

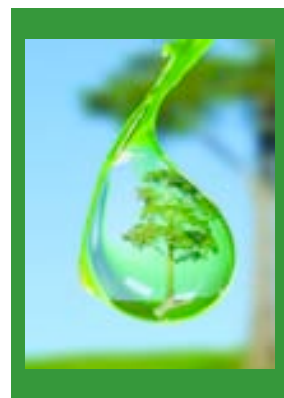
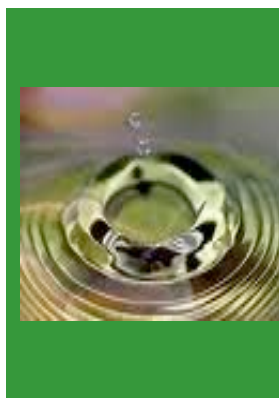
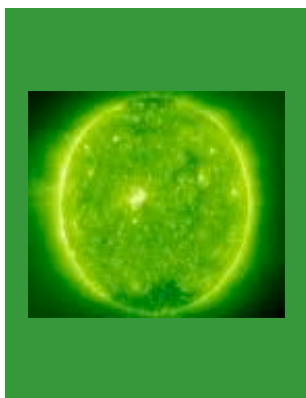


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

Χημεία και Καθημερινή Ζωή

ΤΟ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟ ΝΕΡΟ



Επιβλέποντες Καθηγητές
Α.Ι. Μαρούλης
Κ. Χατζηαντωνίου

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια
Μπακαλίδου Αντωνία

Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2009-2010, στα πλαίσια του μαθήματος «Χημεία και καθημερινή ζωή- Η πράσινη προσέγγιση» του Διαπανεπιστημιακού Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Διδακτικής της Χημείας και Νέων Εκπαιδευτικών Τεχνολογιών (ΔιΧηNET).

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη για την συνεχή και ουσιαστική καθοδήγηση κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή που έδειξαν και την κατανόηση με την οποία αντιμετώπισε τις προσπάθειές μου για την ολοκλήρωση της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία που ακολουθεί παρουσιάζει μια μελέτη για το υπέρθερμο νερό, δηλαδή νερό που βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 374°C και πίεση 218 atm . Το υπέρθερμο νερό βρίσκεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση, όπου η υγρή και η αέρια φάση του νερού συγχωνεύονται σε μια ενιαία υγρή φάση, με ιδιότητες ανάλογες τόσο των αερίων, όσο και των υγρών. Η μεγάλη ικανότητα διάλυσης των οργανικών ενώσεων, καθιστά το υπέρθερμο νερό ως πρώτη επιλογή σε δράσεις που επιζητείται μία πιο «πράσινη» προσέγγιση. Έτσι χρησιμοποιείται σε διεργασίες καθαρισμού ρυπασμένων εδαφών, εκχύλισης θρεπτικών συστατικών και αιθέριων ελαίων καθώς και διαχείρισης αποβλήτων. Γενικότερα αντικαθιστά τους κλασικούς οργανικούς διαλύτες σε διάφορες χημικές δράσεις με σκοπό την αποφυγή της τοξικής δράσης τους και τη βιοσυσώρευσή τους, παρέχοντας έτσι μία εναλλακτική λύση, περιβαλλοντικά φιλική αλλά εξίσου οικονομική και αποτελεσματική λύση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή στην πράσινη χημεία.....	1
1.2 Διαλύτες.....	2
1.3 Υπερκρίσιμα υγρά.....	3

2 Το υπέρθερμο νερό.....8

2.1 Ιδιότητες.....	10
2.2 Δράση.....	15
2.3 Διαλυτική ικανότητα του υπέρθερμου νερού.....	15
2.3.1. Οργανικές ενώσεις.....	15
2.3.2. Άλατα.....	16
2.3.3 Αέρια.....	16

3 Εφαρμογές.....18

3.1 Εκχύλιση.....	18
3.2 Χρωματογραφία.....	21
3.3 Χημικές αντιδράσεις.....	22
3.4 Εμποτισμός-Βαφή.....	23
3.5 Σχηματισμός νάνο και μικρο σωματιδίων.....	23
3.6 Αεριοποίηση βιομάζας.....	24
3.7 Οξείδωση.....	25
3.7.1 Διάσπαση πολυμερών.....	32

4 Παράρτημα

4.1 Αριθμός Prandtl.....	35
4.2 Βιομάζα.....	35
4.3 Διηλεκτρική Σταθερά-Σχετική Διαπερατότητα.....	35
4.4 Δίκτυο δεσμών υδρογόνου.....	36
4.5 Ελαστικά απόβλητα.....	36
4.6 Ενθαλπία διάχυσης.....	36
4.7 Κατεχίνες.....	36
4.8 Κορίανδρος.....	37
4.9 Κύμινο.....	37
4.10 Μαννιτόλη.....	38
4.11 Πράσινο τσάι.....	38
4.12 Ρίγανη.....	39
4.13 Σωματίδια νάνο.....	39
4.14 Σωματίδια μικρο.....	40
4.15 Υποκρίσιμο νερό.....	40
4.16 COD.....	40
4.17 Inconel 625.....	41
4.18 Hastelloy C-76.....	40
4.19 Rosa canina.....	41
4.20 TOC.....	41
4.21 Thymbra spicata.....	41
4.22 Zataria multiflora Boiss.....	41

5 Βιβλιογραφία	44
----------------------	----



1. Εισαγωγή

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η ανάπτυξη της επιστήμης της χημείας και η εφαρμογή της στη βιομηχανία παραγωγής προϊόντων καθημερινής χρήσεως έχει συνεισφέρει σημαντικά στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων. Παρά τον καθοριστικό της αυτό ρόλο η ίδια η χημική βιομηχανία και τα πετροχημικά προϊόντα θεωρούνται σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για τη διαρκή υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η συσσώρευση πληθώρας προβλημάτων όπως η κατασπατάληση των πρώτων υλών, ο τεράστιος όγκος των χημικών αποβλήτων με αρνητικές συνέπειες τόσο για την υγεία του ανθρώπου, όσο και για το περιβάλλον καθώς και ο ορατός κίνδυνος η κατάσταση να μην είναι πια αναστρέψιμη, οδήγησαν στη λήψη αποφάσεων και μέτρων. Λύση στα παραπάνω προβλήματα πρέπει να μπορεί να δώσει η ίδια η Χημεία. Είναι ευθύνη και υποχρέωση όλων των χημικών που απασχολούνται στην έρευνα, στην εκπαίδευση και στην Βιομηχανία να αναλάβουν πρωταγωνιστικό ρόλο για την επίλυση των προβλημάτων. Αυτό ξεκίνησε με την εμφάνιση και την ανάπτυξη της Πράσινης και Βιώσιμης Χημείας (Paul Anastas, 1990).

Η Πράσινη Χημεία [1] (Green Chemistry) είναι μία άλλη αντίληψη της Χημείας, ένας διαφορετικός τρόπος σκέψης, με βασικό στόχο την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και την προστασία της υγείας του ανθρώπου. Δεν αποτελεί καινούριο, ανεξάρτητο τομέα της Χημείας, αλλά συγκεντρώνει όλη τη γνώση από διάφορους τομείς της Χημείας (Υπερμοριακή Χημεία, Κβαντική Χημεία, Νανοχημεία, Ηχοχημεία, Φωτοχημεία κ.α.) όλα τα εργαλεία, τεχνικές και τεχνολογίες που μπορούν να βοηθήσουν τους χημικούς να αναπτύξουν φιλικότερα προς το περιβάλλον προϊόντα και διεργασίες. Εμφανίστηκε δυναμικά στον επιστημονικό χώρο στις αρχές της τελευταίας δεκαετίας του 20ου αιώνα. Ονομάζεται και Βιώσιμη Χημεία (Sustainable Chemistry) έχει όμως επικρατήσει ο όρος **Πράσινη Χημεία**, που εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1990 από τον Paul Anastas που έδωσε τον παρακάτω ορισμό [1]:

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

Οι στόχοι της Πράσινης Χημείας είναι η μείωση επικινδύνων ουσιών που σχετίζονται με προϊόντα και διεργασίες που είναι απαραίτητα όχι μόνο για την διατήρηση της ποιότητας ζωής που έχει πετύχει η κοινωνία μέσω της χημείας αλλά να προωθήσει περαιτέρω τα τεχνολογικά επιτεύγματα της χημείας κατά τρόπο βιώσιμο.

Η Πράσινη Χημεία χρησιμοποιεί τα εργαλεία της Χημείας, περιλαμβάνει όλους τους τομείς της Χημείας και μπορεί να χαρακτηριστεί ως Χημεία που προλαμβάνει τη ρύπανση, Χημεία που σέβεται την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον.

Ως αποτέλεσμα έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον για τη σύνθεση υλικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες οι οποίες σήμερα θεωρούνται ότι μπορούν να παρέχουν μια ασφαλή λύση για την αναβάθμιση της ζωής του ανθρώπου και την μείωση της ρύπανσης του πλανήτη. Στις μέρες μας βιομάζα προερχόμενη τόσο από το χερσαίο, όσο και από το υδάτινο περιβάλλον, χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική παραγωγή υλικών. Τέτοια προϊόντα είναι ήδη διαθέσιμα στην αγορά με το χαρακτηριστικό πρόθεμα «**βίο**» ή «**πράσινα**».

Στο κλάδο των διαλυτών οι επιστήμονες έχουν αναπτύξει μηχανισμούς αντιδράσεων που είτε η χρήση διαλυτών δεν είναι αναγκαία, είτε μπορούν να πραγματοποιηθούν με εναλλακτικούς τρόπους, όπως για παράδειγμα με ιοντικά υγρά, διαλυτών που προέρχονται από τη βιομάζα, είτε με υπερκρίσιμα υγρά, όπως το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Παρόλο που τέτοιοι διαλύτες δεν εκπέμπουν τοξικές ουσίες στην ατμόσφαιρα και είναι βιοαποικοδομήσιμοι, η ευρεία χρήση τους θα είναι εφικτή μόνο αν γίνουν ανταγωνιστικοί έναντι των ανάλογων πετροχημικών προϊόντων τόσο από άποψη κόστους, όσο και ανταγωνιστικότητας.

1.2 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στη σύγχρονη εποχή η εκτεταμένη χρήση διαλυτών έχει αλλάξει ριζικά τον τρόπο ζωής μας, αφού οι διαλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στη παρασκευή συγκολλητικών ουσιών, στις βαφές, στις επικαλύψεις, στη φαρμακευτική, στην τυπογραφία, στην κατασκευή ημιαγωγών, στον καθαρισμό μετάλλων, στην παραγωγή φυτοφαρμάκων, σε εργαστηριακές συνθέσεις και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Στην Ευρώπη, η βιομηχανία παραγωγής διαλυτών απασχολεί πάνω από 10.000 εργαζομένους, ενώ οι διαλύτες χρησιμοποιούνται πάνω από ένα εκατομμύριο εταιρείες με ποικιλία δραστηριοτήτων.

Παρά την ευρεία εφαρμογή τους οι πετροχημικοί διαλύτες συνδέονται με θέματα οικονομικά, περιβαλλοντικά, υγιεινής και ασφάλειας, αφού οι διαλύτες συνεισφέρουν στην εκπομπή των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's-volatile organic compounds). Η βλαβερή τους επίπτωση οφείλεται ότι εκπέμπουν ατμούς και εξατμίζονται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ κάποιοι αναδύουν ισχυρή μυρωδιά. Επιπλέον είναι δύσκολο να τους ανακυκλώσουμε όλους καθώς δισεκατομμύρια αποβλήτων αποβάλλονται στο περιβάλλον ετησίως είτε ως υγρά απόβλητα, είτε ως εκπομπές πτητικών αερίων. Αναπόφευκτα οι διαλύτες αυτοί μολύνουν τον αέρα, το νερό και το έδαφος.

Η ευρωπαϊκή βιομηχανία διαλυτών δαπανά ετησίως 20 εκατομμύρια ευρώ ακολουθώντας αυστηρούς κανόνες υγιεινής και ασφάλειας εργαζομένων και προστασίας του περιβάλλοντος. Είναι ευνόητο ότι η εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων για περιορισμό ή αντικατάσταση της χρήσης των πετροχημικών διαλυτών, θα δώσει μια οικολογικά αποδεκτή λύση που ταυτόχρονα θα ευνοήσει οικονομικά τις βιομηχανίες.

Αν και το νερό είναι ο πιο άφθονος, φυσικός, μη τοξικός διαλύτης στη γη, πολλές ουσίες διαλύονται μόνο σε ισχυρούς διαλύτες που είναι οργανικής φύσης και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους. [2]

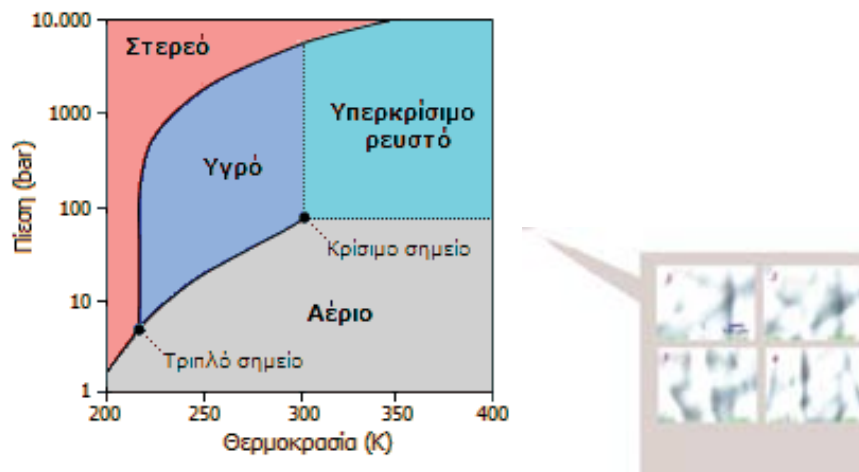
- Οξυγονούχοι διαλύτες: αλκοόλες, αιθέρες, γλυκόλες, κετόνες, αλδεΐδες
- Υδρογονούχοι διαλύτες: αρωματικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες.
- Αλογονούχοι διαλύτες: αλογονούχοι υδρογονάνθρακες

Οι εναλλακτικές λύσεις που είναι σήμερα διαθέσιμες αφορούν σε διαδικασίες χωρίς διαλύτες, ή στην πιο αποτελεσματική ανακύκλωση των ήδη υπαρχόντων διαλυτών, ή στην αντικατάστασή τους με άλλους λιγότερο τοξικούς, τους λεγόμενους «πράσινους» διαλύτες. Οι «πράσινοι» διαλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαλύτες από βιομάζα, τα ιονικά υγρά και τα υπερκρίσιμα υγρά όπως το υπέρθερμο νερό που θα αναπτύξουμε σε αυτήν την εργασία.

1.3 ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΥΓΡΑ

Η IUPAC ορίζει ως υπερκρίσιμο κάθε στοιχείο, ουσία, ή μίγμα που έχει θερμανθεί πάνω από τη κρίσιμη του θερμοκρασία T_c και έχει ασκηθεί πίεση μεγαλύτερη από τη κρίσιμη του πίεση P_c . Το σημείο που αντιστοιχεί στις τιμές των T_c και P_c ονομάζεται κρίσιμο σημείο και πέρα από αυτό η ουσία δε μπορεί να υγροποιηθεί με την αύξηση της πίεσης, αλλά ούτε να εξατμιστεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς ένα υπερκρίσιμο υγρό υπάρχει σε μία μόνο φάση. Επιπλέον η πίεση πρέπει να είναι μικρότερη από τη πίεση που απαιτείται για να στερεοποιηθεί το υπερκρίσιμο υγρό, επειδή η στερεά φάση μπορεί να υπάρχει πέραν του κρίσιμου σημείου σε πολύ υψηλές πιέσεις.

Στο διάγραμμα των φάσεων μιας ουσίας, μπορούμε να δούμε τις αντίστοιχες περιοχές όπου η ουσία υπάρχει σε υγρή, σε αέρια και σε στερεή κατάσταση. Στο τριπλό σημείο t_c συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, φθάνουμε στο κρίσιμο σημείο. Κάτω από το κρίσιμο σημείο η υγρή και αέρια φάση συνυπάρχουν, ενώ πάνω απ' αυτό το σημείο η ουσία υπάρχει μόνο σε μία ενιαία φάση με χαρακτηριστικά τόσο υγρού όσο και αερίου.

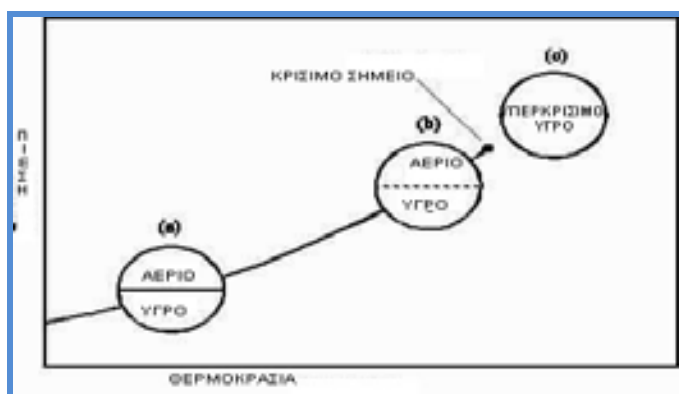


Εικόνα 1. Το διάγραμμα φάσεων μιας ουσίας. Δεξιά: Η διακύμανση στη πυκνότητα του νερού στην περιοχή που γειτνιάζει με το κρίσιμο σημείο.

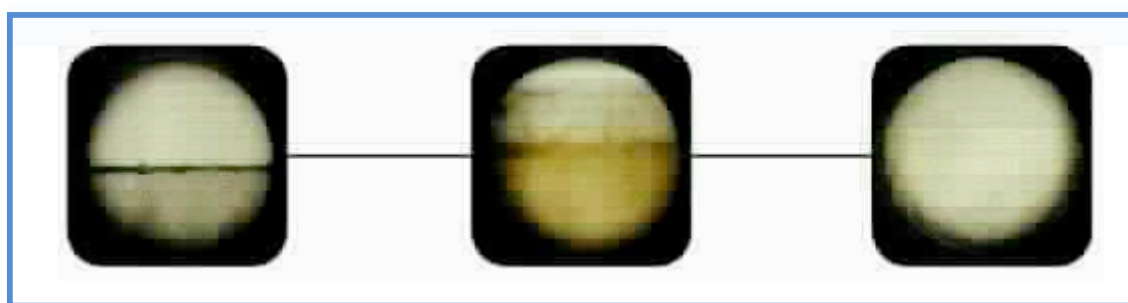
Διαπιστώνουμε ότι κοντά στο κρίσιμο σημείο μικρές μεταβολές στην πίεση ή θερμοκρασία οδηγούν σε μεγάλες αλλαγές στην πυκνότητα, επιτρέποντας έτσι αλλαγές στις ιδιότητες ενός του υπερκρίσιμου υγρού. Κατά αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες τους μπορούν να ρυθμιστούν ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε διεργασίας και τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν πολλές εφαρμογές σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο. [3]

Παρακάτω δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση των φάσεων του υπερκρίσιμου υγρού με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η πραγματική τους απεικόνιση.

□



Σχήμα 1. Αναπαράσταση των φάσεων ενός υπερκρίσιμου υγρού.



Εικόνα 2. Η αλλαγή της φύσης του υπερκρίσιμου υγρού καθώς πλησιάζει στο κρίσιμο σημείο και η εξαφάνιση του μηνίσκου.

Αριστερή φωτογραφία: Βλέπουμε τις δύο ξεχωριστές φάσεις ενός υπερκρίσιμου υγρού. Ο μηνίσκος διακρίνεται πολύ εύκολα.

Μεσαία φωτογραφία: Η θερμοκρασία έχει αυξηθεί και ο μηνίσκος αρχίζει να χάνεται.

Δεξιά φωτογραφία: Πλησιάζουμε τη κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση και οι δυο διακριτές φάσεις του υγρού και του αερίου δεν υπάρχουν πια, αλλά μία ομογενή φάση που καλείται υπερκρίσιμο υγρό. Επιπλέον ο μηνίσκος έχει εξαφανιστεί.

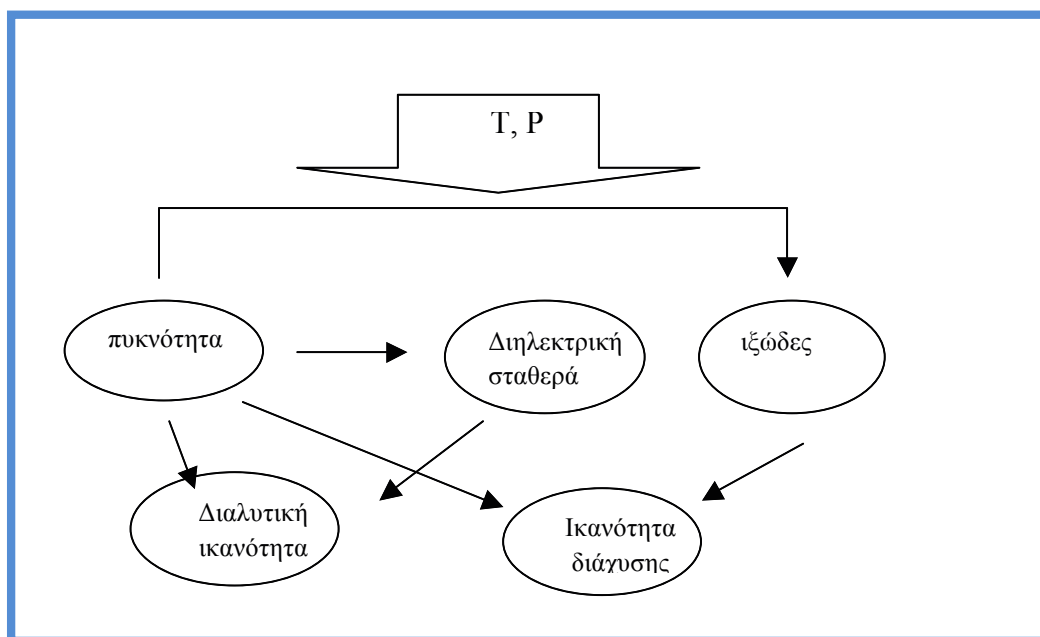
Το υπέρθερμο νερό υπήρχε στο στερεό φλοιό της γης για πολλά χρόνια και η παρουσία του δεν ανακαλύφθηκε μέχρι το 1800. Το 1822, ο βαρόνος Charles Cagniard de la Tour ανακάλυψε το κρίσιμο σημείο μιας ουσίας με τα διάσημα πειράματα με το κανόνι-βαρέλι. Ακούγοντας τις ασυνέχειες στον ήχο μιας κυλιόμενης μπάλας από πυρόλιθο σε σφραγισμένο κανόνι γεμάτο με υγρά σε διάφορες θερμοκρασίες, οδηγήθηκε στη κρίσιμη θερμοκρασία. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, οι πυκνότητες της υγρής και της αέριας φάσης γίνονται ίσες και δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα να έχουμε μία ενιαία υπερκρίσιμη υγρή φάση. Κι άλλοι μελετητές συνέχισαν το έργο του για τη φύση της υπερκρίσιμης κατάστασης, μεταξύ των οποίων ο Michael Faraday και τον Thomas Andrews. Ο Andrews εισήγαγε τον όρο «κρίσιμο σημείο». Οι Hannay και Hogarth έκαναν συστηματικές μελέτες στη διαλυτότητα των υπερκρίσιμων υγρών το 1879-1880. Σήμερα υπάρχει μεγάλη βιβλιογραφία και έχει αναπτυχθεί ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα υπερκρίσιμα υγρά εναλλακτικοί διαλύτες. [4]

Στον παρακάτω πίνακα αποδεικνύεται η ιδιαίτερη κατάσταση των υπερκρίσιμων υγρών αφού οι τιμές των ιδιοτήτων τους κυμαίνονται μεταξύ των τιμών των υγρών και αερίων.

Πίνακας 1. Σύγκριση των ιδιοτήτων των αερίων, υγρών και υπερκρίσιμων υγρών. [5]

	Πυκνότητα (kg/ m ³)	Ιξώδες (μPa x s)	Ικανότητα διάχυσης (mm ² /s)
Αέρια	1	10	1-10
Υπερκρίσιμα	100-1000	50-100	0,01-0,1
Υγρά	1000	500-1000	0,001

Τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν διαλυτικές ιδιότητες ανάλογες των οργανικών διαλυτών, αλλά με χαμηλότερο ιξώδες και επιφανειακή τάση και υψηλότερη δυνατότητα διάχυσης. Αποτελούν το ιδανικό μέσο για μεταφορά μάζας επειδή οι συντελεστές διάχυσης των διαλυμένων ουσιών είναι μεγαλύτεροι στα υπερκρίσιμα διαλύματα σε σύγκριση με τα υγρά. Η διαλυτική τους ικανότητα μπορεί να τροποποιηθεί με αυξομειώσεις της πίεσης ή της θερμοκρασίας αλλά και με την προσθήκη κατάλληλων ουσιών.



Σχήμα 2. Βασικές ιδιότητες των υπερκρίσιμων υγρών και οι σχέσεις μεταξύ τους

Τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν πολλές εφαρμογές ως διαλύτες για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες. Παρακάτω δίνονται ορισμένες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπερκρίσιμοι διαλύτες. Κύριοι εκπρόσωποι υπερκρίσιμων υγρών ως διαλύτες είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και το υπερκρίσιμο νερό.

Πίνακας 2. Χημικές ενώσεις χρήσιμες ως υπερκρίσιμα υγρά και οι κρίσιμες παράμετροι τους.

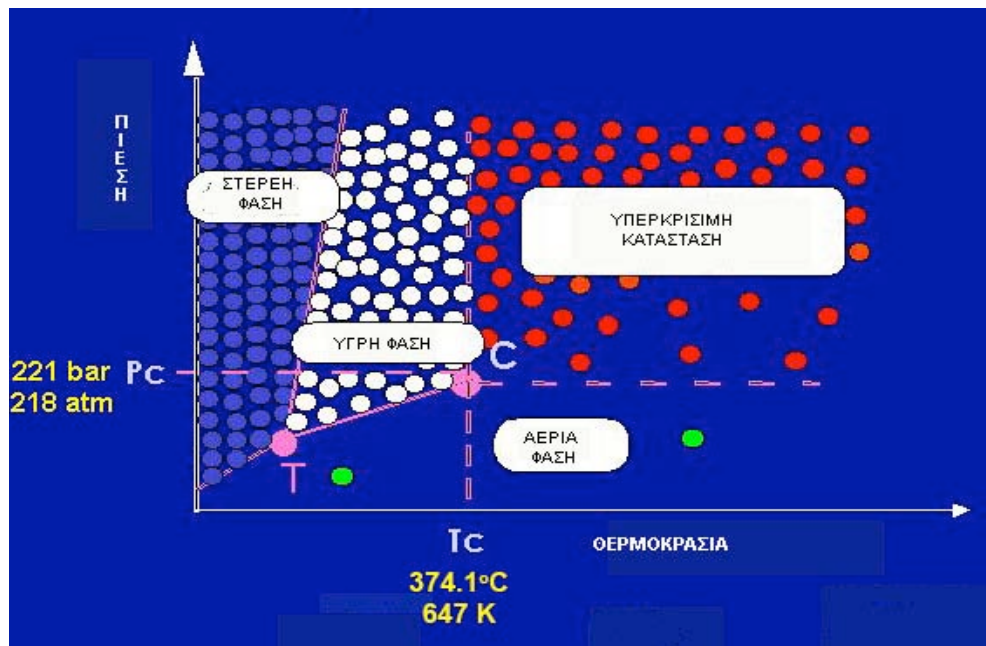
<i>Ουσίες</i>	<i>Κρίσιμη Θερμοκρασία</i> T_c / K	<i>Κρίσιμη Πίεση</i> P_c / bar
Νερό	647	221
Διοξείδιο του άνθρακα	304	74
Αιθάνιο	305	49
Αιθένιο	282	50
Προπάνιο	370	43
Προπένιο	365	46
Ξένο	290	58
Αμμωνία	406	114
n-εξάνιο	507,5	30,3
n-πεντάνιο	469,6	33,7
Μεθανόλη	512,5	80,8
Αιθανόλη	516	63,8



2. Το υπέρθερμο νερό

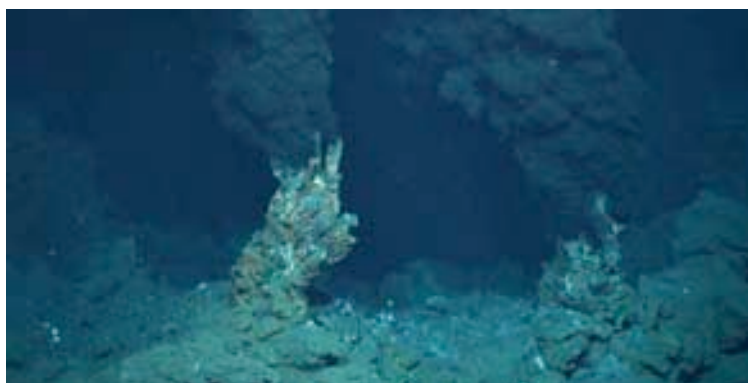
2. ΥΠΕΡΘΕΡΜΟ ΝΕΡΟ

Όταν η θερμοκρασία του νερού φθάσει και ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή που αντιστοιχεί στη κρίσιμη θερμοκρασία ($T_c = 374^\circ\text{C}$) και η πίεσή του αντιστοιχεί στη τιμή της κρίσιμης πίεσης ($P_c = 218\text{ atm}$) τότε θεωρείται υπερκρίσιμο ή υπέρθερμο νερό. Η υγρή και η αέρια φάση συγχωνεύονται σε μια ομογενή υγρή φάση με ιδιότητες αερίου και υγρού μαζί.



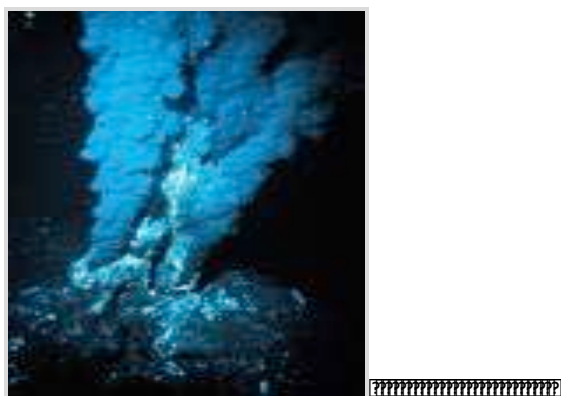
Σχήμα 3. Το διάγραμμα φάσης του υπέρθερμου νερού

Δεδομένου ότι το νερό γίνεται υπέρθερμο σε ακραίες θερμοκρασίες ή πιέσεις, είναι δύσκολο να μεταβεί από μόνο του σε αυτήν την κατάσταση. Εν τούτοις υπέρθερμο νερό βρέθηκε από γερμανούς ωκεανογράφους στο βόριο άκρο της μέσο-ατλαντικής κορυφογραμμής. Αναβλύζει από πηγές που βρίσκονται πάνω από θύλακες με μάγμα και η θερμοκρασία του φθάνει στους 467°C . Έτσι, όταν συνδυάζονται η θερμότητα από το μάγμα και οι μεγάλες υποθαλάσσιες ατμοσφαιρικές πιέσεις, ενώνεται η υγρή και η αέρια φάση και παίρνουμε μία ενιαία φάση, το υπέρθερμο νερό. [6]



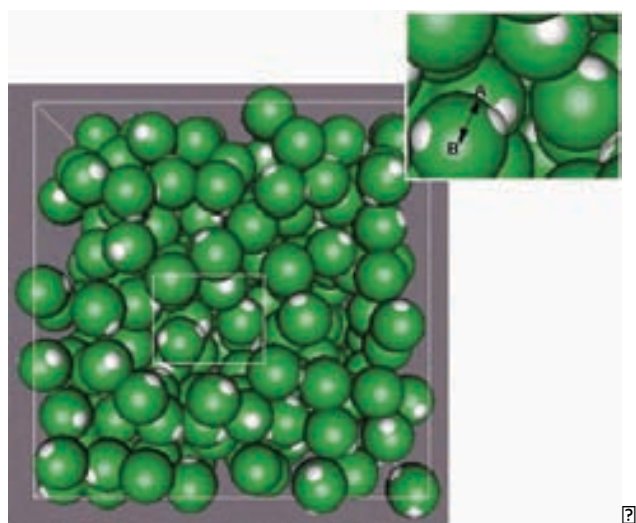
Εικόνα 3. Η παρουσία υπέρθερμου νερού στους ωκεανούς

Η ύπαρξη υπέρθερμου νερού στη φύση έχει διαπιστωθεί επίσης σε υποθαλάσσια ηφαίστεια. Τα υποθαλάσσια ηφαίστεια βρίσκονται σε τόσο μεγάλα βάθη στους ωκεανούς που η τεράστια πίεση από το βάρος του νερού από πάνω τους εμποδίζει την εκρηκτική απελευθέρωση ατμού και αερίων. Έτσι προκαλείται υπερθέρμανση του νερού, δημιουργώντας υδροθερμικά πεδία. Το νερό μετατρέπεται σε υπερκρίσιμο υγρό καθώς η πίεση σε αυτό το βάθος, που είναι μεγαλύτερο από 3 km, είναι πάνω από 300 atm, δηλαδή πολύ πιο πάνω από την απαιτούμενη τιμή των 218 atm.



Εικόνα 4. Ένα υποθαλάσσιο ηφαίστειο

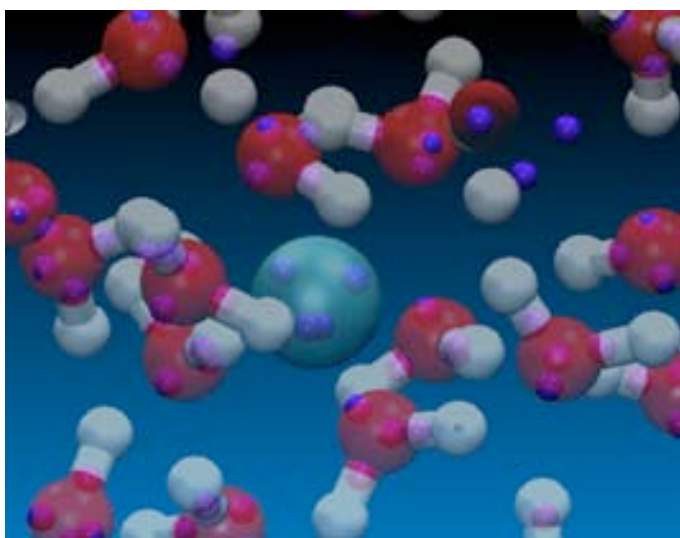
Συναντάται στη βιβλιογραφία και με τον όρο **υπερκρίσιμο νερό** (supercritical water-SCW). Οι όροι σχεδόν κρίσιμο (near critical) και υποκρίσιμο νερό (subcritical water) αναφέρονται σε υγρό νερό υπό πίεση σε θερμοκρασία **μεταξύ 100° C και 374° C** για να περιγράψουν την κατάσταση κάτω από το κρίσιμο σημείο και έχουν ιδιότητες που μοιάζουν προς τις ιδιότητες του υπερκρίσιμου νερού. Κανένας από τους όρους δεν έχει ακριβώς αποσαφηνιστεί. Αντίθετα ο όρος «**ζεστό νερό υπό πίεση**» (pressurized hot water- PHW) χρησιμοποιείται για να περιγράψει νερό σε θερμοκρασίες **μεγαλύτερες των 100° C αλλά μικρότερες των 374,1° C**. [4]



Εικόνα 5. Η προσομοίωση των μορίων του υπέρθερμου νερού

Στην εικόνα 5 βλέπουμε μία δυναμική προσομοίωση μορίων του υπέρθερμου νερού σε θερμοκρασία 573 K και πυκνότητα των $0,72\text{g}/\text{cm}^3$. Οι πράσινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα οξυγόνου, και τα ασημένια στίγματα εκπροσωπούν τα άτομα υδρογόνου. Στη μεγέθυνση διακρίνουμε ένα βέλος που συνδέει τα μόρια του νερού A και B, καθώς και ότι τα άτομα υδρογόνου στο μόριο B είναι μακριά από το μόριο A, ενώ το ένα άτομο υδρογόνου από το μόριο A είναι στραμμένο προς το B. Η γεωμετρική συμφωνία μεταξύ ζευγών των μορίων του νερού ονομάζεται δεσμός υδρογόνου και έχει μια πολύ σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του νερού.

Οι ιδιότητες του υπέρθερμου νερού αποδίδονται στην αλλαγή που συμβαίνει στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου του μορίου του νερού. Πέρα της κρίσιμης θερμοκρασίας σπάζουν οι εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου αλλάζοντας τις ιδιότητες περισσότερο από ότι αναμένεται.

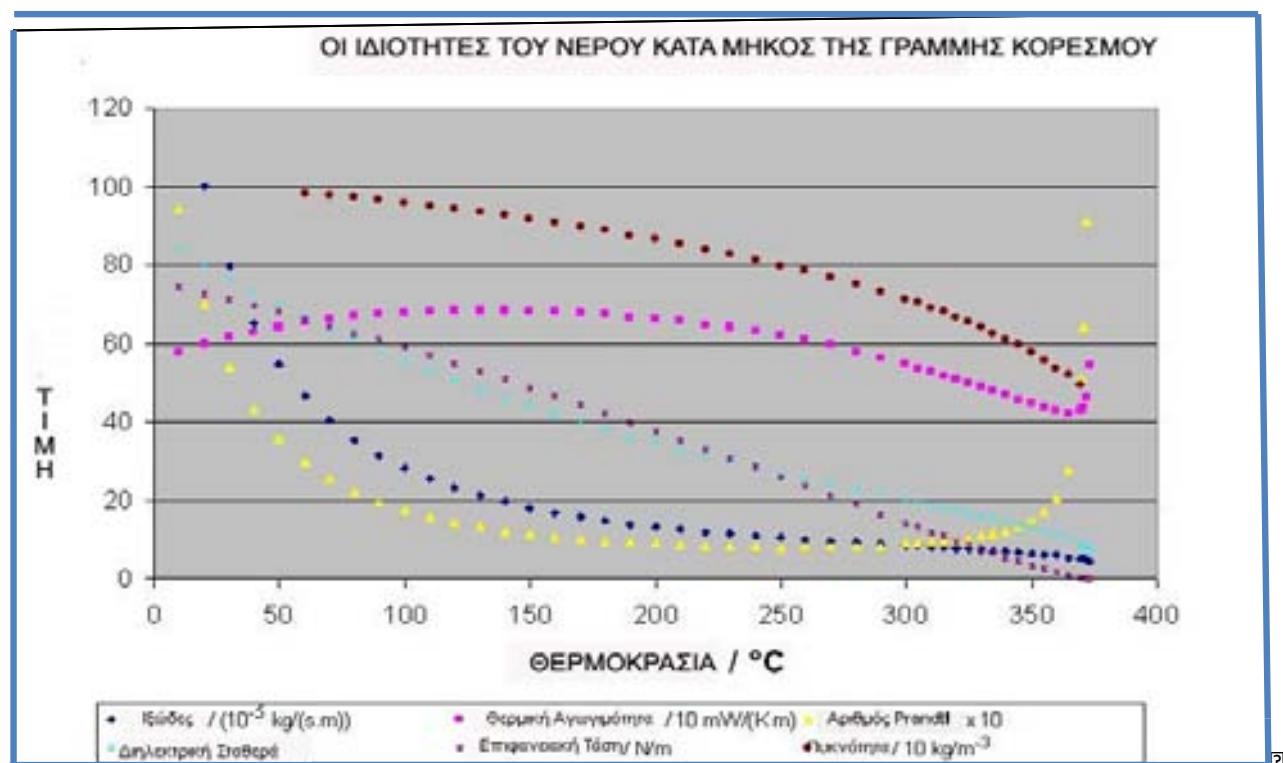


Εικόνα 6. Η μοριακή αναπαράσταση του νερού

Στην αναπαράσταση του μορίου του νερού, διακρίνονται οι τοπικές συσπειρώσεις του, οι οποίες προκαλούν μία ανομοιογένεια στην πυκνότητα του μορίου.

2.1 ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

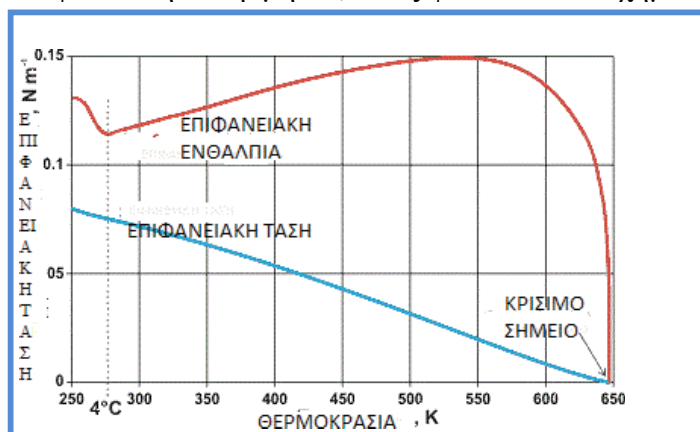
Καθώς θερμαίνεται το νερό, τα μόριά του αποκτούν θερμική ενέργεια και ξεπερνούν το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου (παράρτημα σελ.37) που υπάρχει στην κανονική υγρή κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κάποιες ιδιότητές του να μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία περισσότερο από ότι αναμένεται. Καθώς το κρίσιμο σημείο προσεγγίζεται, κάποιες ιδιότητες υφίστανται ταχύτατες αλλαγές και ιδιαίτερα κατά μήκος της γραμμής κορεσμού όπου το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του (δες σχήμα 4)



Ενδεικτική εικόνα από το Excel 2010

Σχήμα 4. Η μεταβολή των τιμών των ιδιοτήτων του υπέρθερμου νερού με τη θερμοκρασία

- Η **επιφανειακή τάση** (γ) είναι η έλξη των μορίων στην επιφάνεια του διαλύματος. Το υπέρθερμο νερό έχει επιφανειακή τάση μηδέν, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



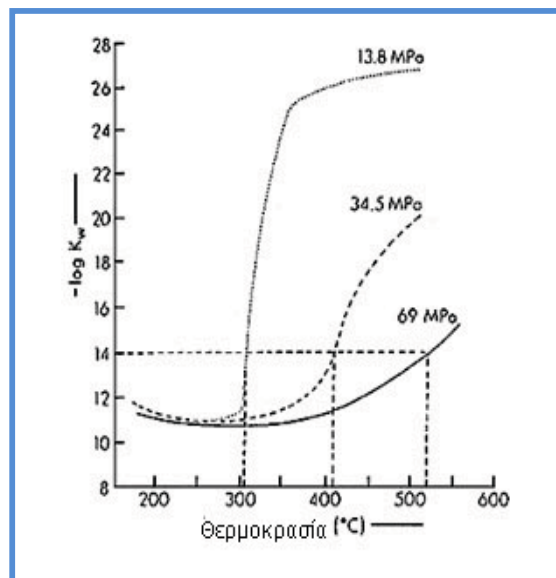
Σχήμα 5. Η μεταβολή της επιφανειακής τάσης του νερού με τη θερμοκρασία

- Το **ιξώδες** (η) είναι η ιδιότητα των υγρών να αντιστέκονται στην αλλαγή της μορφής τους. πχ. είναι ένα είδος εσωτερικής τριβής. Σε σταθερή θερμοκρασία, το ιξώδες αυξάνεται με τη πίεση. [4] Το ιξώδες του υπέρθερμου νερού κυμαίνεται μεταξύ υγρών και αερίων και αυτό επιτρέπει να

εμφανιστούν οι επιθυμητές ιδιότητες μεταφοράς φάσης. [7] Με την αύξηση της θερμοκρασίας το ιξώδες μειώνεται.

- Η **ικανότητα διάχυσης** μειώνεται με την αύξηση της πίεσης και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ειδικά στη περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο.
- Η **διάσταση** του υπέρθερμου νερού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η σταθερά διάστασης του νερού K_w είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη όσο πλησιάζουμε στο κρίσιμο σημείο του νερού σε σύγκριση με τις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Συνεπώς στο κρίσιμο σημείο μπορούν να επιτευχθούν πολύ εύκολα υψηλές συγκεντρώσεις H^+ και OH^- . Έτσι πολλές όξινα καταλυόμενες αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα απουσία οξέος.



Σχήμα 6. Η αλλαγή της ικανότητας διάστασης του νερού σε διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες

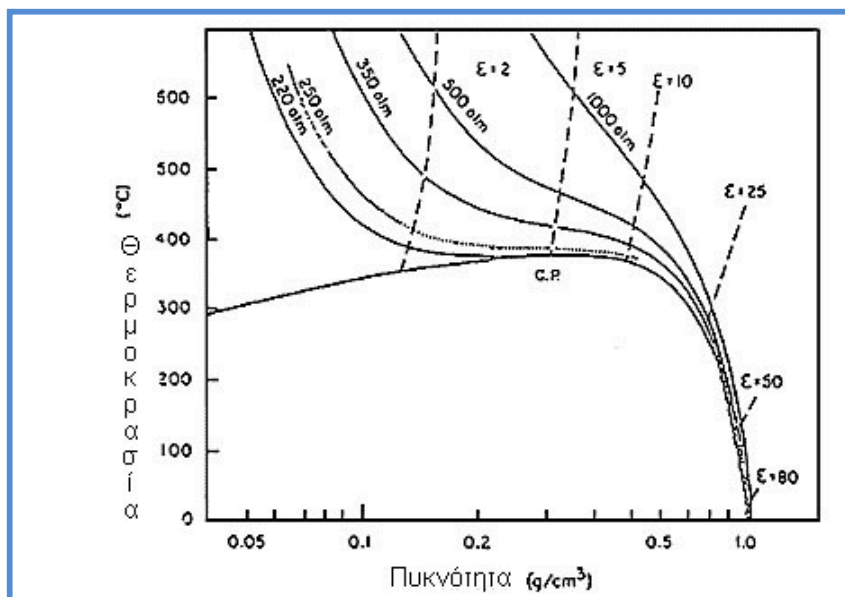
- Η **ειδική θερμοχωρητικότητα** σε σταθερή πίεση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 4,187 kJ/kg (25° C) στα 8,138 kJ/kg (350° C)

- Η **διηλεκτρική σταθερά-σχετική διαπερατότητα** είναι ένα καλό μέτρο σύγκρισης της αλληλεπίδρασης διαλύτη-διαλυμένης ουσίας και μπορεί να συσχετιστεί με τη πολικότητα:

Η **υψηλή τιμή** σχετικής διαπερατότητας ευνοεί τη διάλυση ιονικών ενώσεων και μεγάλης πολικότητας.

Η **χαμηλή τιμή** σχετικής διαπερατότητας διευκολύνει τη διάλυση ενώσεων χαμηλής πολικότητας. [4]

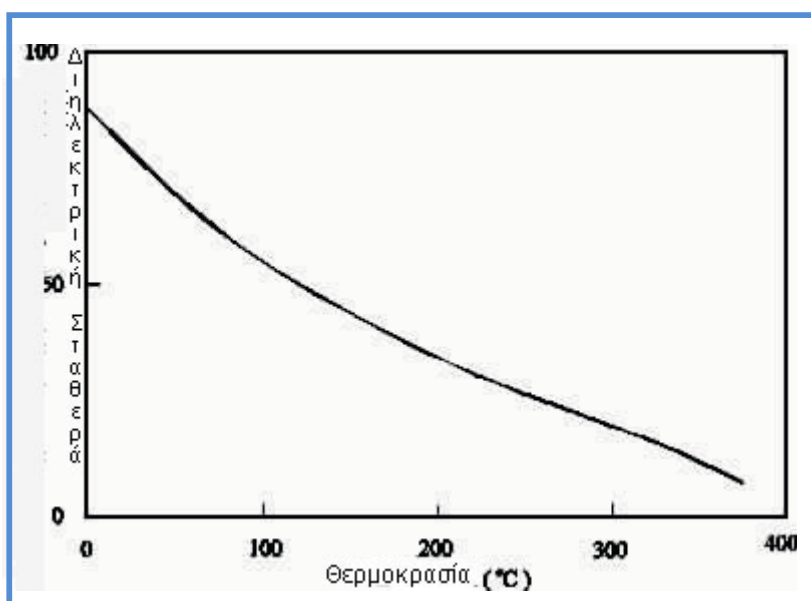
Η διηλεκτρική σταθερά αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας. Η σχέση μεταξύ διηλεκτρικής σταθεράς και πυκνότητας φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 7. Επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού στην πυκνότητά του

Στην υπερκρίσιμη κατάσταση, οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς κυμαίνονται μεταξύ 5-25. Αυτό αντιστοιχεί στις διηλεκτρικές ιδιότητες των πολικών οργανικών υγρών, υπό κανονικές συνθήκες. Αυτή η ιδιότητα εξηγεί εν μέρει την ικανότητα του υπέρθερμου νερού να διαλύσει μη πολικές οργανικές ενώσεις.

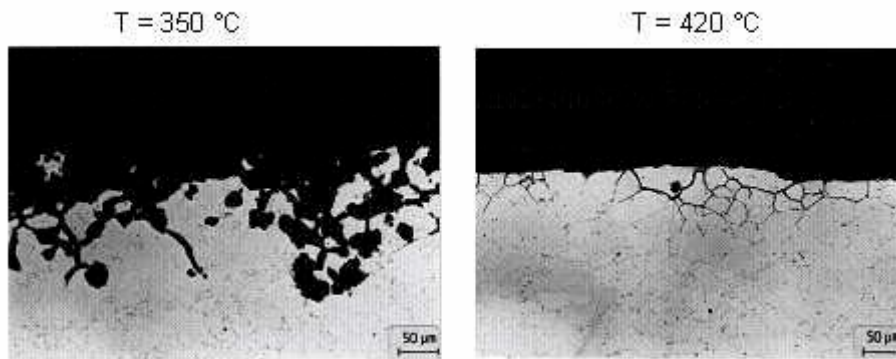
Σε θερμοκρασία δωματίου η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι υψηλή περίπου 80. Όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται αισθητά κάνοντας τις οργανικές-μη πολικές ενώσεις διαλυτές και τις ανόργανες ενώσεις αδιάλυτες στο νερό. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα στους 0° C η διηλεκτρική σταθερά είναι 80 λόγω του υψηλού βαθμού σύνδεσης του υγρού. Στους 210° C η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι ίση με αυτήν της μεθανόλης στους 25°C.



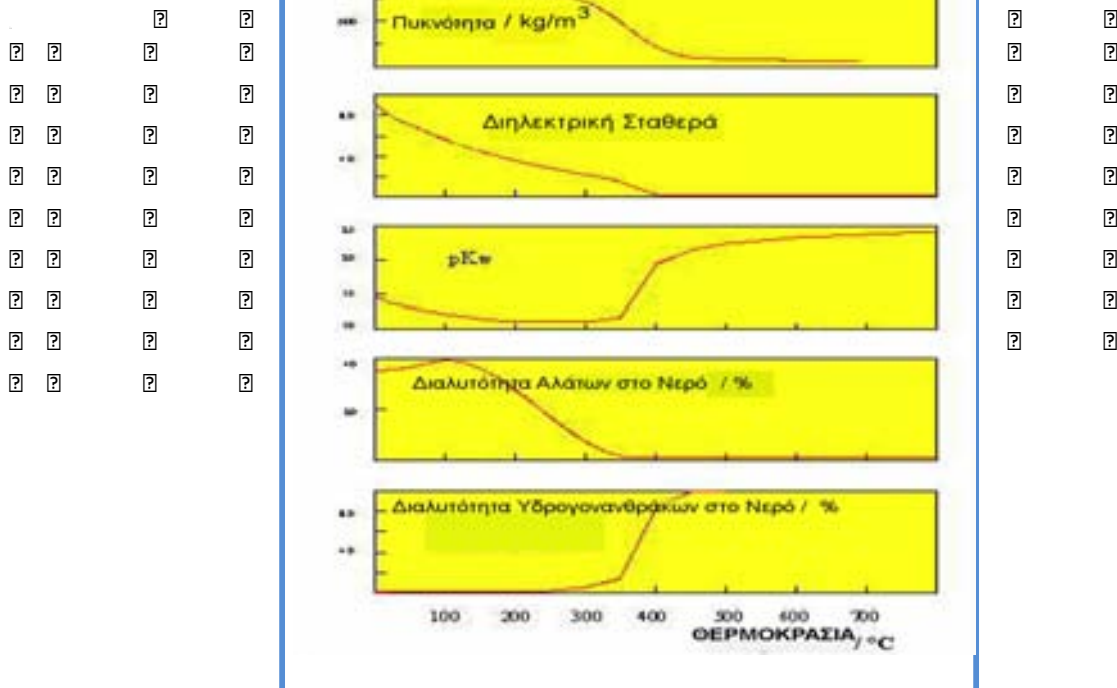
Σχήμα 8. Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού με τη θερμοκρασία

- Η **διάβρωση** στα διαλύματα με υπέρθερμο νερό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη αφού το νερό από μόνο του είναι διαβρωτικό. Σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, ειδικά σε πολύ όξινες ή βασικές συνθήκες, η μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ή η παρουσία ανόργανων ειδών όπως Cl^- κάνουν το υπέρθερμο νερό ένα πολύ διαβρωτικό μέσο. Η αποσύνθεση εξαιτίας της διάβρωσης είναι μέγιστη κοντά στις κρίσιμες θερμοκρασίες, μεταξύ 345°C και 370°C . [8]

Alloy 214, $[\text{O}_2] = 0.5 \text{ mol/kg}$, $[\text{HCl}] = 0.05 \text{ mol/kg}$, $p = 340 \text{ bar}$, $t = 200 \text{ h}$



Εικόνα 7. Η επίδραση της διάβρωσης στο κράμα 214 σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες. Στις υπερκρίσιμες συνθήκες (δεξιά) η διάβρωση δεν είναι τόσο εκτεταμένη σε σχέση με τις υποκρίσιμες συνθήκες (αριστερά)



Σχήμα 9. Η μεταβολή των ιδιοτήτων του υπέρθερμου νερού με τη θερμοκρασία

2.2 Η ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το νερό είναι πολικό μόριο με διαχωρισμένα κέντρα του θετικού και αρνητικού φορτίου. Εάν σε ένα μόριο νερού εφαρμόσουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο τα μόριά του θα προσανατολιστούν ως προς το πεδίο. Στο νερό το εκτεταμένο δίκτυο των δεσμών υδρογόνου τείνει να αντισταθεί στον προσανατολισμό και ο βαθμός που συμβαίνει αυτό μετράται με τη σχετική διαπερατότητα. Στο νερό η πόλωση αλλάζει πολύ γρήγορα και μεταδίδεται μέσω αλλαγών στο προσανατολισμό των δεσμών υδρογόνου. Έτσι το νερό έχει υψηλή τιμή **διαπερατότητας** (80) σε θερμοκρασία δωματίου (παράρτημα σελ.35). Αυτό του επιτρέπει να διαλύει άλατα αφού το ελκτικό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ιόντων μειώνεται κατά 80 φορές. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η θερμική κίνηση των μορίων διαταράσσει το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου [9] με αποτέλεσμα η σχετική διαπερατότητα να μειώνεται. Στους 205° C η σχετική διαπερατότητα είναι 33 όπως η μεθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι από τους 100° C ως τους 200° C το νερό συμπεριφέρεται ως μίγμα νερού-μεθανόλης.

Το σπάσιμο των εκτεταμένων δεσμών υδρογόνου ευθύνεται και για τις μη αναμενόμενες ιδιότητες του υπέρθερμου νερού όπως για την αυξημένη θερμοχωρητικότητα (δηλαδή την επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι δεσμοί), το μειωμένο ιξώδες και την μεγαλύτερη ικανότητα διάχυσης (εφόσον έχουμε πιο ελεύθερη κίνηση των μορίων συγκριτικά με άλλα μόρια).

2.3 Η ΔΙΑΛΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

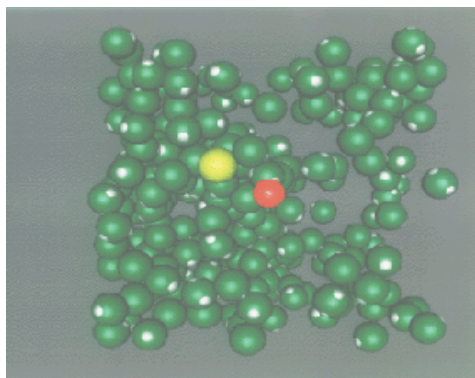
Το υπέρθερμο νερό είναι εξαιρετικός διαλύτης εξαιτίας της χαμηλής **διηλεκτρικής σταθεράς** (παράρτημα σελ.36) και των ασθενών δεσμών υδρογόνου. Με ρύθμιση της πίεσης και της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται ο έλεγχος των ιδιοτήτων του και αυτό του επιτρέπει πολλές εφαρμογές σε οργανικές αντιδράσεις.

2.3.1 Οργανικές ενώσεις

Είναι γνωστό ότι οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις δεν πραγματοποιούνται ή γίνονται πολύ αργά σε θερμοκρασία δωματίου. Η υψηλή διαλυτική δύναμη, η ικανότητα συμπίεσης και οι επιθυμητές ιδιότητες μεταφοράς μάζας καθιστούν το υπέρθερμο νερό ένα ενδιαφέρον μέσο για αντιδράσεις με οργανικά μόρια. Η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων στο υπέρθερμο νερό είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη απ' ό τι στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος γιατί αλλάζει η πολικότητα του νερού και οι οργανικές ενώσεις έχουν μεγαλύτερη ενθαλπία διάλυσης. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της διαλυτότητας των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH's) που αυξάνεται κατά πέντε φορές από τους 25° C στους 225° C. [10] Θα μπορούσαμε να πούμε ότι το νερό είναι καλός διαλύτης για μεγάλα οργανικά μόρια, ειδικά εάν έχουν πολικές ομάδες ή αν μπορούν να ιονιστούν.

2.3.2 Άλατα

Παρά την μείωση της σχετικής διαπερατότητας με τη θερμοκρασία, πολλά άλατα παραμένουν διαλυτά στο νερό μέχρι τους 374° C δηλαδή στη κρίσιμη θερμοκρασία. Για παράδειγμα το NaCl διαλύεται σε 37% w/w στους 300° C. [11] Στο υπέρθερμο νερό η διαλυτότητα μειώνεται σε μερικά ppm. Παρακάτω έχουμε μία μοριακή απεικόνιση των ιόντων Na^+ και Cl^- (κόκκινες και κίτρινες σφαίρες) μέσα σε υπέρθερμο νερό (πράσινες σφαίρες). Η ιδιάζουσα κατάσταση του υπέρθερμου νερού κάνει ένα άλας να είναι πολύ λιγότερο διαλυτό σ' αυτό σε σχέση με το κανονικό νερό.



Εικόνα 8. Μοριακή αναπαράσταση της διάλυσης του NaCl μέσα σε υπέρθερμο νερό

2.3.3 Αέρια

Η διαλυτότητα των αερίων στο υπέρθερμο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μία ελάχιστη για κάθε αέριο τιμή και μετά αυξάνεται πάλι. Για το N_2 και το O_2 το ελάχιστο είναι στους 74° C και 94° C αντίστοιχα. [12] Πάνω από τις κρίσιμες συνθήκες το νερό διαλύει όλα τα αέρια.



Εικόνα 9. Η σημασία του αζώτου για τη γη



3. Εφαρμογές

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το υπέρθερμο νερό είναι ένα εξαιρετικό μέσο διάλυσης αφού:

- διαλύει όλες τις οργανικές ενώσεις,
- έχει μεγάλη εκλεκτικότητα που μπορεί να ρυθμιστεί με μια μικρή μεταβολή στη θερμοκρασία και στη πίεση,
- είναι άφθονο στη φύση και άμεσα διαθέσιμο,
- φθηνό και περιβαλλοντολογικά φιλικό,
- μη τοξικό και μη αναφλέξιμο
- μπορεί να δράσει ως καταλύτης.

Συνεπώς το υπέρθερμο νερό έχει ένα μεγάλο πεδίο εφαρμογών που φαίνονται παρακάτω.

Πίνακας 3. Κατάταξη των εφαρμογών του νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες. [13]

Θερμοκρασία Tc (° C)	Δείγμα-ύλη	Πεδία εφαρμογών
300	Σταθερά υποστρώματα: έδαφος, ιζήματα, φυτά	Χρωματογραφία
400		Εκχύλιση
400	Υγρά Απόβλητα	Οξείδωση με Υπέρθερμο νερό
500		
600	Βιομάζα	Αεριοποίηση

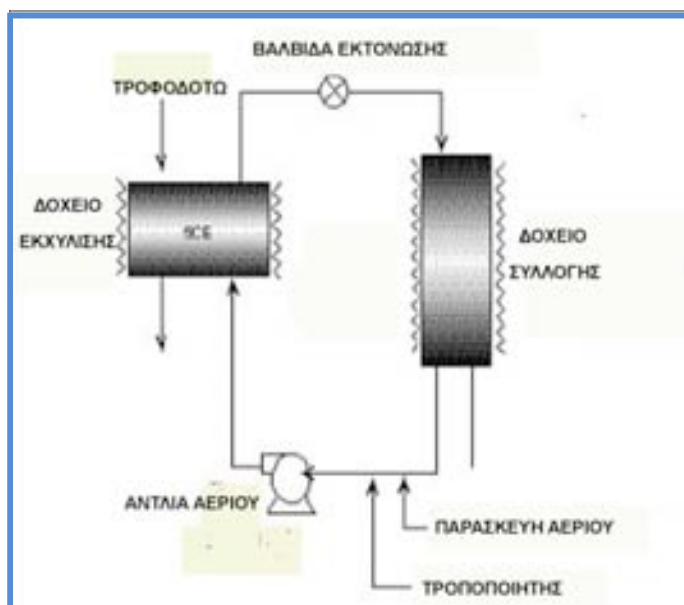
3.1 Εκχύλιση με υπέρθερμο νερό Supercritical Water Extraction (SCWE)

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο νερό βασίζεται στο γεγονός ότι κοντά στο κρίσιμο σημείο, οι ιδιότητες του νερού μεταβάλλονται ταχύτατα με μικρή μόνο μεταβολή στη πίεση.

Τα πλεονεκτήματα εκχύλισης με υπέρθερμο νερό:

- Γίνεται σχετικά γρήγορα, επειδή αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Εκλεκτικές εκχυλίσσεις μπορούν να επιτευχθούν με αλλαγή της θερμοκρασίας και της πίεσης του νερού.
- Η ουσία που εκχυλίστηκε ανακτάται εύκολα με αποσυμπίεση, επιτρέποντας το υπερκρίσιμο νερό να επιστρέψει στην αέρια φάση και να εξατμιστεί χωρίς να αφήσει σχεδόν κανένα υπόλειμμα διαλύτη.
- Μπορεί να συνδυαστεί με τεχνικές υγρής, αέριας-υγρής χρωματογραφίας και με την οξείδωση με υπέρθερμο νερό.

- Το υπέρθερμο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ατμός και ως υγρό. [8]
- Δεν υπάρχουν μεγάλες απαιτήσεις σε ενέργεια για να πάρουμε υπέρθερμο νερό. Απαιτείται μόνο το 1/5 της ενέργειας για να θερμάνουμε νερό από τους 15° C στους 180° C συγκριτικά με το να το μετατρέψουμε σε ατμό στους 100°C. Επιπλέον η θερμότητα μπορεί να ανακυκλωθεί.



Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής στην εκχύλιση με υπέρθερμο νερό

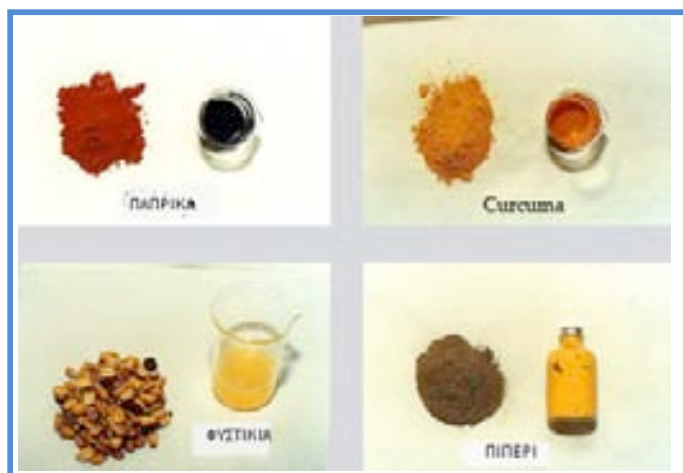
Για αναλυτικούς σκοπούς η εκχύλιση με υπέρθερμο νερό μπορεί να αντικαταστήσει τους οργανικούς διαλύτες σε πολλές εφαρμογές.

Στη βιομηχανία τροφίμων

- Εκχύλιση νιτροζαμίνων με υπέρθερμο νερό. Οι νιτροζαμίνες έχουν τον γενικό τύπο $R_1R_2N-N=O$ και είναι προϊόντα αντίδρασης νιτρώδους οξέος με δευτεροταγείς αμίνες. Πρόκειται για ισχυρώς καρκινογόνες ουσίες και βρίσκονται σε κρεατοσκευάσματα (όπως τα λουκάνικα, ζαμπόν και μπέικον). [14]
- Εκχύλιση αιθέριων ελαίων από φυτά όπως το *Origanum micranthum* [15] από τον κορίανδρο [16], από το κύμινο [17], από το *Origanum onites* [18], από το *Thymbra spicata* [19], από το *Zataria multiflora* Boiss [20] (παράρτημα σελ.41)



Σχήμα 11. Η διαδικασία της παραγωγής ακατέργαστης καφεΐνης από κόκκους καφέ



Εικόνα 10. Η πρώτη ύλη και το προϊόν της εκχύλισης

- Εκχύλιση των κατεχινών από τα φύλλα του πράσινου τσαγιού. [21] (παράρτημα σελ.36)

Για εδαφολογικές διεργασίες

- όπως η εκχύλιση πολυαρωματικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) από το έδαφος, μία γρήγορη (διάρκεια εκχύλισης 15-30 λεπτών) και οικονομική διαδικασία προσδιορισμού των αρωματικών υδρογονανθράκων [22]
- εκχύλιση ζιζανιοκτόνων με υπέρθερμο νερό από εδάφη που έχουν εμποτισθεί με ουσίες, οι οποίες πρέπει να προσδιοριστούν. [23]
- για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών είτε μόνη της ή συνδυασμένη με υγρή οξείδωση. [24]
- Εκχύλιση με υπέρθερμο νερό οργανικών ουσιών που είναι σημαντικές κατά την εξερεύνηση πετρελαίου σε εδάφη. [25]
- Εκχύλιση αμινοξέων από το έδαφος και τα ιζήματα. [26]
- Εκχύλιση εδαφών με υπέρθερμο νερό, ώστε να απομονωθούν τα χλώρο-φαίνοξυ ζιζανιοκτόνα. [27]
- Εκχύλιση με υπέρθερμο νερό ώστε να αναλυθούν τριαζίνες από δείγματα κοπριάς. [28]

Για τη βιομηχανία των καλλυντικών

- Εκχύλιση αρωμάτων από *Rosa canina*. [29] (παράρτημα σελ.41)

Για τη φαρμακευτική βιομηχανία

Χρήση του υπέρθερμου και του υποκρίσιμου νερού (παράρτημα σελ. 40) με εκχύλιση στερεού-υγρού, για την παραλαβή ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη παρασκευή φαρμάκων (σχηματισμό σωματιδίων, εκχύλιση βιολογικά ενεργών συστατικών, καθαρισμό πρωτεϊνών) [30]

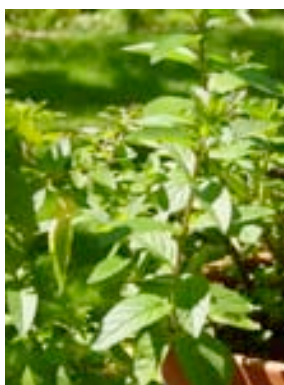
- Εκχύλιση της μαννιτόλης (παράρτημα σελ.38) από φύλλα ελιάς με υποκρίσιμο νερό. [31]



Εικόνα 11. Ένας αντιδραστήρας υπερκρίσιμης εκχύλισης στην Κίνα (αριστερά) και στην Ινδία (δεξιά φωτογραφία)



Θυμάρι



Μέντα



Δενδρολίβανο



Rosa canina



Λουίζα

Εικόνα 12. Μερικά φυτά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων

3.2 Χρωματογραφία

Χρησιμοποιείται το υπέρθερμο νερό ως κινητή φάση στην υγρή χρωματογραφία επειδή:

- Είναι φθηνό
- Είναι άμεσα διαθέσιμο
- Δεν προκαλεί ρύπανση (μειώνεται η χρήση των οργανικών διαλυτών)
- Δεν αναγνωρίζεται από τους περισσότερους ανιχνευτές υπεριώδους (UV), FID και $^1\text{H-NMR}$ (D_2O)
- Η έκλουση μπορεί να ρυθμιστεί αλλάζοντας τη θερμοκρασία

Πλεονεκτήματα χρήσης υπέρθερμου νερού [8]

- Η προετοιμασία του εκπλύματος είναι απλή
- Ο χρόνος ανάλυσης είναι μειωμένος.
- Η εκλεκτικότητα μπορεί να ρυθμιστεί με τη θερμοκρασία
- Εμφανίζεται αυξημένη αποτελεσματικότητα και ανάλυση

Η χρωματογραφία με υπέρθερμο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια αναλυτική κλίμακα, όπου συνδυάζει πολλά από τα πλεονεκτήματα της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) και αέριας χρωματογραφίας (GC). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι, η στατική φάση να είναι σταθερή σε υδατικά περιβάλλοντα, καθώς η δραστηριότητα του νερού αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται υπέρθερμο νερό ως κινητή φάση. Δεδομένου ότι η διαλυτική ικανότητα του νερού επηρεάζεται από τις αλλαγές στη πολικότητά του, τότε είναι δυνατό με αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης να αυξήσουμε την διαλυτότητα των οργανικών μορίων, και με μία μικρή μεταβολή στη θερμοκρασία να κάνουμε παρόμοιους διαχωρισμούς πχ. φαινολών. [32] Στην πράξη, τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η χρωματογραφία με υπέρθερμο νερό δεν ήταν αρκετά για να εκτοπίσουν τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης και αέριας χρωματογραφίας, εκτός από μερικές περιπτώσεις όπως στην ανάλυση υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους.

Η χρήση του υπέρθερμου νερού επιτρέπει τη χρήση του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), η οποία δίνει ευαισθησία στη μάζα εξόδου για σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις. [33]

Το υπέρθερμο νερό είναι επίσης συμβατό με τη χρήση του ανιχνευτή υπεριώδους UV σε μήκη κύματος μικρότερα από 190 nm.

3.3 Χημικές αντιδράσεις

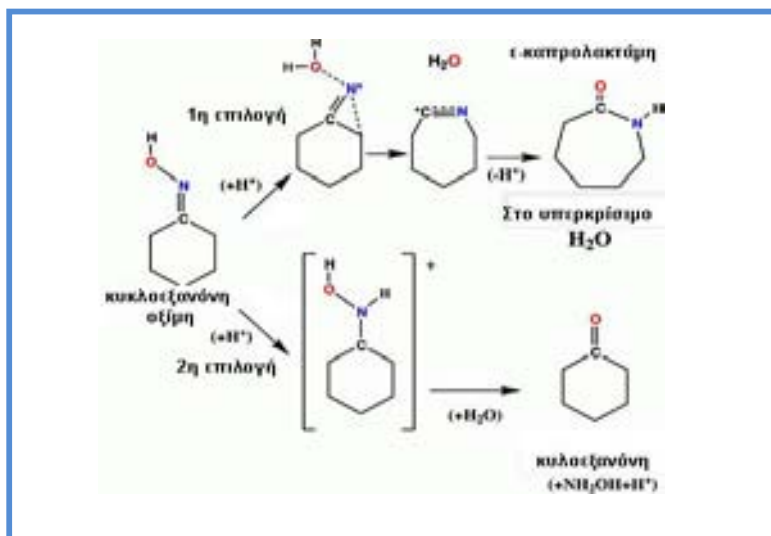
Υπάρχει ένας νέος, πολλά υποσχόμενος κλάδος που ασχολείται με αντιδράσεις με υπέρθερμο νερό με στόχο την σύνθεση οργανικών προϊόντων και την επίτευξη αντιδράσεων πολυμερισμού καθώς και εκλεκτικών αντιδράσεων, ιδιαίτερα υδρογονώσεων. Η ταχύτητα και εκλεκτικότητα των αντιδράσεων στο υπέρθερμο νερό είναι αισθητά βελτιωμένες σε σύγκριση με έναν κοινό διαλύτη.

Η μεταβολή των παραμέτρων που επηρεάζουν το διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε διαχωρισμό των φάσεων. Η αλλαγή στη θερμοκρασία και τη πίεση μπορεί να οδηγήσει την αντίδραση σε διαφορετικές κατευθύνσεις.

Μία αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε υπέρθερμο νερό σε θερμοκρασίες 300-320° C είναι η υδρόλυση και η ταυτόχρονη διάλυση της κυτταρίνης. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι η απότομη εξαφάνιση των σωματιδίων της κυτταρίνης, εφόσον επιτυγχάνεται πλήρης διάλυση.[34] Πειράματα έγιναν ακόμα για τη σύγκριση της συμπεριφοράς της κυτταρίνης σε υπέρθερμο (400° C, 40 MPa) και υποκρίσιμο νερό (280° C, 40 MPa). [35]

Στην υπερκρίσιμη κατάσταση τα μόρια δεν διανέμονται ομοιόμορφα, αλλά βρίσκονται με τη μορφή συσπειρώσεων, που παρουσιάζουν διακυμάνσεις με το χρόνο. [36] Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της κυκλοεξανόνης-οξίμης, όπου στο υπέρθερμο νερό, λόγω αυξημένης κινητικότητας

των ιόντων υδρογόνου παίρνουμε ε-καπρολακτάμη. Αντίθετα σε μερικώς κρίσιμο νερό ιόντα υδρογόνου είναι σταθεροποιημένα σε ένα πλήρες δίκτυο δεσμών υδρογόνου και το τελικό προϊόν είναι η κυκλοεξανόνη.



Σχήμα 12. Δύο διαφορετικές κατευθύνσεις της διάλυσης οξίμης της κυκλοεξανόνης στο νερό

3.4 Εμποτισμός και βαφή

Supercritical Water Impregnation (SCWI)

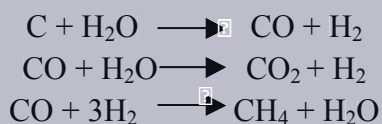
Ο εμποτισμός είναι, κατ' ουσία, το αντίστροφο της εκχύλισης. Μια ουσία διαλύεται στο υπερκρίσιμο νερό, το διάλυμα ρέει πάνω σε ένα στερεό υπόστρωμα και η ουσία ή αποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα ή διαλύεται. Αναπτύχθηκε ως μέθοδος που χρησιμοποιεί την μεγάλη ικανότητα διάχυσης του υπέρθερμου νερού, επιτρέποντας στα νάνο σωματίδια να αποτεθούν πάνω σε πορώδη υλικά, όπως η αλουμίνα [37] και ο ενεργός άνθρακας. [38]

3.5 Σχηματισμός nano και micro σωματιδίων

Ο σχηματισμός μικρών σωματιδίων μιας ουσίας με μια στενή κατανομή μεγέθους είναι μια σημαντική διαδικασία στη φαρμακευτική και σε άλλες βιομηχανίες. [39] Έρευνες έχουν γίνει πάνω στη δημιουργία νάνο σωματιδίων (Παράρτημα σελ.39) των οξειδίων των μετάλλων με την τεχνική της υδροθερμικής σύνθεσης με υπέρθερμο νερό και την ανάπτυξη ενός αντιδραστήρα που να ελέγχει ακριβώς το μέγεθος και τη σύσταση και το σχήμα των σωματιδίων. [40] Το υπέρθερμο νερό μπορεί να το πετύχει αυτό καθώς μπορεί ταχέως να υπερβεί το σημείο κορεσμού του, ή να αποσυμπιεστεί ή με συνδυασμό τους. Οι διαδικασίες αυτές εμφανίζονται ταχύτερα στο υπέρθερμο νερό και παράγουν μικρά και καθορισμένου μεγέθους σωματίδια. [41]

3.6 Αεριοποίηση της βιομάζας με υπέρθερμο νερό Supercritical Water Gasification of biomass (SCWG)

Είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιεί τα υπολείμματα των τροφών, οργανικά απόβλητα από τη βιομηχανία και διάφορα απόβλητα από τη γεωργία και τα δάση για την παραγωγή ενέργειας πλούσια σε αέρια, όπως υδρογόνο, μεθάνιο και μίγμα CO και H₂ που λέγεται «αέριο σύνθεσης» (syngas). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:



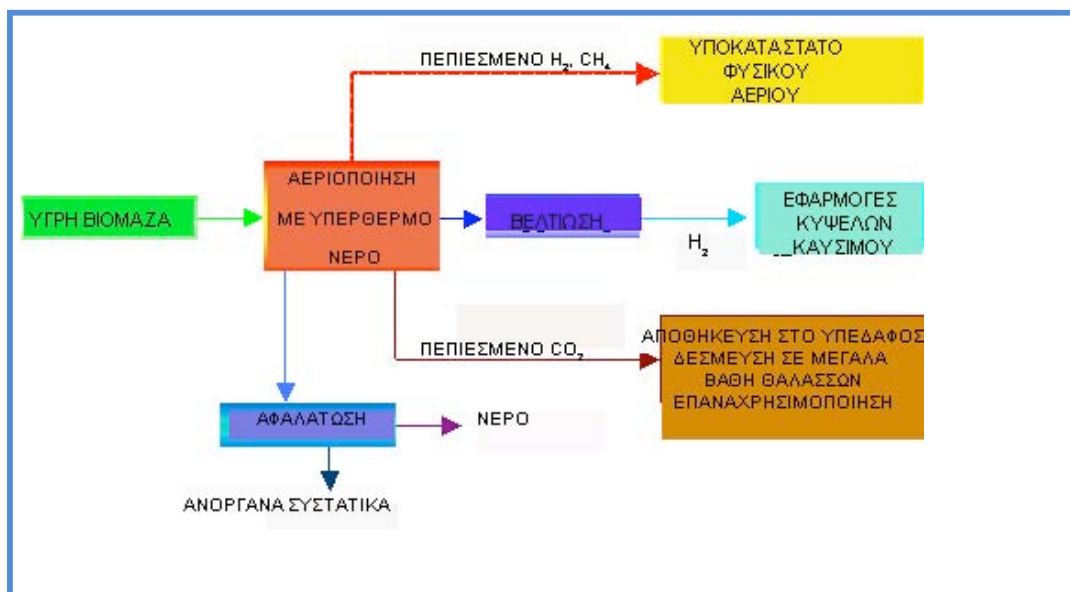
Πλεονεκτήματα της μεθόδου [8]

- Η απόδοση σε μεθάνιο και υδρογόνο, και συνεπώς η απόδοση σε ενέργεια από τη βιομάζα αυξάνεται με τη θερμοκρασία.
- Υπάρχει μεγάλη βελτίωση στην αποτελεσματικότητα της παραγωγής ενέργειας σε σύγκριση με τη καύση και την αεριοποίηση της βιομάζας σε κανονικές πιέσεις
- Πλήρη μετατροπή
- Μειωμένη παραγωγή πίσσας και κάρβουνου
- Υψηλή απόδοση σε υδρογόνο
- Καθαρά αέρια προϊόντα
- Το περιεχόμενο της υγρής βιομάζας δεν έχει καμία επίδραση στην αποτελεσματικότητα της διαδικασίας
- Η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα είναι αμελητέα λόγω της ταχείας αντίδρασης του υδραερίου μέσα στο υπέρθερμο νερό. ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)
- Μειωμένο πρόβλημα απόθεσης για τα παραγόμενα λύματα σε σχέση με τη παραγωγή του βιοαερίου (ζύμωση)

Δίνει τη δυνατότητα για την αποτελεσματική επεξεργασία της βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία καθώς και την αξιοποίηση των διαφόρων ειδών βιομάζας ως πηγή ενέργειας. [42], [43] Η αεριοποίηση μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί απευθείας και σε υγρή βιομάζα χωρίς άλλη προκατεργασία γλυτώνοντας έτσι κόπο και ενέργεια. [44]



Εικόνα 13. Ένας αντιδραστήρας αεριοποίησης με υπέρθερμο νερό στην Ολλανδία



Σχήμα 13. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίησης της βιομάζας με υπέρθερμο νερό

3.7 Οξείδωση σε Υπέρθερμο Νερό Supercritical Water Oxidation (SCWO)

Αποτελεί μία ενδιαφέρουσα τεχνική για τη διαχείριση αποβλήτων που εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες του νερού στις υπερκρίσιμες συνθήκες. Ένας τυπικός αντιδραστήρας **οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό** λειτουργεί σε θερμοκρασίες 400-650° C και πιέσεις 23,5 MPa . Ως εφαρμογή έγινε γνωστή στα μέσα του 1980 ενώ η πρώτη εμπορική μονάδα οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό για τη διαχείριση αποβλήτων στο κόσμο άρχισε να λειτουργεί το 1994 [4] και έχει πολλά πλεονεκτήματα:

- Όλες οι βλαβερές οργανικές ενώσεις (ρυπαντές, pollutants) όπως τοξικά υλικά απόβλητα και λύματα μπορούν να μετατραπούν προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Τα ετεροάτομα όπως το χλώριο, θείο και φθόριο μετατρέπονται σε ανόργανα οξέα ή άλατα, εφόσον υπάρχει διαθέσιμο κατιόν, όπως νάτριο ή κάλιο. Αν υπάρχει μέταλλο πχ. Fe ή Ni, θα σχηματίσουν οξείδια μετάλλων. Δεν παράγονται NO_x και SO_x . [45], [46]
- Γίνεται ταχεία αντίδραση, σε κλάσματα του δευτερολέπτου, σε ομογενή φάση.
- Δεν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ή πρόσθετα. Ο αέρας, το οξυγόνο ή υπεροξείδιο του υδρογόνου δρουν ως οξειδωτικά. Μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί νιτρικό οξύ ή και κάποιο άλλο οξειδωτικό.
- Καταλύτες σπάνια χρησιμοποιούνται. Όταν συμμετέχουν στην αντίδραση βελτιώνουν την οξειδωτική διαδικασία σε ήπιες συνθήκες ($T < T_c$). Είναι σημαντικό, ο καταλύτης να είναι φυσικά και χημικά σταθερός, μηχανικά δυνατός, αποτελεσματικός και μη εκλεκτικός. Τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων πχ. οξείδια V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu, καθώς και

ευγενή μέταλλα πχ. Ru, Pt και Pd χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην καταλυτική οξείδωση με υπέρθερμο νερό. [4]

- Είναι οικονομική μέθοδος για διαχείριση αποβλήτων που περιέχουν οργανικές ενώσεις σε συγκεντρώσεις 1-20 β/β%. [8] Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από 20% απαιτείται επιπλέον καύσιμο, ενώ όταν οι οργανικές ενώσεις ξεπερνάνε το 20-25% η αποτέφρωση δρα ανταγωνιστικά.

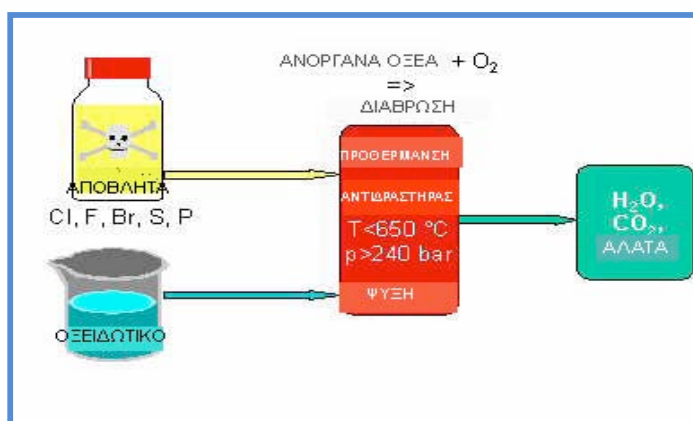


Σχήμα 14. Το αποτέλεσμα της οξείδωσης των τοξικών οργανικών ρύπων σε υπέρθερμο νερό

Δύο προβλήματα μπορεί να εμφανιστούν:

- φαινόμενα διάβρωσης από μεγάλη συγκέντρωση οξέων που παράχθηκαν από το χλώριο και το θείο κατά την οξείδωση
- να υπάρξει παρεμπόδιση από τις αποθέσεις των ανόργανων αλάτων.

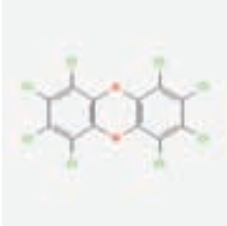
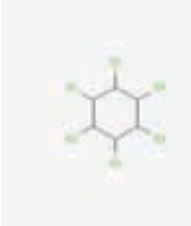
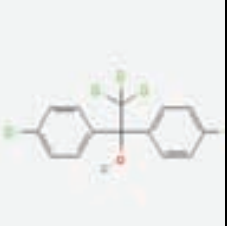
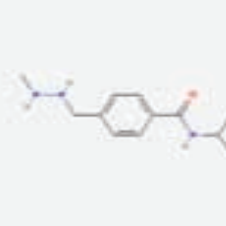
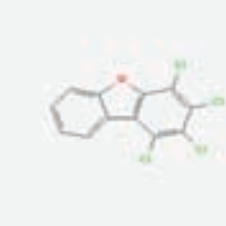
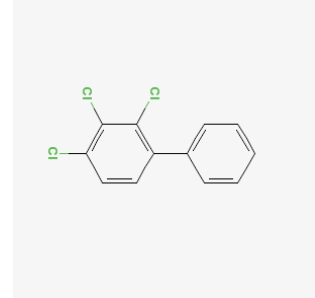
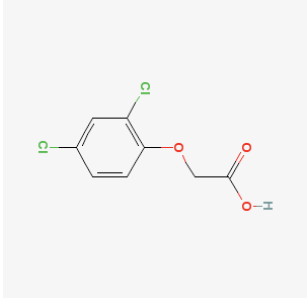
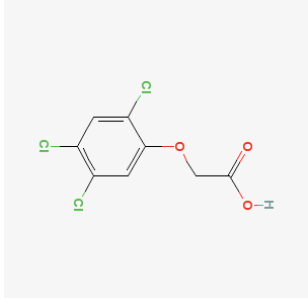
Για την αντιμετώπιση τους οι ερευνητές προτείνουν μικρές τροποποιήσεις στον αντιδραστήρα. [45], [47], [48]



Σχήμα 15. Το διάγραμμα της οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό των τοξικών οργανικών ρύπων και τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα που δημιουργούνται

Η οξείδωση σε υπέρθερμο νερό μπορεί να εφαρμοστεί σε μια κατηγορία ενώσεων-αποβλήτων που λέγονται επίμονοι οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants-POPs) και φαίνονται στο πίνακα 5.

Πίνακας 5. Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι. [46]

1,2,3,4,6,7,8,9- οκταχλωροόξο- Ανθρακένιο (Διοξίνη)	BHC Εξάχλωρο- βενζόλιο	Chlordane	Kelthane C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O 2,2,2-τριχλωρο-1,1- δισ(4- χλωροφαινόλη)αιθαν όλη	PCB 4-[(2- αιθυλουδραζυνίλιο) μέθυλο]-N-προπαν-2- υλοβενζαμίδιο C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O	1,2,3,4 τεράχλωρο- διβενζοφουράνιο
					
Τριχλωρο διφαινύλιο C ₁₂ H ₇ Cl ₃	2,4 διχλωροφαινοξυξικό οξύ 2,4-D C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃			2,4,5-τρίχλωροφαινοξυξικό οξύ 2,4,5-T C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	
					

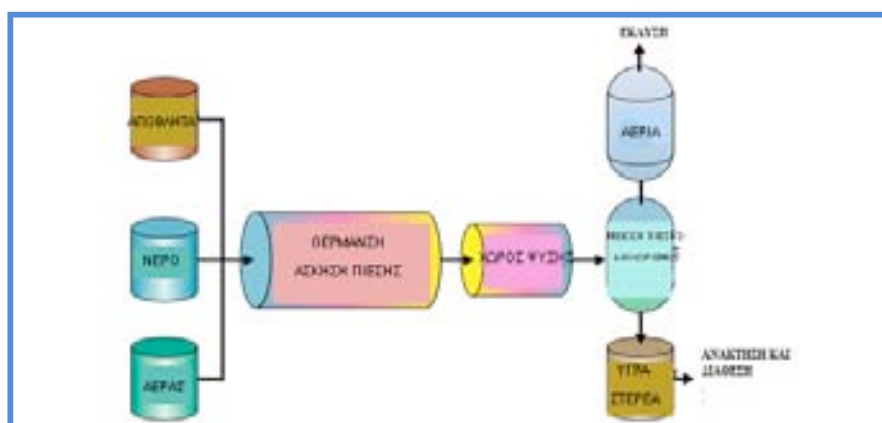
Πίνακας 4. Απόβλητα, αντιδραστήρια και προϊόντα της οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό. [49]

ΑΠΟΒΛΗΤΑ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ
ΚΥΤΑΡΡΙΝΗ	C ₆ H ₁₀ O ₅ + 6O ₂ →	6CO ₂ + 5H ₂ O
ΜΕΘΑΝΙΟ	CH ₄ + 2O ₂ →	CO ₂ + 2H ₂ O
ΒΕΝΖΟΛΙΟ	C ₆ H ₆ + 7.5 O ₂ →	6 CO ₂ + 3 H ₂ O
ΔΙΟΞΙΝΗ (PCDD)	Cl ₂ -C ₆ H ₂ -O ₂ -C ₆ H ₂ -Cl ₂ + 11 O ₂ →	12 CO ₂ + 4 HCl
ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟ	CHCl ₃ + 0.5 O ₂ + H ₂ O →	CO ₂ + 3 HCl
ΤΡΙΝΙΤΡΟ-ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	CH ₃ -C ₆ H ₂ -(NO ₂) ₃ + 5.25 O ₂ →	7 CO ₂ + 2.5 H ₂ O + 1.5 N ₂
ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΣΙΔΗΡΟ	FeCl ₂ + 0.25 O ₂ + H ₂ O →	0.5 Fe ₂ O ₃ + 2 HCl

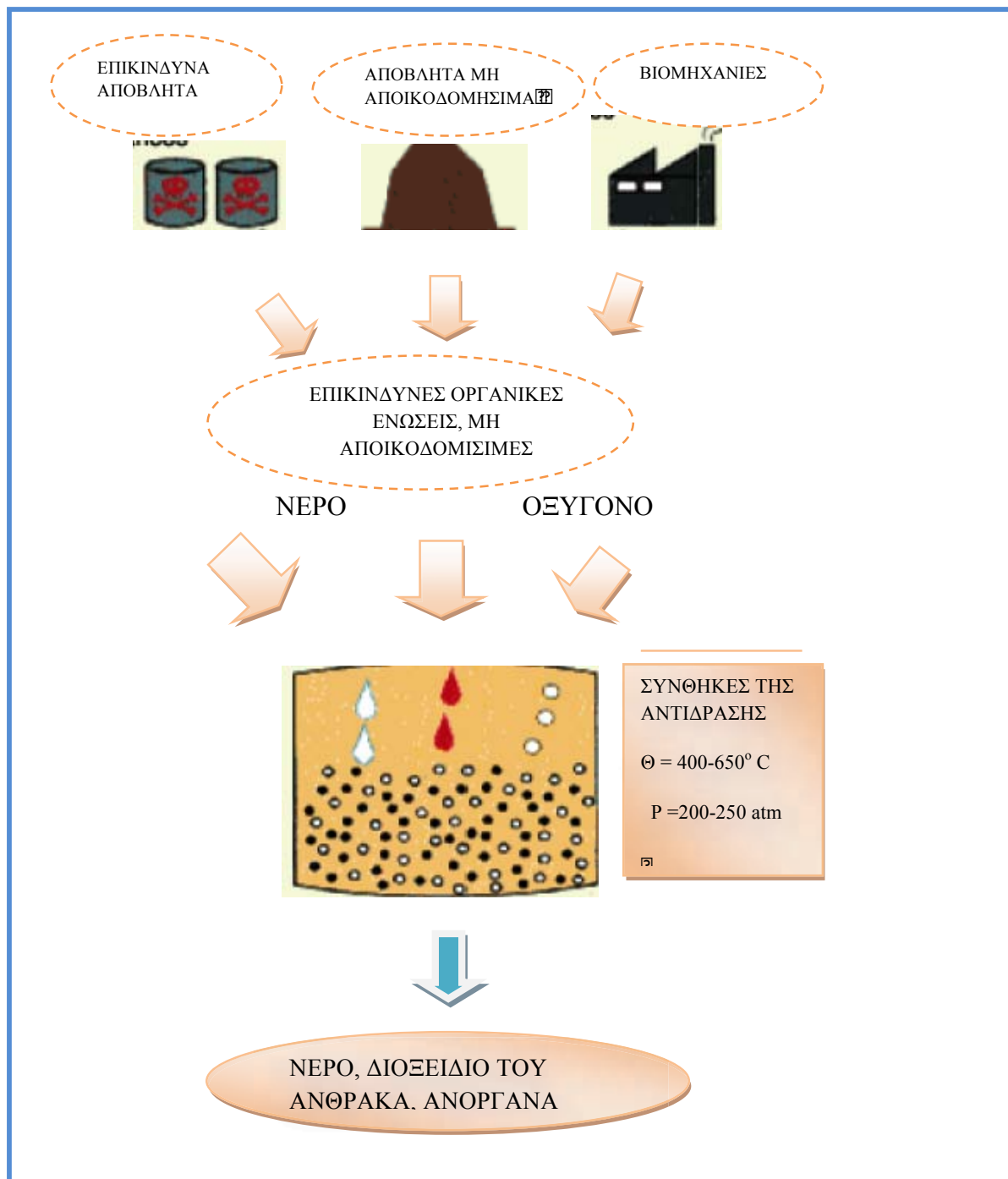
Πίνακας 6. Τα αποτελέσματα και οι συνθήκες της οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό σε πραγματικά απόβλητα από διαφορετικούς τομείς της βιομηχανίας. [49]

Προέλευση	Κορεσμός σε TOC ppm	Μετατροπή % TOC	Θερμοκρασία C	Άλατα +/-	Στερεά +/-
Φαρμακευτική βιομηχανία	1000	86.00	450	++	-
	7000	83.00	410	++	-
	20000	97.00	550	+++	-
Χημική βιομηχανία	23000	99.99	550	-	-
	4500	99.98	550	-	-
Χαρτοποιία	2000	98.00	450	+	+
	2000	99.00	500	+	+
	11000	97.00	500	+	+
Αποχετευτικό σύστημα	1000	85.00	500	+	+
	630	98.00	550	+	+
	5400	99.80	550	+	++
Βιομηχανική παραγωγή πολυμερών	128000	99.99	710	++	+++
	193000	99.99	860	++	+++
	235000	99.98	760	++	+++

Καθώς πολλοί οργανικοί ρύποι περιέχουν ετεροάτομα όπως άζωτο, αλογόνα, θείο και φώσφορο, είναι φυσικό η παρουσία τους να επηρεάζει τη διαδικασία της οξείδωσης με υπέρθερμο νερό, εφόσον προκαλούν διάβρωση στον αντιδραστήρα, όπως αναφέραμε παραπάνω. Κατανοώντας το ρόλο των ετεροατόμων στο μηχανισμό της αντίδρασης μπορούμε να προλάβουμε τη δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και να μεγιστοποιήσουμε την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Αποδείχθηκε ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του χημικά απαιτούμενου άνθρακα (COD) στο υπέρθερμο νερό αυξάνει με την θερμοκρασία, πίεση και το χρόνο παραμονής, ενώ είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη πίεση. [50]



Σχήμα 16. Διάγραμμα ροής στην οξείδωση σε υπέρθερμο νερό

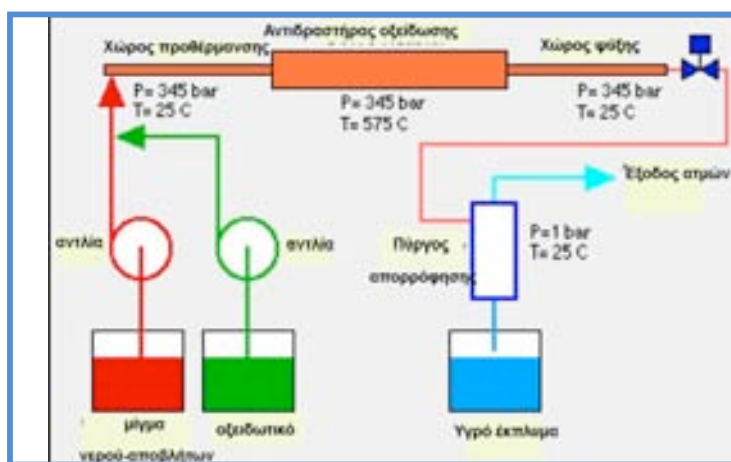


Σχήμα 12. Διάγραμμα αντιδραστήρα οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό



Εικόνα 14. Ένας αντιδραστήρας οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό

Η εμπειρία έχει δείξει ότι ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται όταν διαχειριζόμαστε απόβλητα που περιέχουν αλογόνα, όπως χλώριο. Κράματα που εμφανίζουν αντοχή στη διάβρωση όπως τα Hastelloy C-276 και Inconel 625 (παράρτημα σελ.40, 41) δεν παρέχουν αρκετή προστασία κατά την επίδραση των ιόντων χλωρίου στις οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στα συστήματα υπερκρίσιμης οξείδωσης. Τα τελευταία χρόνια, οι αντιδραστήρες οξείδωσης με υπέρθερμο νερό κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας εσωτερική επένδυση από κράματα τιτανίου, γεγονός που αυξάνει την αντίσταση στα ιόντα χλωρίου. Παρόλα αυτά, αυτοί οι αντιδραστήρες λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι 650°C εξαιτίας μηχανικών περιορισμών στην πίεση των τοιχωμάτων του δοχείου. Επιπλέον υψηλά ποσοστά διάβρωσης παρατηρούνται κάτω από αποτιθέμενες ποσότητες στερεών. Οι παραδοσιακοί κυλινδρικοί αντιδραστήρες ή τύπου λεκάνης δε μπορούν να αντιμετωπίσουν τέτοια προβλήματα. Μια καινοτόμος ιδέα που έλυσε τις παραπάνω δυσκολίες με άμεσο τρόπο χρησιμοποιώντας τις αρχές της μηχανικής είναι ο αντιδραστήρας Transpiring-Wall.



Σχήμα 18. Το διάγραμμα ροής στον αντιδραστήρα Transpiring-Wall.

Το σύστημα χρησιμοποιεί έναν ανοιχτό ψύκτη- εναλλάκτη θερμότητας όπου η ψύξη επιτυγχάνεται με απευθείας ανάμιξη ψυχρών υγρών αποβλήτων με το ζεστό αντιδραστήρα των παραπροϊόντων. Έτσι εξασφαλίζουμε ότι τα στερεά διαλύονται και απομακρύνονται από το σύστημα. Το υγρό έκπλυμα που έχει ψυχθεί μπορεί να αντιδράσει με καυστικά ή άλλα πρόσθετα ώστε να αποφευχθεί η διάβρωση, να ρυθμιστεί το pH, να αποφευχθούν τα στερεά και η δημιουργία ατμών (κλειστού τύπου διαδικασία υπερκρίσιμης οξείδωσης νερού).



Εικόνα 15. Υγρά απόβλητα χαρτοποιίας κατά την οξείδωση σε υπέρθερμο νερό



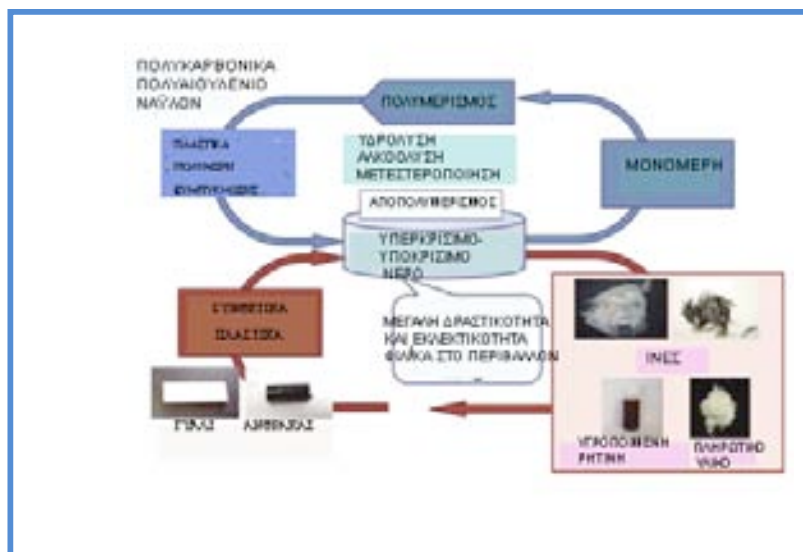
Εικόνα 3 Υγρά απόβλητα πολυμερών κατά την οξείδωση σε υπέρθερμο νερό

Οι φωτογραφίες δείχνουν δείγματα από απόβλητα πριν και μετά την οξείδωση σε υπέρθερμο νερό. Παρατηρούμε ότι έχει γίνει πλήρη μετατροπή των επικίνδυνων οργανικών ενώσεων και παρέμειναν μόνο τα αδιάλυτα άλατα και τα στερεά .

3.7.1 Διάσπαση πολυμερών

- Μία σημαντική εφαρμογή της οξείδωσης σε υπέρθερμο νερό είναι η μετατροπή των ελαστικών αποβλήτων (παράρτημα σελ.35). Οι ιδιότητες με τις οποίες κατασκευάζονται τα ελαστικά όπως ότι είναι σκληρά και χημικά ανθεκτικά, συμπεριλαμβανόμενης και της ιδιότητάς τους ότι μπορούν να ανακυκλωθούν εύκολα. Οι συμβατικοί υγροί διαλύτες δεν μπορούν να διαλύσουν υπολείμματα ελαστικών. Η οξείδωση σε υπέρθερμο νερό παρέχει μία εναλλακτική λύση σ' αυτό το περιβαλλοντικό πρόβλημα. Μερικώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα μέσο για να σπάσουν τα υλικά απόβλητα πολυμερών σε μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις που μπορούν να ανακτηθούν σαν πρώτη ύλη. [51]
- Το πολυστυρένιο μπορεί να αποικοδομηθεί σε υψηλή θερμοκρασία προς στυρένιο με αποδόσεις που εξαρτώνται από τις συνθήκες της αντίδρασης πχ. Θερμοκρασία, χρόνο και συγκεντρώσεις πολυστυρενίου, νερού και του οξειδωτικού (εάν υπάρχει). [52] Επίσης έχει αποικοδομηθεί ένα μίγμα πολυπροπυλενίου με EPDM που αποτελείται από μίγμα αιθυλενίου, προπυλενίου, διενίου, και μονομερές) [53], το συμπολυμερές βουταδιενίου-στυρενίου [54], το πολυαιθυλένιο [55] και το πολυβινυλοχλωρίδιο. [56] Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την αποσύνθεση του πολυβινυλοχλωριδίου τα άτομα χλωρίου ανακτώνται ως διαλυμένο HCl στο νερό, γεγονός που αποδεικνύει την ασφάλεια που παρέχει αυτή η τεχνική, που αποτελεί πιθανόν μία εναλλακτική λύση της ανακύκλωσης του πολυβινυλοχλωριδίου.

- Πολυεστέρες όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και άλλα πολυμερή συμπίκνωσης διασπώνται προς τα αρχικά τους υλικά στους 300° C. [8], [58]
- Όταν το υπέρθερμο νερό χρησιμοποιείται ως διαλύτης της αντίδρασης, η θερμοκρασία του συστήματος ξεπερνά τις συνθήκες πυρόλυσης των πλαστικών. Έτσι ο πολυμερισμός προσθήκης των πλαστικών σε υπέρθερμο νερό μετατρέπεται σε λάδια. Αντιπροσωπευτικά πλαστικά πολυμερισμού είναι το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο (PE), κλπ [58]
- Η μεγάλη διαλυτική ικανότητα του υπέρθερμου νερού αξιοποιείται για την αποσύνθεση των πλαστικών αποβλήτων-πολυμερή συμπίκνωσης (νάυλον, πολυουρεθάνη, πολυκαρβονικά και PET) στα μονομερή τους έτσι ώστε να παραλάβουμε τις πρώτες ύλες τους, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. [59]



Σχήμα 19. Η διαδικασία του αποπολυμερισμού των πολυμερών και οι εφαρμογές τους

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Διαπιστώνουμε ότι το υπέρθερμο νερό αποτελεί έναν εξαιρετικό διαλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές διεργασίες, αποφεύγοντας έτσι τη χρήση των τοξικών και μη-περιβαλλοντικά φιλικών οργανικών διαλυτών, δίνοντας κατά αυτόν τον τρόπο μία «πράσινη» χροιά στη βιομηχανική δραστηριότητα.



4. Παράρτημα

4. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

4.1 Αριθμός Prandtl: Είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που ισούται με το λόγο του κινηματικού ιξώδους προς τη θερμική ικανότητα διάχυσης. Ονομάστηκε έτσι προς τιμή του γερμανού φυσικού Ludwig Prandtl. Όταν έχει μικρή τιμή σημαίνει ότι η θερμότητα διαχέεται πολύ γρήγορα σε σχέση με την ταχύτητα. Οι τιμές του αριθμού Prandtl για διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων δίνεται παρακάτω:

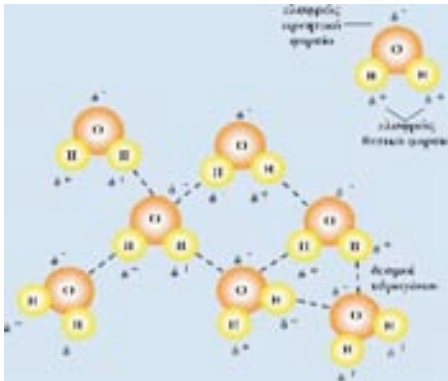
Αριθμός Prandtl	Κατηγορία ένωσης
0.015	υδράργυρος
0.16-0.7	Ευγενή αέρια Μίγμα ευγενών αερίων με υδρογόνο
0.7-0.8	Αέρας Πολλά αέρια
7	Νερό στους 20°C
100-40000	Λάδι μηχανής
10^{25}	Μανδύας της γης

4.2 Βιομάζα: Με τον όρο βιομάζα ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα) καθώς και το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Δηλαδή: Νερό + Διοξείδιο του άνθρακα + Ηλιακή ενέργεια (φωτόνια) + Ανόργανα στοιχεία $\Rightarrow$ Βιομάζα + Οξυγόνο

4.3 Διηλεκτρική Σταθερά ή Διαπερατότητα ϵ : Είναι μία αδιάστατη σταθερά που δείχνει πόσο ένα υλικό μπορεί να μείνει πολωμένο από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η διηλεκτρική σταθερά εκφράζεται ως: $\epsilon = \epsilon_s / \epsilon_0$ όπου ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά, ϵ_s είναι η σχετική διαπερατότητα του μέσου και ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού. Οι διηλεκτρικές σταθερές ορισμένων διαλυτών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

Μέσο	Θερμοκρασία (°F)	Διηλεκτρική σταθερά (K)
Ακετόνη	77	20,7
Οξικό οξύ	68	6,2
Αιθανόλη	77	24,3
Μεθανόλη	68	33,1
Αμμωνία	68	16,5
Βενζόλιο	68	2,3
Χλωροφόρμιο	68	4,8
Τετραχλωράνθρακας	68	2,23
Νερό	68	80,4

4.4 Δίκτυο δεσμών υδρογόνου: Στο μόριο του νερού, εξαιτίας του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου τόσο από τα άτομα του υδρογόνου όσο και από το οξυγόνο του μορίου, σχηματίζεται ένα πλέγμα που μπορεί να χαρακτηριστεί και ως δίκτυο.



4.5 Ελαστικά απόβλητα:

Τα παλαιά ελαστικά κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- ελαστικά επιβατικών αυτοκινήτων
- ελαστικά ημιφορτηγών – φορτηγών
- ελαστικά αγροτικών οχημάτων
- ελαστικά μοτοσυκλετών, μοτοποδηλάτων, ποδηλάτων
- ελαστικά βιομηχανικών και χωματουργικών οχημάτων

Ο κύκλος ζωής των ελαστικών ποικίλλει από 35.000-40.000 km για τα επιβατικά αυτοκίνητα, από 60.000-70.000 km για τα ημιφορτηγά και από 180.000-200.000 km για τα φορτηγά βαριάς κατασκευής. Τα ελαστικά ταξινομούνται με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων στην ίδια κύρια κατηγορία με τα οχήματα στο τέλος κύκλου ζωής και πιο συγκεκριμένα έχουν τον κωδικό.

4.6 Ενθαλπία διάχυσης: Η ενθαλπία ενεργοποίησης μιας διάχυσης μπορεί να χωριστεί στην ενθαλπία της διάχυσης (που αποδίδεται στη κίνηση των μορίων) και την ενθαλπία σχηματισμού ενός κενού σε μια γειτονική θέση (καθώς η διάχυση περιγράφεται με τη μετακίνηση των ατόμων πάνω σε καθορισμένες θέσεις σε ένα πλέγμα)

4.7 Κατεχίνες: Τα φλαβονοειδή είναι πολυφαινολικές ενώσεις, πολλές από τις οποίες είναι υπεύθυνες για το χρώμα των καρπών και των ανθέων. Στο ζωικό βασίλειο δεν έχουν βρεθεί φλαβονοειδή μέχρι σήμερα. Ο άνθρωπος παίρνει με την τροφή του περίπου 1 gr/ημερησίως. Οι κατεχίνες είναι μία ομάδα εξαιρετικά δραστικών ενώσεων οι οποίες ανήκουν στην οικογένεια των φλαβονοειδών. Οι κατεχίνες βρίσκονται στα φύλλα του τσαγιού, γι' αυτό και το τσάι είναι η κύρια διατροφική πηγή κατεχινών. Η βιοδραστικότητα των κατεχινών αφορά κυρίως το καρδιαγγειακό σύστημα, την εγκεφαλική λειτουργία και την ενεργοποίηση του μεταβολισμού. Η ωφέλιμη δράση των κατεχινών είναι πολλαπλή εφόσον υπάρχουν πέντε βασικές μορφές, καθεμία με συγκεκριμένες ιδιότητες:

Κατεχίνη (C): μοριακή μορφή με πιθανές αντιβιοτικές ιδιότητες, για την οποία υπάρχουν ενδείξεις ότι έχει αντικαρκινική δράση.

Επικατεχίνη (EC), που αντιστοιχεί περίπου στο 6,5% των κατεχινών του πράσινου τσαγιού και δρα ευεργετικά για την υγεία της καρδιάς.

Επιγαλλοκατεχίνη (EGC), που αντιστοιχεί περίπου στο 19,3% των κατεχινών του πράσινου τσαγιού και εμποδίζει την ανάπτυξη καρκινογόνων κυττάρων.

Επικατεχίνη γαλλικού εστέρα (ECG), που αντιστοιχεί στο 13,6% των κατεχινών του πράσινου τσαγιού και συμβάλλει θετικά στην πρόληψη ασθενειών που σχετίζονται με τον προστάτη, καθώς εμποδίζει την ανάπτυξη όγκων.

Επιγαλλοκατεχίνη γαλλικού εστέρα (EGCG), που αντιστοιχεί στο 13,6% των κατεχινών του πράσινου τσαγιού και συμβάλλει στην προστασία των κυττάρων από τις υπεριώδεις ακτίνες και στον έλεγχο του σωματικού βάρους.

4.8 Κορίανδρος: Μπαχαρικό το οποίο προέρχεται από το φυτό *Coriandrum Sativum*, γνωστό και ως Κοριός ή Κουτβαράς. Συναντιέται στη Μέση Ανατολή και στην Ανατολική Μεσόγειο. Είναι μικρό φυτό το οποίο ζει πολλά έτη με όμορφα μικρά λευκά ή κόκκινα λουλούδια. Το φυτό δεν έχει όμορφη μυρωδιά παρά μόνο όταν αποξηρανθεί. Στη μαγειρική χρησιμοποιείται σαν διορθωτικό της γεύσης. Χρησιμοποιείται στην αρτοποιία, τη ζαχαροπλαστική, αλλά και την οινοποιία για την κατασκευή λικέρ και ως αρωματικό της μύρας. Χρησιμοποιείται για προβλήματα του πεπτικού συστήματος όπως κολικοί, φούσκωμα, δυσπεψία, λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, ως διουρητικό που μειώνει την πίεση, ως ηρεμιστικό κατά του εκνευρισμού, για πονοκεφάλους. Το άρωμα του είναι πικάντικο και ζεστό, δρα ως χαλαρωτικό και αφροδισιακό.



κορίανδρος



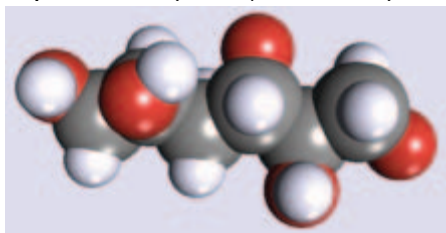
κύμινο

4.9 Κύμινο: Μπαχαρικό το οποίο προέρχεται από το φυτό *Cuminum Cyminum*. Μικρό ετήσιο ποώδες φυτό το οποίο έχει μικρά λευκά ή ρόδινα άνθη. Συναντιέται στις χώρες της Μεσογείου αλλά και στην Ινδία, την Κίνα και το Μεξικό, σε λιβάδια και βοσκότοπους. Διαθέτει πολύ χαρακτηριστικό άρωμα, δυνατό και βαρύ, με γεύση επίσης πολύ έντονη. Το κύμινο ως αφέψημα θεωρείται πως τονώνει την καρδιά και συμβάλλει στη μείωση της ταχυπαλμίας, ενώ δρα σπασμολυτικά σε πόνους κολικού. Συνιστάται για την αντιμετώπιση της ανορεξίας, της δυσπεψίας, των πόνων της περιόδου αλλά και των σπασμών του στομάχου. Επιπλέον διευκολύνει την ομαλή και σε τακτικά χρονικά διαστήματα εμφάνιση της έμμηνου ρύσης και αυξάνει την έκκριση γάλακτος κατά το θηλασμό. Οι σπόροι του περιέχουν 4 με 7 τοις εκατό του αιθέρια έλαια, ανάλογα με την ποικιλία των καρπών του κύμινου από τα οποία προέρχονται. Κύμινο που καλλιεργείται σε πιο βόρεια γεωγραφικά πλάτη είναι πιο πλούσια σε αιθέρια έλαια από αυτό που καλλιεργείται στις νότιες περιοχές, και εάν καλλιεργηθεί σε πλήρη ήλιο εξάγεται μεγαλύτερο ποσοστό και καλύτερης

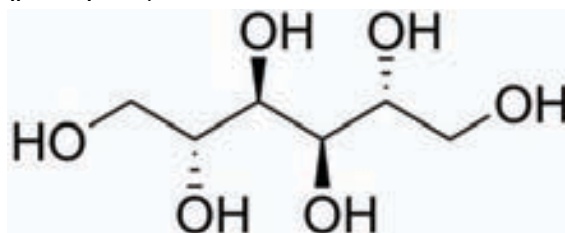
ποιότητας ελαίου. Το κύριο συστατικό του ελαίου είναι το καρβένιο, που υπάρχει επίσης στον άνιθο.

4.10 Μαννιτόλη: Είναι μια πολυόλη (sugar alcohol) με τύπο $(C_6H_8(OH)_6)$ που χρησιμοποιείται ευρέως στα τρόφιμα και τις φαρμακευτικές βιομηχανίες, λόγω των μοναδικών λειτουργικών της ιδιοτήτων. Είναι περίπου κατά 50% γλυκιά όσο η σουκρόζη και έχει ένα επιθυμητό αποτέλεσμα ψύξης που χρησιμοποιείται συχνά για να καλύψει τις πικρές γεύσεις. Δεν προκαλεί τερηδόνα και έχει χαμηλή θερμιδική περιεκτικότητα. Στα τρόφιμα η μαννιτόλη χρησιμοποιείται ως γλυκαντικό για άτομα με διαβήτη. Η ευχάριστη γεύση που αφήνει στο στόμα, καθιστά την μαννιτόλη ένα δημοφιλές έκδοχο για μασώμενα δισκία. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, ιδίως σε δέντρα, στα θαλάσσια φύκια και στα φρέσκα μανιτάρια. Είναι ένα ισομερές της σορβιτόλης και είναι συνήθως παράγεται σήμερα από την υδρογόνωση των σιροπιών της γλυκόζης. Είναι διαθέσιμη στο εμπόριο σε σκόνη και σε κοκκώδη μορφή.

Παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις 5, 10, 15, 20, 25 β/β %. Δεν είναι διαπερατή, που σημαίνει ότι δεν θα περάσει μέσα από μια μεμβράνη κυττάρων όπως κάνουν άλλα φάρμακα. Επειδή μαννιτόλη δημιουργεί συνήθως όξινα διαλύματα, γι' αυτό γίνεται προσθήκη διττανθρακικού νατρίου για ρύθμιση του pH. Η μαννιτόλη χρησιμοποιείται κλινικά ενδοφλεβίως ως εξωκυτταρικός διαλύτης για να μειώσει άμεσα την ενδοκρανιακή πίεση και για τη θεραπεία ασθενών με νεφρική ανεπάρκεια και χορηγείται. Η μαννιτόλη χρησιμοποιείται θεραπευτικό μέσο για τα εθισμένα στην ηρωίνη άτομα.



Μαννιτόλη: τρισδιάστατη απεικόνιση



Μαννιτόλη: στερεοχημική απεικόνιση

4.11 Πράσινο τσάι: Το πράσινο τσάι παρασκευάζεται μέσω ξήρανσης των φύλλων που συλλέγονται από το φυτό *Camelia sinensis*, το οποίο είναι πλούσιο σε πολυφαινόλες (αντιοξειδωτικές ουσίες). Από όλα τα είδη τσαγιού, το πράσινο τσάι έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε κατεχίνες λόγω της διαδικασίας παραγωγής του. Αμέσως μετά την συγκομιδή το πράσινο τσάι υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία η οποία αποτρέπει ή σταματά την περαιτέρω οξείδωση των κατεχινών. Συγκρίνοντας το μαύρο τσάι με το πράσινο, το δεύτερο περιέχει πολύ περισσότερο epigallocatechin gallate ή EGCG (κύριο φαινολικό συστατικό τσαγιού) στο οποίο οφείλονται οι περισσότερες αντικαρκινικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα του πράσινου τσαγιού σε κατεχίνες είναι 70%, δηλαδή 90-10mg/μερίδα 200ml. Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί όσον αφορά την ανασταλτική δράση του τσαγιού στην καρκινογένεση. Ο πιο συχνά αναφερόμενος μηχανισμός είναι η αντιοξειδωτική του δράση μέσω παγίδευσης ελευθέρων ριζών, αλλά ενδέχεται οι κατεχίνες του τσαγιού να δρουν με άλλους τρόπους. Το πράσινο τσάι, αποδεικνύεται ιδιαίτερα ευεργετικό για την υγεία για την πρόληψη του καρκίνου και των καρδιαγγειακών νοσημάτων και στον έλεγχο της χοληστερόλης, ενώ συμβάλλει και στην καλή υγεία του συκωτιού.



Πράσινο τσάι

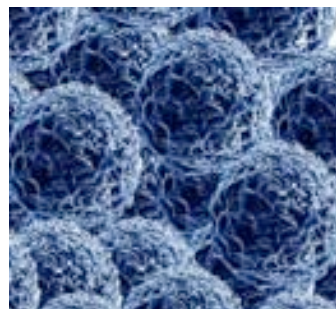
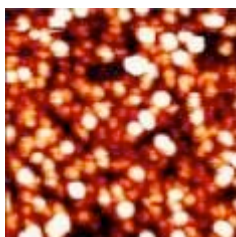


Origanum onites

4.12 Ρίγανη: Η ρίγανη αποτελεί ένα πολύ σημαντικό φυτικό είδος διότι περιέχει συστατικά με πολύ σημαντική βιολογική δράση. Έχει μεγάλη αντιοξειδωτική δράση, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή. Επιπλέον, έχει και αντιμικροβιακή δράση κατά των παθογόνων μικροοργανισμών των τροφίμων όπως *Listeria monocytogenes*. Αυτά τα χαρακτηριστικά της ρίγανης ενδιαφέρουν τη βιομηχανία τροφίμων, διότι μπορεί να βελτιώσουν την ασφάλεια και τη σταθερότητα των τροφίμων. Στο αιθέριο έλαιο βρίσκονται δυο κύριες ουσίες, η καρβακρόλη (5-isopropyl-o-cresol, 5-isopropyl-2-methylphenol - $C_{10}H_{13}OH$), και η θυμόλη (6-isopropyl-m-cresol - $C_{10}H_{14}O$), δυο φαινολικές ενώσεις που δρουν συνεργιστικά. Σε αυτές αποδίδονται οι παρακάτω βιολογικές δράσεις: αντιαθηροσκληρωτική, αλλεργιογόνος, αναισθητική, αντιαλτσχάιμερ, αντιδιουρητική, αντιβακτηριδιακή, αντισηπτική, αντιφλεγμονώδης, αντιοξειδωτική, αντισπασμοδική, εντεροχολαρωτική, αρωματική, μυκητοκτόνος, νηματοδοκτόνος, αντιρευματική κ.α. Ο Ιπποκράτης, ο πατέρας της ιατρικής, χρησιμοποιούσε τη ρίγανη ως αντισηπτικό, καθώς και για τη θεραπεία στομαχικών και αναπνευστικών παθήσεων. Επίσης αιθέρια έλαια από τα φύλλα ρίγανης χρησιμοποιείται ως αρωματική ύλη τροφίμων και στην αρωματοποιία. Ανάμεσα σε πληθυσμούς του αιθέριου ελαίου παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Το είδος του *Origanum onites* και *Origanum micranthum* ευδοκίμει στη Τουρκία και κυρίως στη περιοχή της Νότιας Ανατολίας. Το *Origanum onites* αναπτύσσεται σε πέτρινους λόφους και βραχώδεις πλαγιές, συνήθως από ασβεστόλιθο, ενίοτε σε μερική σκιά, σε ύψος 1400 μέτρων. Περιέχει 1.8-4.5 ml/100gr ξηρού βάρους καρβακρόλη και 51-84,5% του συνολικού αιθέριου ελαίου, ενώ η ελληνική ρίγανη είναι καλύτερης ποιότητας με μεγαλύτερη ποσότητα αιθέριου ελαίου, που κυμαίνεται από 1.8-8.2 ml/100gr ξηρού βάρους.

4.13 Σωματίδια νάνο: Στην νάνο-τεχνολογία ένα σωματίδιο ορίζεται ως ένα μικρό αντικείμενο που συμπεριφέρεται ως μία ενιαία οντότητα κατά την κίνηση και τις ιδιότητές του. Επιπλέον τα σωματίδια ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθος της διαμέτρου τους ως: 1) λεπτά σωματίδια με διάμετρο 100-2500 nm, 2) πολύ λεπτά σωματίδια με διάμετρο 1-100 nm. Όμοια με τα πολύ λεπτά σωματίδια είναι και τα νάνο με διάμετρο 1-100nm αλλά με διαφορετικές ιδιότητες.



Νανοσωματίδια: χαλκού

χρυσού

αργύρου

4.14 Σωματίδια μικρο: σωματίδια με μέγεθος από 0.1 ως 100 μm . Εμπορικά διαθέσιμα μικροσωματίδια περιλαμβάνουν αυτά που κατασκευάζονται από γυαλί, λάτεξ, πολυστυρένιο, διάφορα μέταλλα (άνθρακας, άργυρος, χαλκός). Μπορεί κάποιος να συναντήσει μικροσωματίδια καθημερινά, όπως γύρη, σκόνη, πολύ ψιλή άμμο.

4.15 Υποκρίσιμο νερό (subcritical water): είναι το υγρό νερό υπό πίεση σε θερμοκρασία μεταξύ 100° C και 374° C και αντιστοιχεί στην κατάσταση του νερού κάτω από το κρίσιμο σημείο. Επειδή η θερμοκρασία του σε σχέση με το υπέρθερμο νερό είναι αισθητά μικρότερη αλλά έχει ιδιότητες που μοιάζουν προς τις ιδιότητές του, βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία και το αντικαθιστά σε πολλές περιπτώσεις.

4.16 COD, Chemical Oxygen Demand: Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο είναι ένας έμμεσος τρόπος μέτρησης των οργανικών ενώσεων στο νερό. Αποτελεί ένδειξη της ποιότητας του νερού. Μετράται σε mg/L και δείχνει τη μάζα του οξυγόνου που καταναλώνεται ανά λίτρο του διαλύματος.

4.17 Inconel 625: Είναι ένα κράμα νικελίου-χρωμίου-μολυβδαινίου με προσθήκη νιοβίου που δρα μαζί με το μολυβδένιο ώστε να προσδώσει σκληρότητα στο υπόστρωμα του κράματος, χωρίς να χρειαστεί άλλη διεργασία. Το κράμα παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση σε ένα ευρύ φάσμα των διαβρωτικών μέσων, σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό σε σκασίματα (pitting corrosion) και ρωγμές (crevice corrosion). Βρίσκει εφαρμογή σε: αεροδιαστημική βιομηχανία, χημική επεξεργασία, πυρηνικούς αντιδραστήρες, εξοπλισμούς ελέγχου της ρύπανσης.

4.18 Hastelloy C-276: Είναι ένα κράμα νικελίου-χρωμίου-μολυβδαινίου, τόσο ανθεκτικό όσο κανένα άλλο κράμα. Έχει εξαιρετική αντίσταση σε πολλά χημικά περιβάλλοντα όπως τα χλωρίδια του σιδήρου και του χαλκού, ανόργανα οξέα, διαλύτες με χλώριο, ξηρό χλώριο, μυρμηκικό και οξικό οξύ, οξικό ανυδρίτη, θαλασσινό νερό και διαλύματα υποχλωριώδων και διοξειδίου του χλωρίου. Το κράμα C-276 αντιστέκεται επίσης στο σχηματισμό κοκκώδων ιζημάτων και έχει εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση σκασίματα (pitting corrosion), ρωγμές (cracking) και οξειδωτική ατμόσφαιρα έως 1900 ° F.



Ράβδοι από το κράμα Ni



μίσχος από Rosa canina

4.19 Rosa canina: Είναι ένα είδος άγριου τριαντάφυλλου που ευδοκίμει στην Ευρώπη, Βορειοδυτικά Αφρική και δυτική Ασία. Είναι γνωστό κυρίως για τα αντιοξειδωτικά του συστατικά. Ο καρπός του περιέχει επτά βιταμίνες και είναι ιδιαίτερα πλούσιος σε βιταμίνη C. Το αφέψημα του χρησιμοποιείται ως σιρόπι, αλλά και για τοπική χρήση (γαργάρες, κομπρέσες). Η εφαρμογή του έχει καταπραϋντική δράση στους πόνους και στη δυσκαμψία σε ασθενείς με οστεοαρθρίτιδα.. Κατά τη διάρκεια του πολέμου του Βιετνάμ, οι στρατιώτες αποξήραναν τη Rosa canina και την αναμίγνυαν με τον καπνό. Όταν κάπνιζαν είχαν ήπια παραισθησιογόνα αποτελέσματα.

4.20 TOC/Total Organic Carbon: Ολικός Οργανικό Άνθρακας. Είναι το ολικό ποσό του άνθρακα που είναι δεσμευμένο σε μία οργανική ένωση και αποτελεί μία ένδειξη της ποιότητας του νερού.

4.21 Thymbra spicata: Είναι μέλος της οικογένειας Lamiaceae. Είναι αειθαλής θάμνος που αναπτύσσεται στη νότια Ευρώπη, κυρίως στην Ελλάδα και στη δυτική Ασία. Δεν μπορεί να αναπτυχθεί στη σκιά. Απαιτεί ξηρό ή υγρό έδαφος. Είναι αντιοξειδωτικό και έχει αντιμικροβιακή δράση. Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση της υπερχοληστερολαιμίας και για προστασία του ήπατος. Τα κύρια συστατικά του είναι η καρβακρόλη (75,74%), γ-Terpinene (9,28%), *p*-κουμένιο (7,17%), myrcene (1,39%), β-caryophyllene (1,13%) και η θυμόλη (0,15%).



thymbra spicata



Zataria multiflora Boiss

4.22 Zataria multiflora Boiss (Shiraz oregano): Είναι ένα φυτό που ανήκει στην οικογένεια Labiatae που διανέμεται μόνο στο Ιράν, το Πακιστάν και το Αφγανιστάν. Είναι θάμνος με ύψος 40-80 cm, με πράσινα προς το λευκό φύλλα. Το φυτό αυτό με έχει πολλές παραδοσιακές χρήσεις, όπως είναι τονωτικό, διουρητικό, χωνευτικό, ηρεμιστικό και καθαρτικό. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του προεμμηνορροϊκού πόνου, άσθματος, ίκτερου, πονόλαιμου, νευραλγιών. Αποδείχθηκε ότι έχει αντιμικροβιακή και αντιφλεγμονώδη δράση και μπορεί να καταπολεμήσει εντερικές παθήσεις. Το εκχύλισμα του περιέχει θυμόλη, καρβακρόλη, Zatrinal, oleanolic οξέος, betulic οξέος, rosmarinic οξύ, monoterpenoids, sesquiterpenoids, p-κουμένιο, γ-Terpinene.



5. Βιβλιογραφία

- 1 Green Chemistry: Theory and Practise από τους Paul T. Anastas, John C. Warner
- 2 Ηλέκτρα Παπαδοπούλου Ανασκόπηση των πράσινων διαλυτών και πολυμερών υλικών.
http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2009/10/hp_paper_chimar_-3rd-symposium-green-chemistry-2009.pdf
- 3 http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
- 4 J. Kronholm, Utilization of Pressurized Hot Water and Supercritical Water in the Treatment of Polluted Water and Soil, University of Helsinki, Department of Chemistry Laboratory of Analytical Chemistry Finland, ISBN 952-91-4675-2 (soft back ed.) ISBN 952-10-0529-7 (pdf file) <http://ethesis.helsinki.fi> Yliopistopaino, Helsinki 2002
- 5 E.Székely, "Supercritical Fluid Extraction". Budapest University of Technology and Economics. <http://sunny.vemt.bme.hu/sfe/angol/supercritical.html>
- 6 <http://www.geosociety.org/pubs/>
- 7 Chaplin, Martin (2008-01-04). "Explanation of the physical anomalies of water". London South Bank University <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan5.html>.
- 8 K. Hartonen, M. L. Riekkola, Pressurized hot water and supercritical water as alternative green., Laboratory of Analytical Chemistry, University of Helsinki, Finland
- 9 A.G Kalinichev, J.D. Bass, "Hydrogen bonding in supercritical water. Computer simulations". *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**(50), 9720-9727
- 10 D.J Miller, S.B. Hawthorne, A.M. Gizir, A.A. Clifford, "Solubility of polycyclicaromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K", *Journal of Chemical Engineering Data* (American Chemical Society) 1998, **43** (6), 1043–1047.
- 11 Letcher, M Trevor. (2007). Thermodynamics, solubility and environmental issues. Elsevier, p 60. ISBN 0444527079
- 12 "Guideline on the Henry's constant and vapor-liquid distribution constant for gases in H₂O and D₂O at high temperatures". International Association for the Properties of Water and Steam. September 2004. <http://www.iapws.org/relguide/HenGuide.pdf>
- 13 K. Hartonen, J. Kronholm, M. L. Riekkola, Utilisation of high temperature water in the purification of water and soil. Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, PO BOX 55, 00014-FIN, University of Helsinki,
- 14 P. Subprasert, O. Chienthavorn, A clean-up method of nitrosamines after superheated water extraction from frankfurters, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, Thailand
http://www.scisoc.or.th/stt/32/sec_c/paper/stt32_C1_C0196.pdf
- 15 F. Gogus, M. Z. Ozel, A. C. Lewis, Superheated Water Extraction of Essential Oils of *Origanum micranthum*, *Journal of Chromatographic Science*, 2005, **43**(2), 87-91
- 16 N. Saim, R. Osman, W. A. Hirni, M. Yasin, R. D. Hamid, Subcritical water extraction of essential oil from coriander (*coriandrum sativum* L.) seeds, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2008, **12**(1),
- 17 M. H. Eikani, F. Golmohammad, M. Mirza, S. N. Rowshanzamir, Extraction of volatile oil from cumin (*cuminum cyminum*) with superheated water, *Journal of Food Process Engineering*, **30**(2), 255-266

- 18 M.Z. Ozel, H. Kaymaz, Superheated water extraction, steam distillation and Soxhlet extraction of essential oils of *Origanum onites*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **379**(7/8), 1127-1133
- 19 Z. Özel, F. Göğüş, A.C. Lewis, Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*, *Food Chemistry*, 2003, **82**(3), 381-386.
- 20 M. khajenoori, A. Haghighi, F. Hormozi, M.H. Eikani, H. Noori Bidgoli, Subcritical water extraction of essential oils from *Zataria multiflora* Boiss. 5th International Chemical Engineering Congress and Exhibition, Kish Island, 2-5 January 2008
- 21 I.Goudarznia , A. Abd Elahi Govar, Superheated water extraction of catechins from green tea leaves: modeling and simulation, *Scientia Iranica* , 2009, **16**(2), 99-107.
- 22 S. Kipp, H. Peyrer, W. Kleiböhmer, "Coupling superheated water extraction with enzyme immunoassay for an efficient and fast PAH screening in soil", *Talanta*, **46** (3), 385–393
- 23 O. Chienthavorn, P. Su-in, Modified superheated water extraction of pesticides from spiked sediment and soil, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(1), 83-89
- 24 K. Hartonen, J. Kronholm, M.L. Reikkola (2005) Sustainable use of renewable natural resources. From principles and practice. Chapter 5.2 Utilisation of high temperature water in the purification of water and soil: University of Helsinki Department of Forest Ecology http://www.mm.helsinki.fi/mmeko/tutkimus/SUNARE/pdf/52_Hartonen_etal.pdf
- 25 A. Akinlua, M. R. Smith, Application of Superheated Water Extraction in Geochemical Evaluation of Source Rocks, AAPG International Conference and Exhibition 15-18 November 2009, Rio de Janeiro, Brazil
- 26 C.N Cheng, C. Ponnampereuma, Extraction of amino acids from soils and sediments with superheated water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**(12), 1843-1848
- 27 O. Chienthavorn, S. Pengpumkiat, A. Noomhorm, M. R. Smith, Superheated water extraction and phase transfer methylation of phenoxy acid herbicides from solid matrices. *Journal of Chromatography A*, **1152**, 268–273
- 28 M.Z. Özel, A.A. Clifford, Superheated water extraction of fragrance compounds from *Rosa canina*, *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, **19**(4), 354-359.
- 29 R. Tajuddin, R.M. Smith, On-line coupled extraction and separation using superheated water for the analysis of triazine herbicides in spiked compost samples, *Journal of Chromatography A*, 2005, **1084** (1-2), 194-200
- 30 C.H. Chen, T.Y. Huang, M.R. Lee, S.L. Hsu, C.M. Chang, Continuous Pressurized Fluid Extraction of *Gynostemma pentaphyllum* and Purification of Gypenosides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46** (24), 8138–8143
- 31 S. M. Ghoreishi, R. Gholami Shahrestani, S.H. Ghaziaskar, Subcritical Water Extraction of Mannitol from Olive Leaves, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2008, **43** ,114
- 32 Y. Takashi, R. Nakajima, M. Shibukawa, "Superheated water chromatography of phenols using poly(styrene-divinylbenzene) packings as a stationary phase". *Analytical Sciences* (The Japan Society for Analytical Chemistry) **19**, 2003, 269–272. http://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci/19/2/269/_pdf
- 33 R. Smith, E. Young, B. Sharp, "Superheated water chromatography – flame ionization detection", <http://www.ordibo.be/htc/pdf/smith.pdf>.

- 34 M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39 (8), 2883–2890
- 35 E. Katsunobu, S. Shiro, Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments, *Journal of Wood Science*, 2005, **51**(2), 148-153
- 36 O. Sawai, Y. Oshima, Mechanism of silver nano-particles formation on α -alumina using supercritical water, *Journal of Materials Science*, 2008, **43**(7), 2293-2299
- 37 O. Sawai, Y. Oshima, Deposition of silver nano-particles on activated carbon using supercritical water, *The Journal of supercritical fluids*, 2008, **47**(2), 240-246
- 38 N. Lümme, B. Kvamme, Molecular dynamics simulations of growth and properties of FeCl_2 -NaCl-nanoparticles in supercritical water, *Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9504
- 39 E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff, Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 37(2), 209-214
- 40 S. Yeob, E. Kirana, "Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review", *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, **34** (3), 287–308.
- 41 W. Yu, Y. Zhao, Q. Rao, Rapid and Continuous Production of LiFePO_4/C Nanoparticles, in Super Heated Water, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2009, **17**(1), 171-174
- 42 P. D'Jesus, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, E. Dinjus, "Gasification of corn and clover grass in supercritical water", *Fuel*, 2006, **85**, 1032-1038
- 43 M. J. Antal, Jr., Y. Matsumurn, X. Xu, J. Stenberg, and P. Lipnik, Catalytic gasification of wet biomass in supercritical water., Hawaii Natural Energy Institute and the Department of Mechanical Engineering, University of Hawaii at Manon, Honolulu, HI 96822
- 44 A. V. Gidner*, L. B. Stenmark, K. M. Carlsson, Treatment of different wastes by supercritical water oxidation, Presented at the Twentieth IT3 Conference, May 14-18, 2001, Philadelphia, USA Copyright © Chematur Engineering AB
<http://contentdm.lib.byu.edu/ETD/image/etd2782.pdf>
- 45 J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, Supercritical Water Oxidation (SCWO): A process for the treatment of industrial waste effluents, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, PO Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany
- 46 John Vijgen, , Dr.I. R. McDowall, International HCH and Pesticides Association I, International HCH and Pesticides Association and, Auckland New Zealand for Secretariat of the Basel Convention POPs Technology Specification and Data Sheet
- 47 P. Kritzer, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, 2001, 83(3), 207-214
- 48 R. W. Shaw, B. B. Thomas, A. C. Antony, A. E. Charles, E. U. Franck, Supercritical Water-A Medium for Chemistry., *Chem. Eng. News*, 1991, Dec 23,26.
<http://users.unimi.it/schiri/DOC/CFAmb/CAP11.pdf>
- 49 Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV, Institute for Technical Chemistry, Division of Chemical-Physical Processing, [http://www.aka.fi/Tiedostot/Tiedostot/KETJU/French-Finnish%20seminar%206.9\(1\).pdf](http://www.aka.fi/Tiedostot/Tiedostot/KETJU/French-Finnish%20seminar%206.9(1).pdf)

- 50 F. Chen, J. Chen, S. Wu, S. Rong, Cod removal efficiency of aromatic compounds in supercritical water, China-Japan International Academic Symposium Environmental Problem in Chinese Iron-Steelmaking Industries and Effective Technology Transfer Sendai, Japan, 6, March 2000
www.fzk.de/stellent/groups/itccpv/documents/published_pages/en_itc_cpv_31_index.php
- 51 Y. Park, J. T. Reaves, C. W. Curtis, C. B. Roberts, Conversion of Tire Waste Using Subcritical and Supercritical Water Oxidation, *Journal of Elastomers and Plastics*, 1999, **31**(2), 162-179
- 52 J. Kronholm, P. Vastamäki, R. Räsänen, A. Ahonen, K. Hartonen and M.-L. Riekkola, Thermal Field-Flow Fractionation and Gas Chromatography–Mass Spectrometry in Determination of Decomposition Products of Expandable Polystyrene after Reactions in Pressurized Hot Water and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem.*, 2006, **45**, 3029-3035
- 53 A. Crow, A. Sardesai, W. D. Lilac, S. Lee, Depolymerization of a polypropylene-EPDM mixture via supercritical water partial oxidation, Department of Chemical Engineering, University of Missouri-Columbia,
<http://www.envirofacs.org/Pre-prints/Vol%2040%20No%201/General/p146.PDF>
- 54 Depolymerization of styrene-butadiene copolymer in near-critical and supercritical water Y. Park, J.N. Hool James, C.W. Curtis, C.B. Roberts, Industrial & engineering chemistry research, ISSN 0888-5885, 2001, **40**(3), 756-767 (27 ref.)
- 55 Polyethylene conversion by partial oxidation in supercritical water *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2001, **3**(2), 4957
- 56 Y. Sato, K. Kato, Y. Takeshita, K. Takahashi, S. Nishi, Decomposition of Polyvinylchloride using Supercritical Water., *J. Appl. Phys.*, 1998, **37**, 6270
- 57 M. J. Cocero, E. Alonso, R. Torío, D. Vallelado, T. Sanz, F. Fdz-Polanco, Supercritical Water Oxidation (SCWO) for Poly(ethylene terephthalate) (PET) Industry Effluents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39** (12), 4652–4657
- 58 KOBE STEEL, LTD., Waste Treatment Technology in JAPAN Decomposition of Waste Plastics in Super critical Water <http://www.p2pays.org/ref/26/japan/Waste-187.html>
- 59 M. Goto , Bioelectrics Research Center, HOT TOPICS Vol. 58, No. 12, Page 2204 December (2009) Kumamoto University, JAPAN
www.spsj.or.jp/c5/kobunsh/kobu2009/hottopics0912.htm

