Ηχοχημεία και 1 ^η Συνάντηση της ESS

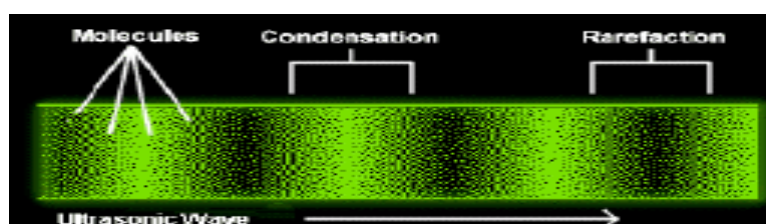
6.2 Συχνότητες που χρησιμοποιούνται

Ο **ήχος** μεταφέρεται σε ένα μέσο με πρόκληση παλμικής κίνησης των μορίων μέσα στο οποίο θα ταξιδέψει. Η κίνηση μπορεί να απεικονιστεί (γίνει ορατή) όπως σαν τον δημιουργούμενο κυματισμό όταν ένα χαλίκι πέφτει σε μια γαλήνια λίμνη. Τα κύματα κινούνται αλλά τα μόρια του νερού, που αποτελούν το κύμα, επανέρχονται στην κανονική τους θέση αφού περάσει το κύμα.

Μια άλλη αναπαράσταση υπάρχει από την επίδραση ξαφνικού τινάγματος της άκρης οριζόντιου τεντωμένου σχοινιού. Στην περίπτωση αυτή η παλμική ενέργεια μεταφέρεται μέσω του σχοινιού σαν συμπιεσμένο κύμα που φαίνεται να ταξιδεύει σε όλο το μήκος του. Αυτό αποτελεί ένα απλό συμπιεσμένο κύμα και δεν ισοδυναμεί με αυτό του ήχου, το οποίο είναι μια ολόκληρη σειρά από τέτοια συμπιεσμένα κύματα που διαχωρίζονται μεταξύ τους από κύματα εκτόνωσης.



Ο **τόνος** (ή η νότα) του ήχου που παράγεται από αυτή την σειρά κυμάτων εξαρτάται από τις **συχνότητες** τους π.χ. ο αριθμός των κυμάτων που περνάνε από ένα καθορισμένο σημείο στη μονάδα του χρόνου. Στην φυσική τα κύματα ήχου συχνά αναπαρίστανται σαν σειρά κάθετων γραμμών ή σκιασμένων χρωμάτων όπου ο διαχωρισμός των γραμμών ή η ένταση του χρώματος παριστάνουν την ένταση του ήχου ή ακόμη και σαν ημιτονοειδές κύμα όπου η ένταση φαίνεται από το πλάτος.

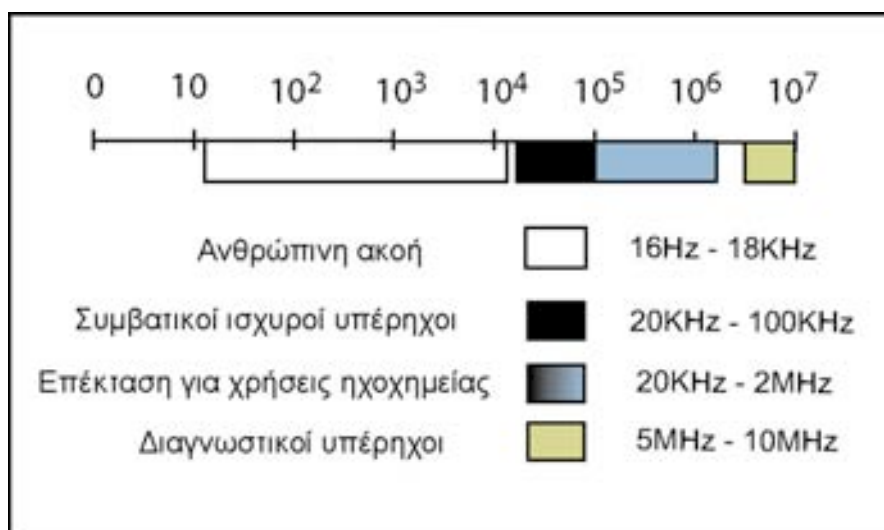


Οι φυσικές επιδράσεις των παλμικών ήχων γίνονται καλύτερα κατανοητές όταν βρισκόμαστε μπροστά σε ένα ηχείο που παίζει δυνατά μουσική. Ο ήχος μεταφέρεται μέσω του αέρα και όχι μόνο τον ακούμε αλλά τον αισθανόμαστε στο σώμα μας μέσω της επιδερμίδας.



Τις μπάσες (χαμηλές) νότες τις αισθάνεται το σώμα ευκολότερα από ότι τις ψηλές νότες και αυτό σχετίζεται με την συχνότητα του παλμού που δημιουργεί τον ήχο. Οι ήχοι χαμηλών συχνοτήτων μπορούν να γίνουν ακουστοί περίπου στα 18Hz (1Hz = 1Herz = 1 κύκλος ανά δευτερόλεπτο) αλλά όσο οι συχνότητες αυξάνονται (γίνονται πιο υψηλοί οι τόνοι) είναι δυσκολότερο για

το σώμα να ανταποκριθεί και αυτή η αίσθηση χάνεται . Οι ήχοι υψηλών συχνοτήτων, ενώ δεν προκαλούν εμφανείς επιδράσεις στο σώμα, προκαλούν σοβαρές ενοχλήσεις στην ακοή π.χ. ο ήχος μικρόφωνου από το ηχείο. Σε ακόμη υψηλότερες συχνότητες το αυτί δυσκολεύεται να ανταποκριθεί και τελικά η ανθρωπινή ακοή κυμαίνεται φυσιολογικά περίπου στα 18Hz - 20kHz για τους ενήλικες , οι ήχοι πάνω από αυτό το όριο δεν είναι ακουστοί και ορίζονται σαν υπέρηχοι. Η ευρεία κατάταξη των υπερήχων σαν ήχοι με συχνότητες πάνω από 20 kHz και μέχρι 100MHz μπορεί να γίνει σε δυο ευδιάκριτες περιοχές τους Ισχυρούς και τους Διαγνωστικούς. Οι πρώτοι βρίσκονται γενικά σε χαμηλότερες συχνότητες όπου παράγεται μεγαλύτερη ακουστική ενέργεια για την πρόκληση κοιλοτήτων σε ένα υγρό , που είναι η πηγή των χημικών αποτελεσμάτων. Η Ηχοχημεία φυσιολογικά χρησιμοποιεί συχνότητες μεταξύ 20 και 40kHz απλά επειδή αυτό το εύρος χρησιμοποιείται σε κοινούς εργαστηριακούς εξοπλισμούς. Παρόλα αυτά εφόσον οι ακουστικές κοιλότητες σε ένα υγρό μπορούν να παραχθούν και πάνω από αυτές τις συχνότητες, πρόσφατες έρευνες στην ηχοχημεία χρησιμοποιούν ευρύτερο φάσμα συχνοτήτων. Υψηλές συχνότητες υπερήχων περίπου στην περιοχή των 5MHz και πάνω δεν μπορούν να δημιουργήσουν κοιλότητες και η περιοχή αυτή χρησιμοποιείται για ιατρικές αναπαραστάσεις. Μια σφυρίχτρα που παράγει συχνότητες 20 kHz δεν είναι ακουστή από τον άνθρωπο αλλά είναι ακουστή από τους σκύλους και δεν προκαλεί φυσικές ζημιές σε κανέναν από τους δύο παρόλο που βρίσκεται στην περιοχή των Ισχυρών υπερήχων και επηρεάζει την χημική δραστηριότητα. Ακόμη κι αν χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο δεν θα επηρεάσει καμία χημική αντίδραση. Αυτό συμβαίνει γιατί ενώ παράγεται ενέργεια ήχων στον αέρα, αυτή δεν μπορεί να μεταφερθεί σε υγρό. Το πλήρες φάσμα ήχου και οι υποδιαιρέσεις του φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 31. Φάσμα ήχου και συχνότητες που σχετίζονται με την ηχοχημεία.

Όπως αναφέρθηκε όλοι οι ήχοι διαδίδονται μέσω μιας σειράς συμπίεσης και εκτόνωσης κυμάτων εισαγομένων στα μόρια του μέσου από το οποίο περνάνε. Σε ικανοποιητικά υψηλή ισχύ ο κύκλος εκτόνωσης μπορεί να υπερβεί της ελκτικές δυνάμεις των μορίων του υγρού και να σχηματιστούν κοίλ εσφυσαλίδες. Όταν οι κοιλότητες καταστραφούν σε επιτυχείς κύκλους συμπίεσης παράγουν την ενέργεια για χημικά και μηχανικά αποτελέσματα.

6.3 Μέθοδοι εισαγωγής υπερήχων στο σύστημα

Οι πρώτες έρευνες της ηχοχημείας σχετίζονταν με την πηγή των υπερήχων. Η ενέργεια παράγεται μέσω υπερηχητικού μετατροπέα, μιας συσκευής της οποίας μηχανική και ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε ενέργεια ήχων. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι υπερηχητικών μετατροπέων που χρησιμοποιούνται στην ηχοχημεία:

- Μετατροπέας liquid – driven
- Μετατροπέας magnetostrictive
- Πιεζοηλεκτρικός μετατροπέας

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι εισαγωγής υπερήχων στο αντιδρών σύστημα και από αυτούς μόνο οι δυο πρώτοι χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε χημικά εργαστήρια.

Πίνακας 2. Μέθοδοι εισαγωγής υπερήχων σε ένα σύστημα

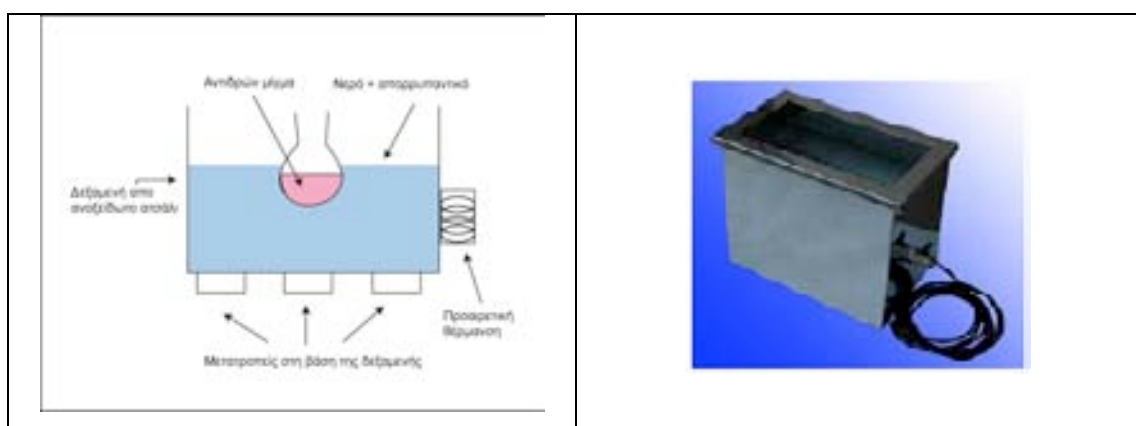
• Εμβάπτιση του αντιδραστήρα σε δεξαμενή με υγρό που υποβάλλεται σε υπερήχους (π.χ. φιάλη βυθισμένη σε λουτρό καθαρισμού)
• Εμβάπτιση πηγής υπερήχων απευθείας στο αντιδρών μέσο (π.χ. τοποθέτηση probe σε δοχείο αντίδρασης)
• Χρήση αντιδραστήρα που έχει κατασκευαστεί με υπερηχητικά παλλόμενα τοιχώματα (π.χ. σωλήνας που λειτουργεί μέσω ακτινωτών παλμών)

Η πλειοψηφία των συστημάτων αυτών βασίζεται στην λειτουργία του μετατροπέα piezoelectric σαν πηγή των ισχυρών υπερήχων και όλες οι μέθοδοι έχουν το μειονέκτημα ότι η βέλτιστη λειτουργία επιτυγχάνεται σε μια σταθερή συχνότητα που εξαρτάται από τον συγκεκριμένο μετατροπέα που χρησιμοποιείται. Για τα περισσότερα συστήματα probe η συχνότητα αυτή είναι 20 KHz ενώ για τα λουτρά είναι 40 KHz.

6.3.1 Λουτρό υπερήχων

Το λουτρό υπερήχων είναι από παλιά ευρέως διαθέσιμη και φθηνή πηγή υπερήχων για τα χημικά εργαστήρια. Παρόλο που είναι πιθανή η χρήση του ίδιου του λουτρού σαν δοχείο αντίδρασης αυτό σπάνια συμβαίνει εξαιτίας των προβλημάτων που σχετίζονται με χημικές αλληλεπιδράσεις των τοιχωμάτων του λουτρού και παραγόμενων ατμών και αερίων που παραμένουν στο δοχείο. Τυπικές χρήσεις περιλαμβάνουν την βύθιση γυάλινων δοχείων αντίδρασης στο λουτρό. Αυτό αποτελεί σημαντική εφαρμογή, γιατί οι συμβατικές συσκευές μπορούν να μεταφερθούν απευθείας στο λουτρό και να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα ή σταθερή πίεση και να διατηρηθεί κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης Ηχοχημείας.

Είναι σημαντικό να βρεθεί η βέλτιστη θέση για το δοχείο αντίδρασης μέσα στο λουτρό τόσο κάθετα, εξαιτίας του διακριτού μήκους κύματος του ήχου στο νερό όσο και οριζόντια, ανάλογα με τον μετατροπέα στη βάση. Η απλούστερη μέθοδος είναι να τοποθετηθεί το δοχείο εκεί που παρατηρείται μέγιστη αναταραχή στην επιφάνεια του υγρού που περιέχει τη φιάλη.

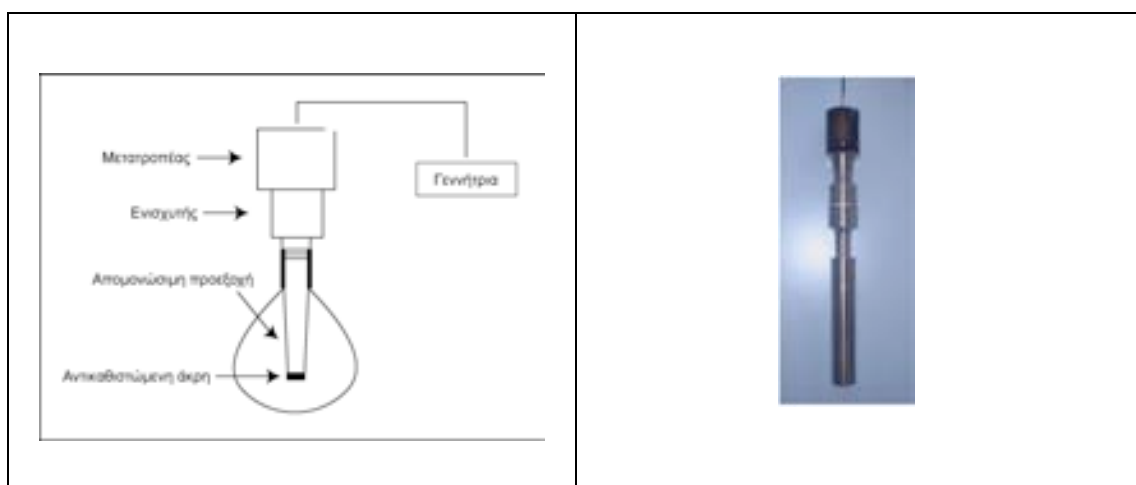


Σχήμα 32. Λουτρό υπερήχων.

6.3.2 Σύστημα probe

Για την αύξηση της ισχύος των υπερήχων που απαιτείται σε μια αντίδραση είναι επιθυμητό να εισάγεται η ενέργεια απευθείας στο σύστημα παρά να βασίζεται στη μεταφορά δια μέσου του νερού της δεξαμενής και των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης. Η απλούστερη μέθοδος είναι να εισαγάγουμε το υπερηχητικά παλλόμενο άκρο ενός ηχητικού probe στο δοχείο αντίδρασης. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του συστήματος probe έναντι του λουτρού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

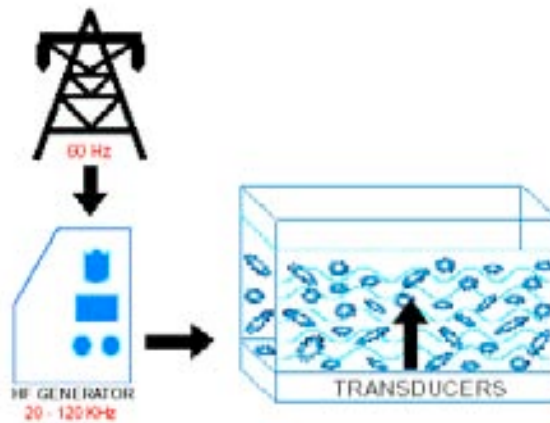
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
1) Έλεγχος της ισχύος των υπερήχων που μεταφέρονται στο σύστημα	1) Πιο ακριβό
2) Μέγιστη ισχύς	2) Λιγότερο βολικό στη χρήση
3) Παρέχει ανάμιξη του διαλύματος	3) Διάβρωση μεταλλικών μερών με κίνδυνο αφ' ενός την επιμόλυνση του συστήματος και αφ' ετέρου απώλειες λόγω ελάττωσης του μεγέθους της συσκευής



Σχήμα 33. Σύστημα probe.

6.4 Θεωρία των κοιλοτήτων

Τα υπερηχητικά κύματα είναι κύματα μηχανικής πίεσης που δημιουργούνται ενεργοποιώντας τον μετατροπέα με υψηλή συχνότητα, υψηλή τάση ρεύματος που παράγεται από ηλεκτρονικό ταλαντωτή (γεννήτριες ισχύος).

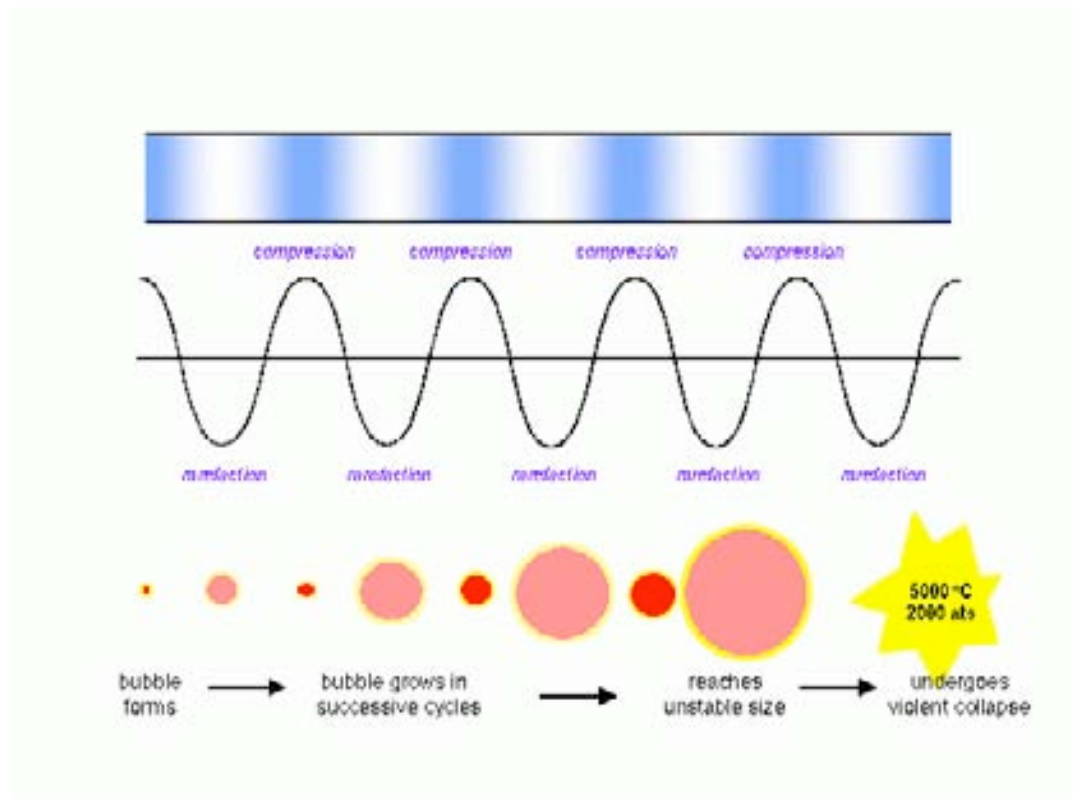


Σχήμα 34. Σύστημα καθαρισμού υπερήχων.

Τα παραγόμενα υπερηχητικά κύματα μεταδίδονται κατακόρυφα στην επιφάνεια. Τα κύματα αλληλεπιδρούν με το υγρό μέσο για να προκαλέσουν διασπάσεις (καταστροφές, συντριβές) κοιλοτήτων. Υπερηχητικά κύματα υψηλής έντασης σχηματίζουν μικροφουσαλίδες ατμού / κενού στο υγρό μέσο, οι οποίες αυξάνονται μέχρι ένα μέγιστο μέγεθος ανάλογο της εφαρμοζόμενης συχνότητας και στη συνέχεια καταστρέφονται απελευθερώνοντας την ενέργειά τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα, τόσο μικρότερο το μέγεθος της κοιλότητας. Η ενέργεια που απελευθερώνεται από μια διάσπαση κοντά στην επιφάνεια που συγκρούεται και τεμαχίζει τον ρύπο, επιτρέπει στο απορρυπαντικό ή το καθαριστικό μέσο να τον απομακρύνει με πολύ γρήγορο ρυθμό. Επίσης η διάσπαση παράγει κύματα δυναμικής πίεσης, που μεταφέρουν τα θραύσματα μακριά από την επιφάνεια. Το αθροιστικό αποτέλεσμα εκατομμυρίων συνεχών μικροσκοπικών διασπάσεων σε ένα υγρό μέσο

προσφέρει την απαραίτητη μηχανική ενέργεια για την φυσική διάσπαση των δεσμών των ρύπων, για την επιτάχυνση της υδρόλυσης των χημικών δεσμών τους και για την αύξηση της διαλυτοποίησης των ιονικών ρύπων. Η χημική σύνθεση του μέσου αποτελεί σημείο αντικό παράγοντα της επιτάχυνσης του ρυθμού απομάκρυνσης των διαφόρων ρύπων.

Οι βραχύβιες κοιλότητες, με εύρος διαμέτρου 50 – 150microns και 25kHz, παράγονται κατά τη διάρκεια ηχητικών κυμάτων μισού κύκλου. Κατά τη διάρκεια της φάσης εκτόνωσης των ηχητικών κυμάτων, τα μόρια του υγρού εκτείνονται εξωτερικά (προς τα έξω) εναντίον και πέρα από τις φυσικές ιδιότητες του υγρού (φυσική ελαστικότητα, συναρμογή, ελκτικές δυνάμεις) δημιουργώντας πυρήνες κενού που συνεχίζουν να αυξάνονται. Η βίαιη διάσπαση γίνεται κατά τη διάρκεια της φάσης συμπίεσης του κύματος. Πιστεύεται ότι η τελευταία φάση μεγαλώνει (αυξάνεται) από την ενθαλπία του μέσου και από το βαθμό κινητικότητας των μορίων, όσο και από την υδροστατική πίεση του μέσου. Οι κοιλότητες παράγονται σε χρόνους της τάξης των μικροδευτερολέπτων.



Σχήμα 35. Δημιουργία ηχητικής φουσαλίδας.

Οι κοίλες φυσαλίδες μπορεί να έχουν ποικίλα αποτελέσματα στο υγρό μέσο που δημιουργούνται, ανάλογα με τον τύπο του συστήματος. Τα περισσότερα συστήματα μπορούν να διαχωριστούν στις εξής κατηγορίες:

1.Ομογενές σύστημα υγρού

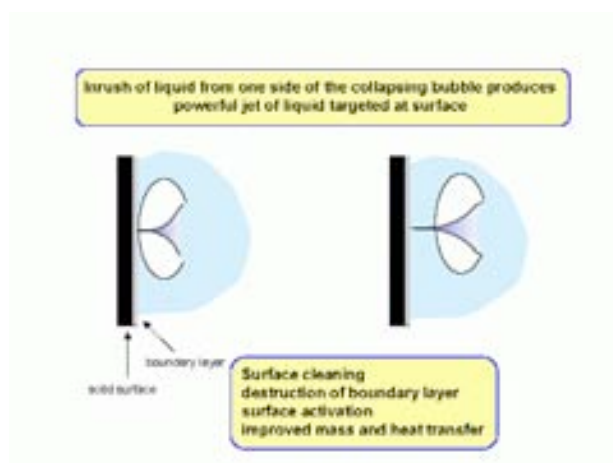
Μέσα στη φυσαλίδα υπάρχει ένας τοπικός μικρό-αντιδραστήρας. Κάθε συστατικό που εισέρχεται σ' αυτή τη ζώνη θα υποβληθεί σε θερμοκρασίες μερικών χιλιάδων βαθμών και πιέσεις το πολύ 1000atm και θα διασπαστεί. Κάποιες ουσίες που έρχονται σε επαφή με την διεπιφάνεια θα δεχθούν λιγότερο ισχυρές συνθήκες αλλά κι αυτές θα διασπαστούν. Ακόμη η βίαιη καταστροφή θα δημιουργήσει μεγάλες διατμητικές δυνάμεις στο υγρό διάλυμα που περιβάλλει τις φυσαλίδες. Οι δυνάμεις αυτές είναι υπεύθυνες για την αποτελεσματική ανάμιξη και διασπορά των συστατικών που επίσης βοηθούν στις διεργασίες διάσπασης.



Σχήμα 36. Η κοίλη φυσαλίδα. Η φωτογραφία είναι από το University of Washington, Applied Physics Laboratory (Lawrence Crum, Ph.D.). Η φυσαλίδα έχει διάμετρο περίπου 1mm.

Αντίθετα με την διάσπαση των φυσαλίδων μέσα στον κύριο όγκο του υγρού, η διάσπαση κοίλης φυσαλίδας πάνω ή κοντά σε μια επιφάνεια είναι ασύμμετρη εξαιτίας της επιφάνειας που προβάλλει αντίσταση στην ροή του υγρού από την

μια πλευρά, με δημιουργία σημαντικών μηχανικών αποτελεσμάτων. Η διάσπασή της δημιουργεί δέσμη ρευστού που στοχεύει στην επιφάνεια με ταχύτητα το πολύ 100m/s. Το αποτέλεσμα είναι ισοδύναμο με εκτόξευση υψηλής πίεσης και είναι ο λόγος για τον οποίο οι υπέρηχοι έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια σε καθαρισμούς επιφανειών για εκλεπτυσμένες εφαρμογές. Επίσης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για την βιολογική μόλυνση επειδή τα ακροφύσια (οι εκτοξεύσεις) είναι ικανά να εκτοπίζουν βακτήρια που μπορεί να έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια. Συγκεκριμένο πλεονέκτημα του καθαρισμού με υπερήχους σ' αυτό το κομμάτι είναι ότι φτάνουν σε σχισμές που δεν καθαρίζονται εύκολα με συμβατικές μεθόδους. Για το λόγο αυτό η βιολογική απορρύπανση χρησιμοποιείται για πληθώρα αντικειμένων, από μεγάλα κιβώτια που χρησιμοποιούνται για συσκευασία τροφίμων και μεταφορά μέχρι εκλεπτυσμένα χειρουργικά εργαλεία όπως ενδοσκόπια.



Σχήμα 37. Κοίλη φυσαλίδα που διασπάται κοντά ή πάνω σε στερεή επιφάνεια.

2.Ετερογενές σύστημα στερεού – υγρού

Οι ηχητικές κοιλότητες μπορούν να προκαλέσουν έντονες επιδράσεις σε αιωρούμενα στερεά σε υγρό μέσο. Οι ατέλειες της επιφάνειας ή τα παγιδευμένα αέρια λειτουργούν σαν πυρήνες για την δημιουργία κοιλοτήτων στην επιφάνεια του σωματιδίου με επακόλουθη ρήξη της επιφάνειας που μπορεί να οδηγήσει σε ηχητικά κύματα που διασπών το σωματίδιο. Η

καταστροφή της κοιλότητας στην υγρή φάση κοντά στο σωματίδιο το εξαναγκάζει να κινηθεί γρήγορα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η γενική επίδραση του διασκορπισμού συνοδεύεται από ενδοσωματιδιακές συγκρούσεις που οδηγούν σε διάβρωση, καθαρισμό και διαβροχή επιφανειών και ελάττωση μεγέθους σωματιδίων.

3.Ετερογενές σύστημα υγρού – υγρού

Σε ετερογενή συστήματα υγρού – υγρού, η διάσπαση των φυσαλίδων πάνω ή κοντά στην διεπιφάνεια θα προκαλέσει διάλυση και ανάμιξη με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γαλακτώματος.

6.5 Καθαρισμός με υπερήχους

Στις μέρες μας έχουν αυξηθεί οι απαιτήσεις για ακριβέστερο καθαρίσμα και αναμένεται να αυξηθούν κι άλλο στο μέλλον. Η γρήγορη ανάπτυξη πολλών τεχνολογιών και η σταθερή τάση για ελάττωση του μεγέθους των συστατικών έχουν δημιουργήσει ανάγκες για επίπεδα υψηλής καθαρότητας. Η ρύπανση σε μονομοριακό επίπεδο μπορεί να μεταβάλλει δραστικά τις ιδιότητες των επιφανειών, όπως την διαβρεχτικότητα, την προσκόλληση, τα οπτικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Σωματίδια σε εύρος μερικών μικρόμετρων (microns), ρύποι σε ίχνη όπως μη πτητικά υπολείμματα (nonvolatile residue, NVR) σε επίπεδο μικρογραμμάτων/cm² και πικογραμμάτων/cm² αποτελούν καθημερινές ανησυχίες των κατασκευαστών μηχανημάτων στις περισσότερες βιομηχανίες, όπως ημιαγωγών, οπτικών, ιατρικών, φαρμακευτικών καθώς και πολλών άλλων. Το ενδιαφέρον για τα σωματίδια αποτελεί πλέον κοινό παρονομαστή όλων των βιομηχανιών.

Για να επιτευχθεί υψηλή καθαρότητα (σε επίπεδο στο οποίο δεν λαμβάνουν χώρα ανεπιθύ μητες επιδράσεις σε μεταγενέστερες λειτουργίες) είναι σημαντικό να μην εισάγονται επιπλέον ρύποι κατά την διεργασία καθαρισμού

(π.χ. να χρησιμοποιείται νερό υψηλής καθαρότητας). Για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθαρισμού υπάρχουν τρεις βασικοί παράγοντες που επιδρούν στα αποτελέσματα του καθαρισμού:

- **Η χημεία του καθαρισμού**
- **Η μέθοδος καθαρισμού**
- **Οι παράμετροι της διεργασίας**

Στην βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα συνδυασμών των παραπάνω παραγόντων και της αποτελεσματικότητας που έχουν στον καθαρισμό. Το ενδιαφέρον μας θα επικεντρωθεί στις κοιλότητες υπερήχων και στον μηχανισμό καθαρισμού με υπερήχους. Η τεχνολογία των υπερήχων έχει αποδειχθεί πολύπλευρη μέθοδος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό οργανικών, ανόργανων και σωματιδιακών ρύπων από διάφορες μεταλλικές ή μη επιφάνειες.

Ο καθαρισμός με υπερήχους όπως αναλύσαμε παραπάνω, είναι αποτέλεσμα ηχητικών κυμ άτων που εισάγονται σε ένα υγρό δια μέσου μιας σειράς μετατροπέων τοποθετημένων στο δοχείο καθαρισμού. Ο ήχος ταξιδεύει σε όλο το δοχείο και δημιουργεί κύματα συμπίεσης και εκτόνωσης στο υγρό. Κατά το κύμα συμπίεσης, τα μόρια του υγρού συμπίεζονται, αντίθετα κατά το κύμα εκτόνωσης τα μόρια απομακρύνονται γρήγορα. Η εκτόνωση είναι τόσο έντονη που τα μόρια διαρρηγνύονται δημιουργώντας μικροσκοπικές φυσαλίδες. Οι φυσαλίδες δεν φαίνονται με γυμνό μάτι, είναι πολύ μικρές, διαρκούν για κλάσματα δευτερολέπτου και περιέχουν κενό. Όσο αυξάνεται η πίεση γύρω από τις φυσαλίδες, το υγρό που τις περιβάλλει εισέρχεται στο εσωτερικό καταστρέφοντας την φυσαλίδα πολύ γρήγορα. Όταν συμβεί αυτό, δημιουργείται ένα ακροφύσιο υγρού που μπορεί να κινείται με μεγάλους

ρυθμούς. Η θερμοκρασία φτάνει τους 5000 °C, που είναι κατά προσέγγιση η θερμοκρασία της επιφάνειας του ήλιου. Αυτές οι ακραίες τιμές θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την ταχύτητα που έχει το ακροφύσιο του υγρού παρέχει ένα ισχυρό μέσο καθαρισμού σε μια μικροσκοπική περιοχή. Εξαιτίας της πολύ μικρής διάρκειας του κύκλου ανάπτυξης και διάσπασης της φυσαλίδας, το υγρό που περιβάλλει τις φυσαλίδες απορροφά ταχύτατα την θερμότητα και η περιοχή κρυώνει γρήγορα.

Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται στην χημεία και την βιοχημεία για:

- αποστείρωση
- κατεργασία αποβλήτων
- τροποποίηση της ενεργότητας των ενζύμων
- απομάκρυνση αποθέσεων και βιοφιλμ από επιφάνειες (καθαρισμός επιφανειών)

Ο καθαρισμός επιφανειών χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών συμπεριλαμβανομένου των αισθητήρων (sensors), φίλτρων (filters), υποστρωμάτων (substrates), αντιδραστήρων (reactors), συσκευών κατάλυσης (catalysers) και ανταλλακτών θερμότητας (heat exchangers). Η ακτινοβολία με υπερήχους έχει αποδειχθεί εξαιρετικά ικανοποιητική για in situ καθαρισμό σε συνδυασμό με χημική κατεργασία και έχει τα εξής **πλεονεκτήματα**:

- μικρότερη κατανάλωση χημικών
- μείωση της επαφής των εργατών με επικίνδυνα καθαριστικά συστατικά
- αυξημένη ταχύτητα καθαρισμού
- συνέπεια καθαρισμού
- αυτόματη λειτουργία και έλεγχος εξοικονόμησης σε ενεργειακό κόστος και εργασιακό χώρο.

Πίνακας 3. Εφαρμογές των υπερήχων

Βιολογική απορρύπανση	Χημική απορρύπανση
Καθαρισμός επιφανειών	Καθαρισμός επιφανειών
Αποστείρωση του νερού και των υλικών των τροφίμων	Καταστροφή οργανικών συστατικών στο νερό και τα απόβλητα
	Απομάκρυνση ρύπων από το έδαφος

6.5.1 Χημική απορρύπανση (διάσπαση ρύπων)

Οι ισχυροί υπέρηχοι επιφέρουν μια σειρά χημικών επιδράσεων, που έχουν σαν αφετηρία τους τις κοιλότητες. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η πηγή των αποτελεσμάτων της Ηχοχημείας είναι η δημιουργία κοιλοτήτων. Εξαιτίας των εντόνων συνθηκών που επικρατούν καθώς και άλλων αποτελεσμάτων των κοιλοτήτων παρατηρούνται τα ακόλουθα αποτελέσματα που εξαρτώνται από τις συνθήκες της ακτινοβολίας με υπερήχους:

Επιδράσεις των ριζών

- Προκαλούν διάσπαση του δεσμού μετάλλου – ligand στα σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων με προϊόντα συντονισμένα ακόρεστα είδη ή τροποποιημένα σύμπλοκα καθώς και πλήρη απογύμνωση από τα ligands με σχηματισμό αμόρφων μετάλλων.

- Διασπούν την δομή του διαλύτη τροποποιώντας την επιδιαλύτωση των αντιδρώντων.
- Προκαλούν ηχόλυση των μορίων δηλαδή ομολυτική σχάση σε ρίζες, διάσπαση πολυμερών, δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων, ρήξη κυττάρων.

Μηχανικές επιδράσεις

- Μηχανικές επιδράσεις από την διάσπαση των κοιλοτήτων σε μέταλλα και στερεά (διατμητικές δυνάμεις, ακροφύσια και κύματα κρούσης οδηγούν σε ταχεία μεταφορά μάζας, καθαρισμό επιφανειών, ελάττωση μεγέθους σωματιδίων και ενεργοποίηση μετάλλων), τροποποίηση των ιδιοτήτων των στερεών σωματιδίων.
- Επίδραση σε ηλεκτροχημικές διεργασίες.
- Επίδραση σε συστήματα υγρού – υγρού, βελτίωση μεταφοράς μάζας, γαλακτωματοποίηση, αύξηση των αποτελεσμάτων της κατάλυσης μεταφοράς φάσης ή ακόμη και την αντικατάστασή τους.
- Επιδράσεις σε συστήματα αερίου – υγρού (απαέρωση υγρών ή τηγμάτων, ατομικοποίηση υγρών στον αέρα, παρασκευή λεπτών φιλμ).
- Μεταφορά μονήρων ηλεκτρονίων (SET) σε χημικές αντιδράσεις μπορεί να επιταχυνθούν και σε περίπτωση που είναι πιθανή μεταφορά ιόντος ή ηλεκτρονίου προτιμάται η δεύτερη (sonochemical switching).

Σημαντική εφαρμογή των υπερήχων αποτελεί η απορρύπανση του νερού, η οποία είναι επακόλουθο του συνδυασμού των μηχανικών αποτελεσμάτων της διάσπασης κοιλοτήτων μαζί με την δημιουργία ελευθέρων ριζών. Οι αρχικές

ρίζες σχηματίζονται κατά την sonication του νερού σε HO• και H• , ενώ η τύχη των ριζών αυτών είναι αρκετά περίπλοκη.



Η ρίζα HO• είναι ιδιαίτερα δραστική και μπορεί να οξειδώσει τα περισσότερα χημικά συστατικά που είναι διαλυμένα στο νερό. Αυτή η οξείδωση είναι κύρια υπεύθυνη για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων σε sonicated υδατικά διαλύματα. Άρα σημαντικός στόχος στην κατεργασία αποβλήτων αποτελεί η ικανοποιητική παραγωγή της ρίζας HO•. Σαν εφαρμογή αυτών έχει αναφερθεί η χρήση υπερήχων για την διάσπαση αραιών υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων μικρής μοριακής μάζας (αλκοόλες, κετόνες και αλδεϋδες) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η ακτινοβολία με υπερήχους υδατικών διαλυμάτων έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών εξαιτίας της ομ ογενούς sonolysis του νερού. Αυτές οι ρίζες επιτίθενται και διασπούν πληθώρα οργανικών ενώσεων. Μελέτη ηχοχημικής κατεργασίας χλωριωμένων υδρογονανθράκων έδειξε την ομογενή καταστροφή τους σε διάλυμα με συγκεντρώσεις 100 – 1000 ppm. Η μέθοδος της ηχοχημικής απομάκρυνσης χλωριωμένων οργανικών ενώσεων φαίνεται αρκετά ισχυρή για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων και έχει τραβήξει σημαντικά την προσοχή.

Υπάρχουν τρεις κύριες κατευθύνσεις για την λειτουργία της απορρύπανσης:

- Να χρησιμοποιηθεί η δημιουργία κοιλοτήτων σαν πηγή καθαρής ενέργειας.
- Να χρησιμοποιηθεί η δημιουργία κοιλοτήτων σαν βελτιστοποίηση άλλων διεργασιών (π.χ. αναβαθμισμένη οξείδωση).

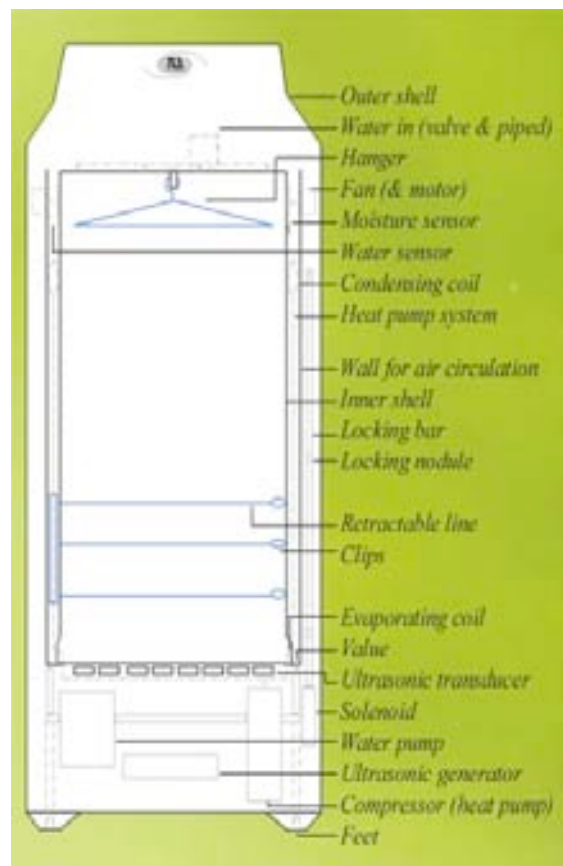
- Να ελαττώσει τις ποσότητες των απαιτούμενων χημικών για συμβατικές κατεργασίες (π.χ. αναγωγή σε επίπεδο βιοκτόνων).

6.5.2 Οι υπέρηχοι στην απορρύπανση ρούχων

Η Sanyo έχει φτιάξει ένα νέο είδος πλυντηρίων που καθαρίζει τα ρούχα χωρίς απορρυπαντικό, με την χρήση της τεχνολογίας των υπερηχητικών κυμάτων. Πιστεύεται ότι μπορεί να εξοικονομήσει μέχρι \$100 το χρόνο από απορρυπαντικά. Προς το παρόν κυκλοφορεί στην Ιαπωνία και δεν αναμένεται να κυκλοφορήσει σε άλλες χώρες.

Βραβείο της Australian Design Awards 2001

Η Australian Design Awards έδωσε ένα από τα βραβεία της το 2001 στην εργασία με τίτλο “Total Laundry Solution” (TLS), που είχε σαν θέμα το σχεδιασμό ενός πλυντηρίου που θα περιελάμβανε σε μια μονάδα «με στυλ» όλες τις λειτουργίες της απορρύπανσης των ρούχων (πλύσιμο, στέγνωμα).



Το πλυντήριο αυτό περιλαμβάνει:

- Πλύσιμο με χρήση υπερήχων
- Χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία υπερήχων της Sanyo. Με την χρήση των υπερήχων δεν απαιτείται ανάδευση. Οι φυσαλίδες που σχηματίζονται έρχονται σε επαφή με τους ρύπους των ρούχων καθώς προσκρούουν πάνω σ' αυτούς και έτσι δεν απαιτείται επιπλέον μηχανική κίνηση για την απομάκρυνση των ρύπων.

Πλεονεκτήματα των υπερήχων στο πλύσιμο των ρούχων:

- Δεν απαιτείται ανάδευση
- Είναι γρηγορότερη διεργασία
- Απαιτείται λιγότερο απορρυπαντικό
- Τα ρούχα καθαρίζουν καλύτερα
- Προκαλούνται λιγότερες φθορές στα ρούχα

Σύστημα θέρμανσης με αντλία

Έρευνες που έγιναν έδειξαν ότι στις πόλεις υπάρχει πρόβλημα σχετικά με το στέγνωμα των ρούχων καθώς πολλοί δεν έχουν αυλή ή χώρο για να τα απλώσουν, ενώ τα κοινά στεγνωτήρια προκαλούν φθορές στα ρούχα και καταλαμβάνουν πολύτιμο χώρο. Η διεργασία στεγνώματος με το TLS προσπαθεί να μιμηθεί τον τρόπο στεγνώματος των ρούχων στον αέρα, με ήπια θέρμανση και ροή αέρα που επιτυγχάνεται μέσω μιας αντλίας που εξατμίζει και συμπυκνώνει την υγρασία στο κλειστό σύστημα.

- Κάθετο δοχείο
- Εξοικονόμηση χώρου
- Δεν τσαλακώνονται τα ρούχα
- Μικρότερο χρόνο λειτουργίας
- Περιβαλλοντικά οφέλη
- Μισή ποσότητα νερού.
- Απόβλητα «φιλικά προς το περιβάλλον», εφόσον απαιτείται μικρότερη ποσότητα απορρυπαντικού.
- Εξοικονόμηση ενέργειας. Το TLS χρησιμοποιεί 30 – 60% λιγότερη ενέργεια σε σχέση με άλλα συστήματα.
- Αθόρυβο.

Το κόστος του προϊόντος αναμένεται να είναι \$2000 - \$2500.



6.5.3 Διάσπαση μικροοργανισμών

Οι ισχυροί υπέρηχοι είναι γενικά υπό έρευνα για την χρήση τους στην βιολογική απορρύπανση του νερού . Οι συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης περιλαμβάνουν τη χρήση βακτηριοστατικών, τα οποία για μεγάλης κλίμακας

βιομηχανίες ύδατος μπορεί να είναι το χλώριο, το διοξείδιο του χλωρίου ή το όζον. Οι τρέχουσες κατευθύνσεις είναι προς την ελάττωση των ποσοτήτων χρήσης βιοκτόνων για αποστείρωση. Ορισμένα όμως βακτήρια είναι ικανά να αναπτύσσουν ανθεκτικά στελέχη που μπορεί να απαιτούν συμ πυκνωμένα βιοκτόνα. Οι ισχυροί υπέρηχοι δίνουν την ευκαιρία να αυξηθεί η ικανότητα των βιοκτόνων, όπως είναι το χλώριο. Η βελτίωση στα αποτελέσματα των βιοκτόνων φαίνεται να οφείλεται σε δυο κύριες επιδράσεις:

- Στην μηχανική διάσπαση των συσσωματωμάτων των βακτηρίων ή του υλικού μέσα στο οποίο τα βακτήρια προσκολλώνται. Έτσι χάνεται η προστασία που παρεχόταν σε ζωντανά βακτήρια στο κέντρο των συσσωματωμάτων και τα εκθέτει απευθείας στο βιοκτόνο.
- Οι υπέρηχοι μπορούν να αυξήσουν την διαπερατότητα των κυτταρικών τοιχωμάτων των βακτηρίων στο βιοκτόνο και άρα αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης.

Παρόλο που τα βακτήρια είναι δύσκολο να σκοτωθούν με υπερήχους απουσία βακτηριοστατικών μεγάλη βιολογική μόλυνση, όπως το πλαγκτόν και τα άλγη μπορούν να καταστραφούν με χρήση χαμηλής ισχύος υπερήχων χωρίς χρήση επιπλέον χημικών ουσιών. Αυτό δίνει πιθανότητα για μελλοντική ανάπτυξη με πολλαπλές τεχνολογικές προσεγγίσεις.

6.6 Εκχύλιση πρώτων υλών από φυτά

Η χρήση των φυτών όχι μόνο για τροφή αλλά και σαν αρώματα, χρώματα ή φάρμακα έχει μεγάλη ιστορία. Το ενδιαφέρον για τα αρωματικά και φαρμακευτικά φυτά έχει εξασθενήσει κατά τον τελευταίο μισό αιώνα κυρίως εξαιτίας της τεράστιας ανάπτυξης στην παραγωγή συνθετικών ενώσεων. Ωστόσο, στις μέρες μας υπάρχει αναβίωση του ενδιαφέροντος για τα φυσικά φάρμακα, εξαιτίας απογοητεύσεων από τα μοντέρνα φάρμακα και λόγω της ελπίδας ότι νέες θεραπείες μπορεί να προκύψουν από αρχαίες.

Φαρμακευτικά και αρωματικά φυτά είναι ανεξάντλητη πηγή πρώτων υλών για τις βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών και τροφίμων και πιο πρόσφατα στη γεωργία για τον έλεγχο των ζιζανίων. Οι άνθρωποι έχουν μάθει να αυξάνουν την ισχύ και την χρησιμότητα των βοτάνων, διατηρώντας τα ώστε πάντα να είναι διαθέσιμα και βρίσκοντας νέους τρόπους για να απελευθερώσουν τα ενεργά τους συστατικά. Μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται είναι η εκχύλιση. Με την χρήση ισχυρών υπερήχων για εκχύλιση από φυτά, αυξάνεται η απόδοση της εκχύλισης με αποτέλεσμα να σχηματίζονται λιγότερα απόβλητα. Οι κλασσικές τεχνικές εκχύλισης είναι κυρίως εκχύλιση υγρού – στερεού μέσω ατμού ή οργανικού διαλύτη. Όλες αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και άρα η ενέργεια που καταναλώνεται είναι πολύ υψηλή, επίσης μπορεί να συμβεί και αποσύνθεση ορισμένων συστατικών. Η χρήση υπερήχων λοιπόν αποφεύγει υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί σε αποδοτικότερη εκχύλιση συστατικών σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε μικρότερους χρόνους.

6.7 Ηχοχημεία σε μεγάλη κλίμακα

Η πρόοδος της ηχοχημείας στην πράσινη και βιώσιμη χημεία εξαρτάται από την πιθανότητα να γίνει scale – up της εργαστηριακής μεθόδου για βιομηχανική χρήση. Το πρώτο στάδιο στην εξέλιξη της ηχοχημείας από εργαστηριακή σε μεγάλη κλίμακα είναι να καθοριστεί αν η βελτιστοποίηση λόγω των υπερήχων οφείλεται σε μηχανική ή πραγματικά χημική επίδραση. Αν η επίδραση είναι μηχανική τότε γίνεται κατάλληλη προετοιμασία του αντιδρώντος συστήματος με υπερήχους και στην συνέχεια υποβάλλεται σε διαδοχικές συμβατικού τύπου αντιδράσεις. Αν η επίδραση είναι καθαρά ηχοχημική, τότε πρέπει να παρέχεται sonication κατά τη διάρκεια της ίδιας της αντίδρασης. Σε δεύτερο στάδιο καθορίζεται αν η αντίδραση είναι ασυνεχής ή συνεχούς ροής. Οποιοσδήποτε τύπος κι αν χρησιμοποιηθεί υπάρχουν μόνο τρεις βασικοί τρόποι μέσω των οποίων ενέργεια υπερήχων εισάγεται σε ένα σύστημα (Βλέπε Πίνακα 2).

7. Συμπεράσματα

Η **Πράσινη Απορρύπανση** χρησιμοποιεί όχι μόνο τεχνολογίες, διαλύτες και τασενεργά που είναι αποτελεσματικά, αλλά και προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον φιλικά.

Πολλές φορές τα οφέλη του περιβάλλοντος έρχονται σε αντίθεση με τα οφέλη της βιομηχανίας. Όπως είδαμε παραπάνω, οι Πράσινες λύσεις υπάρχουν, ας ελπίσουμε ότι θα εφαρμοστούν σύντομα, γιατί **την Γη δεν την κληρονομήσαμε από τους γονείς μας την δανειστήκαμε από τα παιδιά μας.**

8. Βιβλιογραφία

- [1] James Clark and Duncan Macquarrie, *Handbook of green chemistry and technology*, Blackwell Science.
- [2] Gesellschaft Deutscher Chemiker, Green Chemistry, *Nachhaltigkeit in der Chemie*, Wiley-VCH , Weinheim, 2003.
- [3] A.Heintz, G. Reinhard, *Chemie und Umwelt*, vieweg Braunsscheig - Wiesbaden, 1991.
- [4] X. Γκατσώνη, Σ. Πεγιάδου – Κοεμτζοπούλου, *Οργανική Χημική Τεχνολογία*, Πανεπιστημιακό τυπογραφείο Α.Π.Θ., 2000.
- [5] Σ. Πεγιάδου, Ε. Τσατσαρώνη, Ι. Ελευθεριάδης, *Οργανική χημική τεχνολογία*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2002.
- [6] Ben Selinger, *Chemistry in the marketplace (5th edition)*, Harcourt Brace.
- [7] Naim Kosaric, *Biosurfactants: Production – Properties – Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- [8] Desai, J. D und Banat, I.M., 1997, *Microbial production of surfactants and their commercial potential*, Microbiology and molecular biology, Reviews 61:47-64.
- [9] 2000 IUPAC Pur.Appl.chem., 72, 1255-1264.
- [10] Kristen Holmberg, *Novel Surfactants: Preparation, applications and biodegradability*, Marcel Dekker Inc.

[11] Γ. Μανουσάκης, *Γενική και Ανόργανη Χημεία*, εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1994.

[12] Wm.W.Niven Ed., *Industrial Detergency*, Reinhold Pub. Corp., N.Y.1955.

[13] S. T. Giolando, R. A. Rapaport, R. J. Larson, T. W. Federle, M. Stalmans and P. Masscheleyn, Environmental fate and effects of DEEDMAC: a new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners, *Chemosphere*, 30 (1995), No. 6, 1067-1083.

[14] Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (2001/523/EK), Απόφαση της επιτροπής της 27ης Ιουνίου 2001 για τον καθορισμό οικολογικών κριτηρίων για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε προϊόντα καθαρισμού γενικής χρήσεως και προϊόντα καθαρισμού εγκαταστάσεων υγιεινής [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(2001) 1670].

[15] D.R. Karsa and M.R. Porter, *Biodegradability of surfactants*, Blackie Academic and Professional.

[16] Timothy J. Mason, Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003), 175-179.

[17] Sami Awad, Ultrasonic cavitations and precision cleaning, *Precision cleaning magazine*, November 1996.

[18]<http://www.cleantechcentral.com/KnowledgeBase/IndustryPractices/survey1.asp>

[19]<http://www.eef.org.uk/UK/whatwedo/environment/services/online/publication23032004.htm>

- [20] www.eibe.org
- [21] www.bact.wisc.edu/Microtextbook/
- [22] <http://www.symbio.co.uk/Cleaning.htm>
- [23] <http://www.cleantechcentral.com/Magazine/Past-Issues/may2002/4.asp>
- [24] http://www.kepka.org/Grk/info/Inveroment/inv004_008.htm
- [25] www.tenside.dehtm, Prof. Blumes Studienmaterial ff. Umweltwissenschaften
- [26] www.epa.gov/cgi-bin
- [27] www.biotenside.de
- [28] www.jeneil.com Biosurfactant Company Europe
- [29] www.wasserenthartung.de,htm
- [30] www.umweltlexikon.de
- [31] www.chemsoc.org/networks/gcn (EDDS)
- [32] <http://www.epa.gov/opptintr/greenchemistry/aspa01.html>
- [33] <http://www.bayerus.com/icd/products/iminodisuccinate/main.html>
- [34] www.epa.gov/opptindr/chemfacktl/perchl.txt

[35] www.epa.gov/docs/gcc/award

[36] <http://www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/intro.htm>

[37] <http://users.ox.ac.uk/~masondr/Sonochemistry/index2.htm>

[38] <http://www.designawards.com.au/ADA/0102/STUDENT%20DESIGN/628/628.HTM>

[39] <http://www.all2cool.com/cgi-bin/search.pl?id=159>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΟΡΟΛΟΓΙΑ

Απορρυπαντικά

Απορρύπανση

Τασενεργή ουσία

Ορισμός (καθαρισμός με υπερήχους)

Ηχητικές συχνότητες μεταξύ 40 και 400 KHz, εκπέμπονται μέσω ενός μετατροπέα, προκαλώντας ανάπτυξη φυσαλίδων αέρα σε ένα υγρό μέχρι να καταστραφούν μέσα σε μια περιοχή υψηλής πίεσης. Η δημιουργία κοιλοτήτων οδηγεί σε μεταφορά ενέργειας που είναι ικανή να αποσπάσει ρύπους από μια επιφάνεια / υπόστρωμα.

Ορισμός (κοιλότητα)

The term cavitation comes from the latin word *cavus* = cavity.

Κοιλότητα είναι η διαδοχική δημιουργία και καταστροφή φυσαλίδων κενού σε ένα υγρό που εκτίθεται σε ηχητική ενέργεια υψηλής συχνότητας και έντασης.

Ηχοφωταύγεια

Ηχοχημεία

Πιεζοηλεκτρικά αποτελέσματα

Διατμητικές δυνάμεις

Κύματα κρούσης

Διαβροχή: Η προσκόλληση μικρών στερεών σωματιδίων σε στερεά υποστρώματα ελαττώνεται σημαντικά με την εμβάπτιση σε νερό εξαιτίας των δράσεων του νερού με το υπόστρωμα και τα σωματίδια. Η παρουσία του νερού δημιουργεί ηλεκτρικές διπλοστιβάδες στις διεπιφάνειες υπόστρωμα – υγρό και σωματίδια ρύπου – υγρό, οι οποίες σχεδόν πάντα δημιουργούν όμοια φορτία στο υπόστρωμα και στο ρύπο με αποτέλεσμα αμοιβαίες απωθήσεις που όταν υπερσχύσουν των προυπαρχουσών έλξεων Van der Waals προκαλούν ελάττωση της προσκόλλησης. Επίσης το νερό αναγκάζει το υπόστρωμα (στην περίπτωση του υφάσματος) να ενυδατωθεί και να διογκωθεί, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης ανάμεσα στα σωματίδια και το υπόστρωμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ

Ανιοντικά τασιενεργά

- 1 C 10-13 LAS
- 2 Άλλα LAS
- 3 C 14/17 αλκυλοσουλφονικά άλατα
- 4 C 8/10 αλκυλοθειικά άλατα
- 5 C 12-15 AS
- 6 C 12-18 AS
- 7 C 16/18 FAS
- 8 C 12-15 A 1-3 αιθοξυθειικά άλατα (ΕΟθειικά)
- 9 C 16/18 A 3-4 αιθοξυθειικά άλατα
- 10 C 8-διαλκυλοσουλφοηλεκτρικά άλατα
- 11 C 12/14 μεθυλεστέρες σουλφολιπαρών οξέων
- 12 C 16/18 μεθυλεστέρες σουλφολιπαρών οξέων
- 13 C 14/16 σουλφονικά άλατα α-ολεφινών
- 14 C 14-18 σουλφονικά άλατα α-ολεφινών
- 15 ΣΑΠΩΝΕΣ (C 12-22)

Μη ιοντικά τασιενεργά

- 16 C 9/11 A>3-6 ΕΟ γραμμικά ή μονοδιακλαδιζόμενα
- 17 C 9/11 A>6-9 ΕΟ γραμμικά ή μονοδιακλαδιζόμενα
- 18 C 12-15 A 2-6 ΕΟ γραμμικά ή μονοδιακλαδιζόμενα
- 19 C 12-15 (Μ. Ο. C<14) A>6-9 ΕΟ γραμμικά ή μονοδιακλαδιζόμενα
- 20 C 12-15 (Μ. Ο. C>14) A>6-9 ΕΟ
- 21 C 12-15 A>9-12 ΕΟ
- 22 C 12-15 A 20-30 ΕΟ
- 23 C 12-15 A>30 ΕΟ
- 24 C 12/18 A 0-3 ΕΟ
- 25 C 12-18 A 9 ΕΟ
- 26 C 16/18 A 2-6 ΕΟ
- 27 C 16/18 A>9-12 ΕΟ
- 28 C 16/18 A 20-30 ΕΟ
- 29 C 16/18 A>30 ΕΟ
- 30 C 12/14 γλυκοζαμίδιο
- 31 C 16/18 γλυκοζαμίδιο
- 32 C 12/14 αλκυλοπολυγλυκοζίτες
- Επαμφοτερίζοντα τασιενεργά**
- 33 C 12-15 αλκυλοδιμεθυλοβεταΐνη
- 34 C 12-18 αλκυλαμιδοπροπυλοβεταΐνη
- Ρυθμιστές αφρού**
- 35 Σιλικόνη
- 36 Παραφίνη
- Μαλακτικά**
- 37 Γλυκερίνη
- Συνεργιστικά**
- 38 Φωσφορικά ως τριπολυφωσφορικό νάτριο (STPP)
- 39 Ζεόλιθος Α
- 40 Κιτρικά άλατα
- 41 Πολυκαρβοξυλικά άλατα και συναφή παράγωγα
- 42 Άργιλος

- 43 Ανθρακικά/διττανθρακικά άλατα
- 44 Λιπαρά οξέα ($C \geq 14$)
- 45 Πυριτικά/διπυριτικά άλατα
- 46 ΝΤΑ (νιτριλοτριοξικό οξύ)
- 47 Άλας Na του πολυασπαρτικού οξέος

Λευκαντικά

- 48 Μονοϋπερβορικά άλατα (ως βορικά)
- 49 Τετραϋπερβορικά άλατα (ως βορικά)
- 50 Υπεροξυανθρακικά άλατα (βλ. ανθρακικά)
- 51 ΤΑΕD (τετραακετυλοαιθυλενοδιαμίνη)

Διαλύτες

- 52 C 1-C 4 αλκοόλες
- 53 Μονοαιθανολαμίνη
- 54 Διαιθανολαμίνη
- 55 Τριαιθανολαμίνη

Διάφορα

- 56 Πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP/PVNO/PVPVI)
- 57 Φωσφονικά άλατα
- 58 EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ)
- 59 CMC
- 60 Θεικό Na
- 61 Θεικό Mg
- 62 Χλωριούχο νάτριο
- 63 Ουρία
- 64 Μηλεϊνικό οξύ
- 65 Μηλικό οξύ
- 66 Μηρμηκικό Ca
- 67 Διοξείδιο του Si
- 68 Πολυμερή μεγάλου MB/PEG > 4 000
- 69 Πολυμερή μικρού MB/PEG < 4 000
- 70 Σουλφονικά άλατα του κυμολίου

- 71 Σουλφονικά άλατα του ξυλολίου
- 72 Σουλφονικά άλατα του τολουολίου
- 73 NaOH/MgOH/KOH
- 74 Ένζυμα
- 75 Αρωματικό σκεύασμα όπως χρησιμοποιείται
- 76 Βαφές
- 77 Άμυλο
- 78 Σουλφονική φθαλοκυανίνη Zn
- 79 Ανιοντικός πολυεστέρας (πολυμερές αποδέσμευσης ρύπων/SPR)
- 80 Ιμινοδιηλεκτρικά άλατα

Λευκαντικά προϊόντα (FWA)

- 81 FWA 1 (1)
- 82 FWA 5 (2)

Πρόσθετα συστατικά

- 83 Αλκυλαμινοξείδια(C 12-18)
- 84 Glycereth (6-17EO) cocoate
- 85 Φωσφορικοί εστέρες (C 12-18)

(1) FWA 1 = 4,4_-δισ (4-ανίλινο-5-μορφολινο-1,3,5-τριαζιν-2-υλ) αμινο-στυλβено-2,2_-δισουλφονικό δινάτριο.

(2) FWA 5 = Δινάτριο άλας του 4,4-δισ (2-σουλφοστυρυλ)διφαινυλίου.