

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Προηγμένη Οξείδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής



Μπόκαρη Φαίδρα - Ελένη

Επιβλέποντες καθηγητές:

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος Μαντζαβίνος Διονύσιος

Χανιά, Απρίλης 2010



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή διατριβή

Προηγμένη Οξείδωση Οργανικού Φορτίου Εκροής

Εκπόνηση: Μπόκαρη Φαίδρα – Ελένη

Τριμελής εξεταστική επιτροπή :

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής

Μαντζαβίνος Διονύσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Ξεκουκουλωτάκης Νίκος, Λέκτορας

Χανιά, Απρίλης 2010

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	.5
Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	.6
ΙΙ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	.9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° Οργανικό φορτίο εκροής	10
1.1. Προσδιορισμός του προβλήματος	10
1.2. Οργανικό φορτίο επεξεργασμένων λυμάτων-Effluent Organic Matter (EfOM)	11
1.2.1. Σύσταση	11
1.2.2. Τρόποι επεξεργασίας του εναπομείναντος οργανικού φορτίου	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης – ΠΟΜΑ	16
2.2. Μηχανισμός Προηγμένων Οξειδωτικών μεθόδων- Ελεύθερες ρίζες	18
2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ΠΟΜΑ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° Ετερογενής φωτοκατάλυση	21
3.2. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	23
3.3. Φωτοκαταλύτες	26
3.4. Το διοξείδιο του τιτανίου – TiO_2	28
3.5. Κινητική	31
3.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης	32
3.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης	35
KE Φ AAAIO 4 ⁰ Photo – Fenton	37
4.1. Εισαγωγή	37
4.2. Φωτοκατάλυση με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων	37
4.3. Διεργασίες Fenton	39
4.3.1. Γενικά	39
4.3.2. Αντιδραστήριο Fenton στο σκοτάδι	41
4.3.3. Αντιδραστήριο photo – Fenton	43
4.3.4. Ετερογενές Fenton	44
4.3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες Fenton	44
4.3.6. Εφαρμογές	47
4.3.7. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ⁰ Αναφορά σε προηγούμενες έρευνες	49

ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Τοποθέτηση του θέματος	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ Εξοπλισμός- Υλικά	53
2.1. Εξοπλισμός	53
2.2. Υλικά	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ⁰ Πειραματική διαδικασία	55
3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση	55
3.1.2. Μελέτη πειραματικών παραμέτρων	55
3.2. photo – Fenton	56
3.2.1. Μελέτη πειραματικών παραμέτρων	58
3.2.2. Γενικές παρατηρήσεις κατά την πειραματική διαδικασία	58
3.3. Αναλυτικοί προσδιορισμοί	59
ΙΥ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	60
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση	60 61
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton	60 61 63
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	60 61 63 63
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺	60 61 63 63 65
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺ 2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton	60 61 63 63 65 65
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺ 2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton 2.4. Επίδραση ακτινοβολίας	
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺ 2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton 2.4. Επίδραση ακτινοβολίας 2.5. Βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης οργανικού φορτίου	60 61 63 63 65 65 66 72 74
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺ 2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton 2.4. Επίδραση ακτινοβολίας 2.5. Βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης οργανικού φορτίου	
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ Ετερογενής φωτοκατάλυση ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ⁰ photo – Fenton 2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂) 2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe ²⁺ 2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton 2.4. Επίδραση ακτινοβολίας 2.5. Βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης οργανικού φορτίου	
 ΙV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών « Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, από τον Μάιο του 2009 μέχρι τον Απρίλη του 2010. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος και στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ενδελεχή επίβλεψη και την αμέριστη ηθική και επιστημονική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης Διονύση Μαντζαβίνο για τις εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις κατά την πορεία της διατριβής.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά τον Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, ο οποίος με τις γνώσεις του πάνω στα προς μελέτη θέματα και με αφιέρωση προσωπικού χρόνου με βοήθησε έμπρακτα στο χειρισμό και στην αντιμετώπιση κάθε ζητήματος που ανέκυπτε καθ΄ όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Ευχαριστώ επίσης τη Δρ. Βέτα Κουκουράκη, υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, για την πολύτιμη βοήθειά της στη διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ζαχαρία Φροντιστή για το αληθινό ενδιαφέρον του και την έμπρακτη βοήθειά του σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα. Επίσης να ευχαριστήσω όλους του υποψήφιους διδάκτορες και μέλη των δύο εργαστηρίων για τη συμβολή τους στην τέλεση αυτής της διατριβής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και στους φίλους μου για τη βοήθεια, συμπαράσταση και κατανόησή τους.



Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλόγιστη εκμετάλλευση της φύσης σε συνδυασμό με την τεχνολογική ανάπτυξη και το σύγχρονο τρόπο ζωής επιφέρουν υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος. Παρατηρείται μεγαλύτερη συσσώρευση ρύπων καθώς και νέοι ρύποι εμφανίζονται στο περιβάλλον. Είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης τεχνολογιών που θα έχουν τη δυνατότητα επεξεργασίας αυτών των ρύπων και αποδόμησής τους.

Όσον αφορά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η βιολογική επεξεργασία που συνηθίζεται να εφαρμόζεται αποδεικνύεται αναποτελεσματική για πολλές ρυπογόνες ενώσεις. Η παρουσία μη αποδομήσιμων ενώσεων που προέρχονται από φάρμακα, αντιβιοτικά, ορμόνες, απορρυπαντικά, είδη προσωπικής περιποίησης και πολλά άλλα καθώς και η τοξικότητα ορισμένων από αυτών καθιστά απαραίτητη την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων πριν την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Επιπλέον, στην κατεύθυνση της αύξησης των διαθέσιμων υδάτων, η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων αποτελεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική πρόταση. Και σε αυτή την περίπτωση επιβάλλεται η εφαρμογή κατάλληλης τεχνολογίας για την περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων.

Το εναπομείναν οργανικό φορτίο στα λύματα κατόπιν βιολογικής επεξεργασίας ονομάζεται EfOM (Effluent Organic Matter). Σε αυτό εμπεριέχονται φυσικές οργανικές ενώσεις, μικροβιακά προϊόντα και συνθετικές οργανικές ενώσεις. Η επεξεργασία του EfOM γίνεται με διάφορες μεθόδους συμπεριλαμβανομένου της κροκίδωσης, τη χρήση μεμβρανών, την προσρόφηση και τις προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους.

Οι προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία ποικίλων ρύπων. Η δράση τους συνίσταται στη δημιουργία ελευθέρων ριζών (OH[•]), οι οποίες είναι ικανές να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις σε CO₂ και H₂O. Το πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων έγκειται στο γεγονός ότι οι ρίζες OH[•] αποτελούν ένα ισχυρό και μη επιλεκτικό οξειδωτικό με αποτέλεσμα να μπορεί πολύ γρήγορα να οξειδώσει μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων. Στις οξειδωτικές μεθόδους περιλαμβάνονται η οζονόλυση, η σονόλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η υγρή οξείδωση, η ακτινοβολία UV με ή χωρίς προσθήκη H₂O₂ ή O₃, και η φωτοκατάλυση (ετερογενής και ομογενής).

Η φωτοκατάλυση λαμβάνει ξεχωριστή θέση στην οξείδωση οργανικών ενώσεων, καθώς με χρήση ακτινοβολίας και κατάλληλο καταλύτη παράγονται δραστικές ελεύθερες ρίζες. Η φωτοκατάλυση έχει δοκιμασθεί σε πολλές οργανικές ενώσεις που εμπεριέχονται στα λύματα όπως χουμικές ουσίες, ενδοκρινικούς διαταράκτες, καλλυντικές ουσίες καθώς και στην επεξεργασία λυματολάσπης.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η εφαρμογή δύο φωτοκαταλυτικών μεθόδων, της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και της ομογενούς (αντιδραστήριο photo – Fenton) στην επεξεργασία του εναπομείναντος οργανικού φορτίου των λυμάτων. Επιλέχθηκε το ολικό οργανικό φορτίο ως συνολικός δείκτης

των επιβαρυμένων λυμάτων. Οι δύο μέθοδοι φωτοκατάλυσης έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία πολλών ενώσεων που περιέχουν τα λύματα, ωστόσο ελάχιστες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί στην επεξεργασία του ολικού οργανικού φορτίου.

Για κάθε μέθοδο διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας όπως η συγκέντρωση του καταλύτη και του οξειδωτικού, η ακτινοβολία και ο χρόνος. Κατόπιν έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων και προσδιορισμός της αποτελεσματικότερης μεθόδου για την οξείδωση του οργανικού φορτίου.



II. Θ E Ω PHTIKO MEPO Σ

- Οργανικό φορτίο εκροής
- Ετερογενής φωτοκατάλυση
- Photo-Fenton
- Προηγούμενες Έρευνες

1.1. Προσδιορισμός του προβλήματος

Σε γενικές γραμμές, η οργανική σύσταση των λυμάτων αποτελείται από περίπου 50% πρωτεΐνες, 40% υδατάνθρακες, και 10% λίπη, έλαια και ίχνη (της τάξης των μg/l και μικρότερα) ρύπων, τασιενεργών ουσιών και μολυντών. Η επεξεργασία των λυμάτων συνίσταται σε δύο κατά κύριο λόγο στάδια [Shon et al., 2006]:

• Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Περιλαμβάνει την απομάκρυνση αδρομερών και ανόργανων στερεών μεγέθους μεγαλύτερου των 0,01 mm, όπως άμμος. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο κύριος όγκος των αιωρούμενων στερεών μεγέθους από 0,1 mm έως 35μm.

• Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Περιλαμβάνει την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών που βρίσκονται κατά κύριο μέρος διαλυμένα στο λύμα. Η διαδικασία στηρίζεται στη βιολογική αποδόμηση με χρήση βακτηρίων. Παράλληλα, τα βακτήρια αυτά παράγουν μικροβιακά προϊόντα και εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες.

Στις περισσότερες των περιπτώσεων, κατόπιν της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και σε συνδυασμό με απολύμανση, τα λύματα απορρίπτονται στους υδάτινους αποδέκτες. Ωστόσο, τα λύματα αυτά εμπεριέχουν οργανικό φορτίο της τάξης μερικών ppm. Το εναπομείναν αυτό φορτίο ονομάζεται Effluent Organic Matter-EfOM και συνίσταται από σωματίδια και διαλυμένες ουσίες.

Σε συνδυασμό με τη γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος και την ανάδυση νέων ουσιών-ρύπων, το εναπομείναν οργανικό φορτίο εμπλουτίζεται. Κρίνεται, συνεπώς, απαραίτητη η θέσπιση αυστηρότερων ελέγχων και ορίων στις εκροές των καθαρισμών. Επιπλέον, στην κατεύθυνση της αύξησης βιολογικών της διαθεσιμότητας του νερού, η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για βιομηχανική, αγροτική ή και αστική χρήση αποτελεί μια οικολογική λύση. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται για γεωργικές εφαρμογές υπερβαίνει το 70% της συνολικής κατανάλωσης νερού. Στην Ελλάδα το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 86%. Σε περίπτωση που οι υδατικοί πόροι μιας περιοχής δεν επαρκούν για τις αγροτικές εφαρμογές, μπορεί να εμπλουτιστούν με κατάλληλα επεξεργασμένα απόβλητα. Ακόμη ανακυκλωμένα λύματα, τις περισσότερες φορές σε συνδυασμό με όμβρια ύδατα προσφέρονται για αστική χρήση, όπως είναι το πότισμα κήπων σε οικίες, την άρδευση δημοτικών πάρκων, την χρήση τους σε παράλληλο κύκλωμα ύδρευσης για την τροφοδοσία στα καζανάκια των τουαλετών, την δημιουργία τεχνητών λιμνών αναψυχής, ακόμη και της αποθήκευσης ύδατος για σκοπούς πυρόσβεσης. Τέλος, οι κύριες βιομηγανικές χρήσεις των εκροών περιλαμβάνουν νερά ψύξης, νερό τροφοδοσίας λεβήτων και νερό κατεργασίας ή αλλιώς, βιομηχανικών νερών. Από τις παραπάνω χρήσεις η πιο ευρέως γνωστή είναι το νερό ψύξης. Στο Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας, όπου βρίσκεται εγκατεστημένη η μονάδα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του λεκανοπεδίου Αθηνών, ανακυκλώνονται περίπου 30.000 m³/d αποβλήτων, αφού επεξεργαστούν σε αυτόματους ηθμούς. Τα 2/3 του ανακυκλωμένου ύδατος χρησιμοποιείται ως ύδωρ ψύξης των συμπιεστών αέρα και ως ύδωρ παρασκευής διαλυμάτων πολυηλεκτρολυτών, ενώ το υπολειπόμενο 1/3 απολυμαίνεται με εφαρμογή ακτινοβολίας UV, και χρησιμοποιείται για άρδευση του πρασίνου και ως ύδωρ πλύσης διαφόρων εξαρτημάτων. Οποιαδήποτε από τις παραπάνω χρήσεις απαιτεί διαφορετικές ποιότητες νερού και διαφορετική επεξεργασία του λύματος.

Καθίσταται λοιπόν αναγκαίος ο προσδιορισμός της σύστασης των επεξεργασμένων λυμάτων αλλά και η εύρεση τρόπων περαιτέρω επεξεργασίας των επιβαρυμένων εκροών (τριτοβάθμια επεξεργασία), καθώς οι ενώσεις που περιέχουν εγκυμονούν κινδύνους για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

1.2. Οργανικό φορτίο επεξεργασμένων λυμάτων – Effluent Organic Matter (EfOM)

1.2.1. Σύσταση

To EfOM συνίσταται από διάφορες ουσίες διαλυμένες ή μη. Με βάση την προέλευση των ουσιών αυτών μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες [Shon et al., 2006]:

- Φυσικό Οργανικό φορτίο (Natural Organic Matter-NOM), το οποίο προέρχεται από πηγές ύδρευσης
- Συνθετικές οργανικές ενώσεις, που παράγονται κατά τις οικιακές χρήσεις και παραπροϊόντα απολύμανσης, προερχόμενα από την απολύμανση του νερού και των λυμάτων
- Διαλυτά μικροβιακά προϊόντα, προερχόμενα από τις βιολογικές διεργασίες της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Τα κύρια μακρομόρια στις εκροές των βιολογικών καθαρισμών είναι πολυσακχαρίτες, πρωτεϊνες, λιπίδια, νουκλεϊκά οξέα και φυσικό οργανικό φορτίο (NOM). Το φυσικό οργανικό φορτίο (NOM) αποτελείται κυρίως από ενώσεις χουμικού τύπου. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η ευρεία κατανομή του μοριακού του βάρους. Στην περιοχή των 10³ – 10⁶ Da, βρίσκονται τα χουμικά και φουλβικά οξέα, τα οποία ενυπάρχουν και στο πόσιμο νερό. Ενώσεις μικρότερες από 10³ Da είναι υδατάνθρακες, αμινοξέα, βιταμίνες και χλωροφύλλη. Επίμονες οργανικές

ενώσεις όπως το διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT), πολυχλωριομένα δυφαινύλια και άλλες ουσίες που εγκυμονούν κινδύνους για τη δημόσια υγεία είναι συνήθως μικρότερου μοριακού βάρους [Shon et al., 2006].

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναγνωρισθεί νέες ενώσεις που αποτελούν ένα ελάχιστο μέρος του EfOM, καθώς βρίσκονται σε ίχνη. Οι ενώσεις αυτές συνιστούν διάφορους κινδύνους, χωρίς ωστόσο να είναι σαφής ο τρόπος που δρουν. Προέρχονται από προϊόντα ανθρώπινης κατανάλωσης όπως φάρμακα, προϊόντα ομορφιάς και περιποίησης, ορμόνες και άλλα. Πολλές ενώσεις από αυτές είναι τοξικές και βιοσυσσωρεύονται, ενώ άλλες λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Ο τρόπος εισαγωγής αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον, ο κύκλος που ακολουθούν και οι επιπτώσεις που έχει η έκθεση και η κατανάλωσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό, στα ζώα και στο περιβάλλον, αποτελεί αντικείμενο μελέτης.



Σχήμα 1. Τυπικά συστατικά των επεξεργασμένων λυμάτων και τα μεγέθη τους [Shon et al., 2006].

Το EfOM βάσει του μεγέθους των μορίων μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες [Shon et al., 2006]:

- Οργανικός άνθρακας που περιέχεται στα στερεά (particulate organic matter, POC), για μόρια μεγαλύτερα των 0,45μm
- Διαλυτός οργανικός άνθρακας (dissolved organic carbon, DOC), για μόρια μικρότερα των 0,45 μm

Το POC περιλαμβάνει ζωοπλακτό, άλγη, βακτήρια και εναπομένουσα οργανική ύλη από το έδαφος και τα φυτά. Μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα με έναν διαχωρισμό υγρού – στερεού.

Μελέτες αναφέρουν ότι το EfOM σε σχέση με το NOM έχει περισσότερο υδρογόνο, άζωτο και θείο, ενώ αντίθετα η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι μικρότερη [Pernet-coudrier et al., 2008]. Κατά βάση το EfOM φαίνεται να είναι υδρόφιλο, σε αντίθεση με το NOM που είναι κατά βάση υδρόφοβο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αρωματικές δομές συναντώνται περισσότερο στα υδρόφοβα κλάσματα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το EfOM έχει ασθενή αρωματικά χαρακτηριστικά. Αναλύσεις έχουν δείξει επίσης μεγάλη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, καθώς και πολυσακχαρίτες σε σύγκριση με το NOM [Pernet-coudrier et al., 2008; Nam and Amy, 2008].

Δυστυχώς, υπάρχουν λίγες μελέτες σχετικά με το EfOM, γεγονός που συνδέεται με τα ποικίλα χαρακτηριστικά του τα οποία μεταβάλλονται ανά τόπους και χρονικές περιόδους και τη σύνθετη σύστασή του. Οι περισσότερες έρευνες σχετικά με το χαρακτηρισμό του EfOM έγκειται στο διαχωρισμό του σε τρία κλάσματα : υδρόφοβα, αμφίφιλα και υδρόφιλα [Shon et al., 2006].



Σχήμα 2. Διαφορετικά κλάσματα EfOM και τα συστατικά τους [Shon et al., 2006].

1.2.2. Τρόποι επεξεργασίας του εναπομείναντος οργανικού φορτίου

To EfOM επηρεάζει σημαντικά όλες τις χημικές και βιολογικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο υδατικό περιβάλλον. Πέρα από τις επιπτώσεις που μπορεί να έχει στο περιβάλλον, το EfOM μπορεί να έχει τις ακόλουθες άμεσες συνέπειες [Shon et al., 2006]:

- Αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης
- Απαιτούνται μεγαλύτερες δόσεις κροκιδωτικού και οξειδωτικού μέσου για την επεξεργασία του
- Φράζει τους πόρους των προσροφητών και μεμβρανών
- Προκαλεί διάβρωση
- Παρέχει κατάλληλο υπόστρωμα για την ανάπτυξη της βιομάζας στα δίκτυα διανομής ύδατος.

Εκτός από τις προαναφερθείσες αρνητικές επιπτώσεις το EfOM μπορεί να έχει και βοηθητικές δράσεις. Για παράδειγμα, οι ουσίες που αποτελούν το EfOM δύναται να προσδεθούν με μέταλλα και οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας και τοξικότητας. Κάποιες διεργασίες επεξεργασίας δύναται να επωφεληθούν από τις φυσικοχημικές επιδράσεις του EfOM στις κολλοειδείς ενώσεις.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας του εναπομείναντος οργανικού φορτίου ποικίλλουν και περιλαμβάνουν την κροκίδωση, την προσρόφηση, τα βιόφιλτρα, την ιοντοανταλλαγή, τη χρήση μεμβρανών και προηγμένες μεθόδους οξείδωσης. Η αποτελεσματικότητα κάθε μεθόδου εξετάζεται με όρους απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα (TOC/DOC), φαρμακευτικών και καλλυντικών ουσιών, ορμονών και κατανομής του μοριακού βάρους. Η απομάκρυνση TOC δείχνει την απομάκρυνση των συνολικών οργανικών ρύπων, ενώ η απομάκρυνση καλλυντικών και φαρμακευτικών ουσιών-ορμονών αναφέρεται στην απομάκρυνση ενώσεων μικρού μοριακού βάρους που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τις συμβατικές μεθόδους. Η κατανομή μοριακού βάρους προσφέρει απομάκρυνση συγκεκριμένου μεγέθους οργανικών ενώσεων [Shon et al., 2006].



Εικόνα 3. Μεγέθη μορίων στα οποία εφαρμόζονται οι μέθοδοι επεξεργασίας του EfOM [Shon et al., 2006].

Γενικά, η χρήση προηγμένων μεθόδων οξείδωσης, όπως η φωτοκατάλυση είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην αποδόμηση μεγάλης ποικιλίας ρύπων όπως και ενώσεων που δεν αποικοδομούνται βιολογικά [Shon et al., 2006].

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος εξαιτίας της αλόγιστης εκμετάλλευσης του, συντελεί στη δημιουργία ρύπων που δύσκολα ή και καθόλου αποικοδομούνται βιολογικά. Οι επιστημονικές πρόοδοι στη χημική επεξεργασία έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων διεργασιών αποκαλούμενες ως Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι. Οι συγκεκριμένες διεργασίες παρουσιάζουν εντυπωσιακά αποτελέσματα σχετικά με την επεξεργασία ρύπων σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις και βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλες διεργασίες. Η επεξεργασία νερού και λυμάτων αποτελεί την πιο διαδεδομένη εφαρμογή τους, ωστόσο και σε άλλες διεργασίες όπως η επεξεργασία υπογείων υδάτων, η εξυγίανση του εδάφους, η επεξεργασία λυματολάσπης, η απολύμανση του νερού, η παραγωγή υπερκάθαρου νερού και η επεξεργασία πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) εφαρμόζονται οι ΠΟΜΑ. Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση των μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε ακίνδυνες μορφές (CO₂, H₂O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα [Πούλιος (a)].



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση της οξείδωσης οργανικού μορίου με φωτοκατάλυση

Οι βασικές ΠΟΜΑ περιλαμβάνουν τις εξής διεργασίες:

- ομογενή και ετερογενή φωτοκατάλυση
- ηλεκτροχημική οξείδωση
- οζόνωση
- υπέρηχοι
- υγρή οξείδωση
- μικροκύματα
- pulsed plasma oxidation
- και αντιδραστήριο άλατος σιδήρου.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται εφαρμογές των οξειδωτικών μεθόδων.

Αμινοξέα	Απόβλητα ελαιουργείων	Ενώσεις με έντονη οσμή και γεύση
Αντιβιοτικά	Παρασιτοκτόνα	Αστικά λύματα
Αρσενικό	Φαινολικά απόβλητα	Απόβλητα παραγωγής ελαστικών
Χρώμιο	Απόβλητα τυπογραφείου	Χουμικές ενώσεις
Κολοβακτηρίδια	Απόβλητα επεξεργασίας καλαμποκιού	Παράγωγα stilbene
Παραπροϊόντα απολύμανσης	Τρινιτροτολουόλη (ΤΝΤ)	Υδροκυάνιο
Απόβλητα ποτοποιϊας	Σκιαγραφικά αντιδραστήρια για τις ακτίνες -Χ	E. Coli
Υπολείμματα φαρμάκων	ΜΤΒΕ(μεθυλικός τριτοταγής βουτυρικός αιθέρας)	Εκροή βιολογικού καθαρισμού
Απόβλητα υαλοβάμβακα	Απόβλητα βυρσοδεψείων	Ούρα
Νοσοκομειακά απόβλητα	Αυματολάσπη	Ενδοκρινικοί διαταράχτες
Εντομοκτόνα	Απόβλητα παρασιτοκτόνων	Φαινολικές ρητίνες
Απόβλητα διεργασίας λεύκανσης πολτού ξύλου	VOCs	Απόβλητα παρασιτοκτόνων
Φυσικό οργανικό φορτίο	Εκροή χαρτοβιομηχανίας	Κρυπτοσπορίδιο
Απόβλητα από επιμετάλλωση με νικέλιο	Στραγγίσματα XYTA(landfill leachate)	

Πίνακας 1. Παραδείγματα ρύπων και αποβλήτων που υπόκεινται σε επεξεργασία με ΠΟΜΑ

2.2. Μηχανισμός Προηγμένων Οξειδωτικών μεθόδων- Ελεύθερες ρίζες

Οι οξειδωτικές μέθοδοι βασίζονται στην αναγέννηση πολύ δραστικών ειδών που μπορούν να επιτεθούν και να καταστρέψουν οργανικούς ρύπους (και όχι μόνο). Το πιο ισχυρό οξειδωτικό είναι οι ρίζες HO[•], μετά το φθόριο. Για παράδειγμα οι ρίζες υδροξυλίου είναι ικανές να οξειδώσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων 10⁹ φορές ταχύτερα σε σχέση με το όζον.

Μία ελεύθερη ρίζα δεν αποτελεί ιόν, αλλά σχηματίζεται από την ισομερή διάσπαση του δεσμού δύο ηλεκτρονίων [Parsons, 2004]:

 $HO:OH → HO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$ (φωτόλυση) (1)

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα δυναμικά οξείδωσης διαφόρων ειδών.

	Δυναμικό οξείδωσης (V)
Φθόριο, F2	3.03
Ρίζα υδροξυλίου, ΌΗ	2.80
Ατομικό οξυγόνο, Ο	2.42
Όζον, Ο3	2.07
Υπεροξείδιο του	1.77
υδρογόνου, Η2Ο2	
Υπεροξειδική ρίζα, ΗΟΟ [.]	1.70
Υπερμαγγανικό, KMnO ₄	1.67
Υποβρωμιώδες οξύ, HBrO	1.59
Διοξείδιο του χλωρίου,	1.50
ClO ₂	
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1.49
Χλώριο, Cl ₂	1.36

Πίνακας 2. Δυναμικά οξείδωσης διαφόρων ειδών

Με τον όρο οξείδωση κάποιου ρύπου, εννοείται η μετατροπή του προς απλά, σχετικά αβλαβή ανόργανα μόρια, παραδείγματος χάριν η μετατροπή του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, η μετατροπή του υδρογόνου σε νερό ή η μετατροπή των αλογόνων σε αλογονούχα οξέα.

Η οξείδωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής [Parsons, 2004]:

• Ανόργανες ενώσεις : αποβολή ηλεκτρονίων προς σχηματισμού ατόμου υψηλότερης οξειδωτικής στάθμης ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)

 Οργανικές ενώσεις : ο συνδυασμός ανθρακικών ενώσεων με οξυγόνο προς παραγωγή μιας περισσότερο οξειδωμένης ένωσης (στην πλήρη οξείδωση τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό.)

Η κινητήρια δύναμη της οξείδωσης είναι η σταθερότητα των τελικών προϊόντων, καθώς η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη.

Από τη στιγμή που μια αντίδραση με ελεύθερες ρίζες έχει αρχίσει, ακολουθεί μια σειρά απλών αντιδράσεων. Η πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών έγκειται στο μεγάλο αριθμό των πιθανών αντιδράσεων. Εξαιτίας του περίπλοκου μηχανισμού καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η πρόβλεψη όλων των προϊόντων της οξείδωσης.

Ο ρυθμός της οξείδωσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ριζών, του οξυγόνου και του ρύπου. Η συγκέντρωση των ριζών εξαρτάται με τη σειρά της από το pH, τη θερμοκρασία, την παρουσία ιόντων, τον τύπο του ρύπου, καθώς και από την ύπαρξη ενώσεων παγίδας όπως το όξινο ανθρακικό ιόν (HCO₃⁻) [Parsons, 2004].

2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ΠΟΜΑ

Τα πλεονεκτήματα των ΠΟΜΑ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής [Πούλιος (a)]:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Οι ρίζες ΟΗ[•] έχουν μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομίσημων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

Το βασικό μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται για την πλήρη καταστροφή των ρύπων συγκριτικά με τον βιολογικό καθαρισμό. Το

υψηλό κόστος προκύπτει από τη χρήση ακριβών αντιδραστηρίων, αλλά και την πηγή της ακτινοβολίας, ωστόσο με κατάλληλο συνδυασμό των μεθόδων ή/και με βιολογικό καθαρισμό το κόστος μπορεί να μειωθεί ικανοποιητικά [Malato et al., 2003].

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον στην χρήση της φωτοκατάλυσης ως μέθοδο για την καταστροφή ατμοσφαιρικών και υδάτινων ρύπων καθώς και μικροοργανισμών. Η ανάπτυξή της φωτοκατάλυσης τις τελευταίες δεκαετίες, υπήρξε ραγδαία λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές που βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Πρακτικά, το απόβλητο αναμειγνύεται με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO₂), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, και το σύστημα ακτινοβολείται είτε με φυσικό ή με τεχνητό φως επιφέροντας την πλήρη αποδόμηση των ρύπων που υπάρχουν σ' αυτό (ανοργανοποίηση προς CO₂, H₂O, NO₃⁻, PO₄³⁻). Πρόκειται για μια μέθοδο η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, δηλαδή την ικανότητα αυτοκαθαρισμού με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός, ενώ η παρεμβολή του καταλύτη επιταχύνει την όλη διαδικασία κατά πολλές τάξεις μεγέθους [Πούλιος (c); Gaya and Abdulah, 2008].

Η φωτοκατάλυση με καταλύτη TiO₂ αναφέρεται και ως "Honda-Fujishima effect", καθώς πρωτοανακαλύφθηκε από την έρευνα των Fujishima-Honda. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές διαπίστωσαν τη διάσπαση του νερού σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί όπου υπήρχε μια αδρανής κάθοδος και η άνοδος ήταν από τιτάνιο (ρουτίλιο). Οι Frank και Bard ανέφεραν για πρώτη φορά φωτοκαταλυτική οξείδωση των CN⁻ και SO₃²⁻ σε υδατικό μέσο. Επόμενες έρευνες από τον Inoue πάνω στη φωτοκαταλυτική μείωση του CO₂ προσέλκυσαν το ενδιαφέρον για τις ιδιότητες του τιτανίου. Η πρώτη περιγραφή φωτοδιάσπασης οργανικών ενώσεων και μελέτες των παραγόντων που επιδρούν στην αντίδραση αναφέρθηκε από τους Kraeutler και Bard [Gaya and Abdulah, 2008].

Σήμερα η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή σε μία πληθώρα αντιδράσεων όπως [Ευγενίδου, 2005]:

- Μερικές ή ολικές οξειδώσεις
- Αφυδρογόνωση
- Ανάκτηση μετάλλων
- Απολύμανση του νερού
- Απομάκρυνση αερίων ρύπων και άλλες.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξείδωση οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασιενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.α. Πολύ σημαντική είναι η

εφαρμογή της στις αλογονομένες ενώσεις που σχηματίζονται μετά τη χλωρίωση (στην επεξεργασία υδάτων ή λυμάτων) π.χ. χλωροφόρμιο. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα στάδιο μετά τη χλωρίωση για να απομακρύνει αυτές τις ενώσεις.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή και η οξείδωση ανόργανων ιόντων όπως π.χ. τα ιόντα NH_3 , NO^{-2} , CN^- , S^{-2} , $S_2O_3^{-2}$, τα οποία μετατρέπονται στα σχετικά αβλαβή προϊόντα NO_3^- , SO_4^{-2} και CO_2 . Γενικά τα νιτρικά, τα θεϊκά και φωσφορικά ιόντα που δημιουργούνται μένουν προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και γι αυτό αν η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει το 1 mM μπορεί να προκαλέσουν μείωση του ρυθμού αντίδρασης.

Μία ακόμη εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η απομάκρυνση πολύτιμων αλλά και τοξικών βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα όπως παραδείγματος χάριν, του λευκόχρυσου, του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag) ή του χαλκού, του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}) [Ευγενίδου, 2005].

Πρόσφατα έχει προκύψει ενδιαφέρον και στη χρήση της φωτοκατάλυσης για τα λεγόμενα "emerging contaminants", ενώσεις που πιθανά στο μέλλον αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Οι ενώσεις αυτές αφορούν φαρμακευτικές ουσίες, αντιβιοτικά, στεροειδή, ορμόνες, αναλγητικά, MTBE, κυανοτοξίνες και τα προϊόντα υδρόλυσης- φωτόλυσής τους.

Τέλος η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH[•] σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτική τους δράση επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, ιοί και μύκητες. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των χλωριωμένων παραγώγων τα οποία παράγονται κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο. Ωστόσο αντιμετωπίζει το μειονέκτημα της απουσίας υπολειμματικής δράσης και γι' αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέθοδος προκατεργασίας, πριν από την χλωρίωση [Parsons, 2004; Malato et al., 2009].

3.2. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που λέγεται ζώνη σθένους (valence band), αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που λέγεται ζώνη αγωγιμότητας (conductance band), αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο παραπάνω ζωνών συμβολίζεται E_{bg} (band gap energy) [Ευγενίδου, 2005].

Για τους σημαντικότερους ημιαγώγιμους καταλύτες όπως το TiO₂ και το ZnO, το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου 3.2 eV. Η ενέργεια αυτή αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερη από 400 nm.

$$E_{bg}=hc/\;\lambda_{min} \longrightarrow \lambda_{min}=1240\;/\;E_{bg}$$

Όπου: E_{bg}: ενέργεια κενής ζώνης (Band Gap Energy) λ_{min}: ελάχιστο μήκος κύματος h: η σταθερά του Planck c: η ταχύτητα του φωτός [1]



Σχήμα 5. Ενεργειακές ζώνες ενός σφαιρικού σωματιδίου TiO2

Η ενέργεια κενής ζώνης E_{bg} , καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με $hv > E_{bg}$ είτε από μια μονάδα UV, είτε από τον ήλιο, ηλεκτρόνια υπερπηδούν το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο ζωνών και μεταφέρονται στην ζώνη σθένους. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη:

$$hv \to e^- + h^+ \tag{2}$$

Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη [Parsons, 2004].

Απουσία των κατάλληλων ενώσεων που μπορούν να δράσουν σαν «παγίδες» των ηλεκτρονίων ή των οπών η αποθηκευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nanoseconds με τον επανασυνδυασμό. Αν υπάρχει η κατάλληλη ένωση ώστε να δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο ή την οπή, τότε ο επανασυνδυασμός παρεμποδίζεται και επακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (από +1.0 μέχρι +3.5 V vs NHE ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V vs NHE) [Ευγενίδου, 2005].

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του μορίου του ημιαγωγού, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου αντιδρούν με τα μόρια του H₂O που είναι προσροφημένα σε αυτήν και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH[•]). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO₂ και ανόργανα άλατα [Ξυνίδης, 2009].

Οι σημαντικότερες διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα μόριο καταλύτη υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας περιγράφονται στο σχήμα 6:



Σχήμα 6. Φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες σε ένα ημιαγώγιμο φωτοενεργοποιημένο κόκκο καταλύτη. (p) σχηματισμός ηλεκτρονίων/θετικών οπών, (q) επανασυνδυασμός στην επιφάνεια, (r) επανασυνδυασμός στο εσωτερικό, (s) διάχυση του δέκτη ηλεκτρονίων και αναγωγή του στην επιφάνεια του μορίου, (t) οξείδωση του δότη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του κόκκου καταλύτη [Gaya and Abdulah, 2008].

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπορεί να περιγραφεί με τις επόμενες αντιδράσεις:

$\operatorname{TiO}_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$	(3)
$h^+ + H_2 O \longrightarrow OH^{\bullet} + H^+$	(4)
$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet}$	(5)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet^-}$	(6)
$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet-}$	(7)
$2 \operatorname{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 + \operatorname{O}_2$	(8)
$H_2O_2 \rightarrow 2 OH^{\bullet}$	(9)
h^+ + ενώσεις _{προσ} \rightarrow οξειδωμένα προϊόντα	(10)
OH^{\bullet} + ενώσεις _{προσ} \rightarrow οξειδωμένα προϊόντα	(11)

$e^{-} + h^{+} \rightarrow \Theta$ ερμότητα + hv	(12)
$e^{-} + OH^{\bullet} \rightarrow HO$	(13)

Το πρώτο βήμα είναι η διέγερση του καταλύτη και η δημιουργία του ζεύγους οπών / ηλεκτρονίων (εξ.3). Οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (εξ.4). Μπορούν επίσης να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου με αποτέλεσμα και πάλι το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών (εξ.5).

Στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$) αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και ανάγονται (εξ.6). Η αναγωγή αυτή μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου (εξ. 7και 8) το οποίο με τη σειρά του μπορεί να παράγει ρίζες υδροξυλίου (εξ.9).

Στην συνέχεια έχουμε δύο πιθανές περιπτώσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων: είτε άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές (εξ.10), είτε έμμεσα από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται (εξ.11). Οι αντιδράσεις 12 και 13 που περιγράφουν τον επανασυνδυασμό του ζεύγους ηλεκτρονίων / οπών και την αναγωγή των προσροφημένων ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόνια αντιστοίχως, είναι υπεύθυνες για την χαμηλή απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας [Ευγενίδου, 2005].

3.3. Φωτοκαταλύτες

Ο όρος φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα στερεά τα οποία μπορούν να προωθήσουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Συνήθως τέτοιοι καταλύτες είναι τα ημιαγώγιμα στερεά. Ωστόσο ένας φωτοκαταλύτης θεωρείται ικανός όταν συγκεντρώνει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως [Gaya and Abdulah, 2008]:

- Na eínai qwtoenernyóg dhladý na mporeí na energyopoinheí parousía aktinobolíag (hn> $E_{\rm bg})$.
- Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής
- Να είναι σταθερός (να μην υφίσταται διάβρωση ή φωτοδιάβρωση)
- Να είναι εύκολα διαθέσιμος και να έχει χαμηλό κόστος.
- Να μην είναι τοξικός.

Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό, ώστε με βάση τον μηχανισμό που αναφέρθηκε παραπάνω, να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο. Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης E_{bg} . Στον Πίνακα 3 και στο σχήμα 7 παρουσιάζονται το ενεργειακό χάσμα διαφόρων φωτοκαταλυτών και η θέση του χάσματος.

Φωτοκαταλύτες	Ενεργειακό χάσμα(eV)
Si	1.1
TiO ₂ (rutile)	3.0
WO ₃	2.7
ZnS	3.7
SnO ₂	3.5
Fe ₂ O ₃	2.2
ZnO	3.2
TiO ₂ (anatase)	3.2
CdS	2.4
SrTiO ₃	3.4
WSe ₂	1.2
a-Fe ₂ O ₃	3.1

Πίνακας 3. Ενεργειακά χάσματα διαφόρων φωτοκαταλυτών



Σχήμα 7. Θέση του ενεργειακού χάσματος διαφόρων καταλυτών και των ζευγών H_2O/OH^{\bullet} και O_2/HO_2^{\bullet} [Ευγενίδου, 2005]

3.4. Το διοξείδιο του τιτανίου – TiO_2

Πληθώρα ερευνών για πάνω από δύο δεκαετίες για την εύρεση του ιδανικού καταλύτη συγκλίνουν στο ίδιο αποτέλεσμα: το τιτάνιο είτε στη μορφή της ανατάσης ή στη συνδυασμένη μορφή ανατάσης-ρουτιλίου είναι αδιαμφισβήτητα ο πιο αξιόπιστος καταλύτης [Gaya and Abdulah, 2008; Malato et al., 2009; Parsons, 2004].

Το TiO₂ είναι ευρέως διαθέσιμο, σχετικά φθηνό, μη τοξικό, έχει μεγάλη χημική σταθερότητα και είναι βιολογικά αδρανές. Παρουσιάζει συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του [Πούλιος (c)].

Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας (E_{bg} 3.2 – 3.0 eV) δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος [Parsons, 2004] (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. Φάσμα απορρόφησης TiO2 και φάσμα απορρόφησης του ήλιου

Το ημιαγώγιμο αυτό στερεό μπορεί να βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές:

- Ρουτίλιο (routile). Η δομή αυτή είναι πιο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό το λόγο μπορεί να βρεθεί ακόμα και σε πυριγενή πετρώματα
- Ανατάση (anatase). Αυτή η δομή είναι πιο σταθερή στις χαμηλές θερμοκρασίες (αλλά και οι δύο δομές ανήκουν στο τετράγωνο κρυσταλλικό σύστημα)
- Μπρουκίτης (brookite), η οποία βρίσκεται σε διάφορα ορυκτά και ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα



Σχήμα 9. Κρυσταλλικές δομές του TiO_2

Η δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον, λιγότερο δραστική. Η δομή του ανατάση αντιθέτως, θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Λόγω του ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (< 600° C), παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση [Herrmann, 1999].

Μια άλλη εξήγηση γιατί η δομή του ανατάση είναι πιο φωτοκαταλυτικά ενεργή απ' ότι αυτή του ρουτιλίου, είναι η διαφορά που παρουσιάζουν στο ενεργειακό τους κενό, E_{bg} . Για τον ανατάση είναι $E_{bg} = 3.2$ eV το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV (388 nm), ενώ για το ρουτίλιο είναι E_{bg} =3.0 eV το οποίο αντιστοιχεί σε ιώδη ακτινοβολία (413 nm). Η ζώνη σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια σημαίνοντας ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας όμως του ρουτιλίου, είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μία πολύ σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου (O₂) σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου (O₂[•]). Η ικανότητα αυτών των παραγόμενων ριζών να καταστρέφουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου σημαντική.

Γενικά όμως πρέπει να πούμε ότι η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου, σε σχέση με αυτή της δομής του ανατάση, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στην δομή του ρουτιλίου,

καθώς επίσης και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγώγιμου σωματιδίου.

Η μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται πλέον περισσότερο και έχει παρουσιάσει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P25 της Degussa, ο οποίος παράγεται με υδρόλυση του TiCl₄ σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη από 1200° C) παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μίγμα ανατάση : ρουτιλίου σε αναλογία 70:30% (99.5% καθαρό TiO₂), σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη του P25 έχει ενεργή επιφάνεια $55\pm15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων 21nm. Το 90% των σωματιδίων δεν βρίσκονται το ένα ανεξάρτητα από το άλλο αλλά είναι κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο γύρω στα 0.1 μm [Mills et al. 1997]. Ο λόγος που ο P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση μπορεί να μεταπηδήσει στο λιγότερο θετικό ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση [Ευγενίδου, 2005].

Το TiO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως ελεύθερα σωματίδια είτε ως επίστρωση σε κάποιο υπόστρωμα. Η πιο κοινή του χρήση είναι αυτή του αιωρήματος, διότι παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια και ανακτάται μετά τη χρήση ευκολότερα. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιείται επικαθούμενος σε στερεό υπόστρωμα ελαχιστοποιείται η ανάγκη για διήθηση και φυγοκέντρηση μετά τη χρήση αλλά σε γενικές γραμμές μειώνεται η αποτελεσματικότητα της διεργασίας περίπου 60-70% [Gaya and Abdulah, 2008].

Στην κατεύθυνση βελτιστοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον να βρεθούν καταλύτες οι οποίοι να υπερβαίνουν το όριο του μήκους κύματος των 388 nm το οποίο αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό του TiO₂. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να αξιοποιηθεί πιο αποτελεσματικά η ηλιακή ακτινοβολία. Οι σημαντικότερες τεχνικές μετατροπής του τιτανίου περιλαμβάνουν [Μαντζαβίνος, 2008]:

- Απόθεση στην επιφάνεια του TiO₂ μεταλλικών νησίδων από ευγενή μέταλλα όπως Pt, Au, Pd, Ag
- Σχηματισμό μικτών οξειδίων από TiO_2/Al_2O_3 , TiO_2/SiO_2 , TiO_2/WO_3
- Φωτοευαισθητοποίηση του TiO₂ με χρωστικές οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του. Εκμετάλλευση του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Μειονέκτημα: ταυτόχρονη καταστροφή τόσο των οργανικών ενώσεων όσο και της χρωστικής ουσίας
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) μετάλλων (Cr, V, Mo, W, Fe) ή αμετάλλων (C, N, S)

3.5. Κινητική

Η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ακολουθεί το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood [Gaya and Abdulah, 2008]:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$
[2]

Όπου:

 r_0 : η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, mol/L·time C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας της ένωσης, mol/L k_r : σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, mol/L·time K: συντελεστής προσρόφησης, L/mol

Για συγκεντρώσεις υποστρώματος μικρότερες του 1 mM, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί και να πάρει τη μορφή:

$$\ln (C_0/C) = k K t = K_{app} t$$
 [3]

Όπου:

 K_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση ln (C_0/C) συναρτήσει του χρόνου t.

Σε αυτή την περίπτωση και ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης μπορεί να γραφτεί στη μορφή :

 $r_0 = K_{app} C$ [4] δηλώνοντας αντίδρασης φαινόμενης πρώτης τάξης.

Πολύ συχνά στη φωτοκατάλυση μετρείται ο ολικός οργανικός άνθρακας (αντί της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας). Σε αυτή την περίπτωση το μοντέλο Langmuir – Hinshelhood μπορεί να γίνει ως εξής [Malato et al., 2009]:

$$r_{\text{TOC},0} = \frac{\beta_1[\text{TOC}]}{\beta_2 + \beta_3[\text{TOC}]}$$
[5]

Όπου $β_1, β_2, β_3$: εμπειρικά

Με αναστροφή της παραπάνω εξίσωσης παίρνουμε : $\frac{1}{r_{\text{TOC}}} = \frac{\beta_3}{\beta_1} + \frac{\beta_2}{\beta_1} \frac{1}{[\text{TOC}]}$ [6]

Οι σταθερές μπορούν να υπολογιστούν από την κλίση και την αποτέμνουσα της καμπύλης της γραφικής παράστασης $1/r_{TOC}$ συναρτήσει του 1/TOC

3.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης

• Είδος και συγκέντρωση καταλύτη

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, οδηγεί σε επιτάχυνση και βελτιστοποίηση της διεργασίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη συγκέντρωση ξεπεραστεί, η απόδοση της διεργασίας μειώνεται λόγω θολότητας που δημιουργεί στο διάλυμα. [Τσίμας, 2007]. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη εξαρτάται από τον τύπο και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, τον τύπο της ακτινοβολίας και από τη συγκέντρωση του ρύπου [Malato et al., 2009].

• Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την αντίδραση 14. Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O₂.

Οργανικός ρύπος + O_2 → CO_2 + H_2O + Ανόργανα οξέα (14)

Φαίνεται ότι η χρήση καθαρού οξυγόνου ή αέρα δεν έχει διαφορά. Η παρουσία αέριου ρεύματος παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Το οξυγόνο δεν φαίνεται να ανταγωνίζεται άλλα δραστικά είδη, δεδομένου ότι η οξείδωση γίνεται σε διαφορετικό σημείο του καταλύτη απ' ότι η αναγωγή [Malato et al., 2009].

• pH

Το pH του υδατικού διαλύματος επηρεάζει τη δράση του TiO₂, σχετιζόμενο με το φορτίο των κόκκων καταλύτη, το μέγεθος των συσσωματωμάτων και τη θέση των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Παρ' όλα αυτά, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης δε φαίνεται να αλλάζει για εύρος pH από 4 έως 10. Οι διεργασίες σε pH εκτός του προηγούμενου ορίου δεν συνίστανται λόγω περιβαλλοντικών και οικονομικών συνθηκών. Πολύ συχνά, τα βιομηχανικά απόβλητα είναι πολύ όξινα ή βασικά και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδραση του pH.

Το pH στο οποίο η επιφάνεια ενός οξειδίου είναι ουδέτερα φορτισμένη είναι το ισοηλεκτρικό σημείο (Zero Point Charge), το οποίο για το TiO₂ εξαρτάται από τη μέθοδο παραγωγής του ($4,5 < pH_{zpc} < -7$). Εκτός αυτής της τιμής ο καταλύτης είναι είτε αρνητικά είτε θετικά φορτισμένος σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$\operatorname{Ti}^{\mathrm{IV}}-\mathrm{OH}+\mathrm{H}^{+} \rightarrow \operatorname{Ti}^{\mathrm{IV}}-\mathrm{OH}^{+}_{2}, \ \mathrm{pH} < \mathrm{pH}_{\mathrm{pzc}}$$
(15)

$$Ti^{IV}-OH + OH \rightarrow Ti^{IV}-O + H_2O, pH > pH_{pzc}$$
 (16)

Σε pH< pH_{pzc} η επιφάνεια του TiO₂ είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για pH> pH_{pzc} είναι αρνητικά φορτισμένη.

Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός αποδόμησης βελτιστοποιείται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη, λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ επιφάνειας καταλύτη και ρύπου.

Τέλος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και το γεγονός ότι κατά τη φωτοκατάλυση σχηματίζεται πληθώρα ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία ίσως συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με το pH. Συνεπώς μια λεπτομερής ανάλυση των συνθηκών pH πρέπει να περιλαμβάνει εκτός από το αρχικό υπόστρωμα και τα ενδιάμεσα προϊόντα [Malato et al., 2009].

• Θερμοκρασία

Λόγω φωτονιακής ενεργοποίησης, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα δεν απαιτούν θερμότητα και διεξάγονται σε θερμοκρασία δωματίου. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C, η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή είναι δυσμενής, οδηγώντας σε μία ελαττούμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης [Herrmann, 1999]. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 20–80°C, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμοκρασία [Τσίμας, 2007].

• Είδος και συγκέντρωση υποστρώματος

Η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος επηρεάζει το ρυθμό αποδόμησής του. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου, ενώ πάνω από κάποιο όριο ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού •OH στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των •OH με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ρύπου.

Η αντιστροφή της παραπάνω εικόνας, από μια συγκέντρωση υποστρώματος και πάνω πιθανώς να οφείλεται στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών •OH. Αιτία για τη μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες •OH παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Επίσης, στην περίπτωση που ο ρύπος είναι χρωματισμένος, πιθανόν σε μεγάλες συγκεντρώσεις να απορροφά μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας [Τσίμας, 2007].

Όσον αναφορά το είδος της προς οξείδωση ουσίας, τα μόρια εκείνα τα οποία προσκολλώνται ευκολότερα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη υπόκεινται σε άμεση οξείδωση [Gaya et al., 2008].

• Ένταση ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις (0–20 mW/cm²), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm²), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου [Τσίμας, 2007].

• Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Γενικά τα ιόντα CO⁻ και HCO₃⁻ (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl⁻ (που επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφούν και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα [Τσίμας, 2007].

• Μήκος κύματος ακτινοβολίας

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγώγιμο καταλύτη. Για το TiO₂ καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 388 nm. Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO₂, η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα του [Τσίμας, 2007].

• Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Μια σημαντική παράμετρος είναι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ακτινοβόληση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και

στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια [Malato et al., 2009].

3.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Κάποια από τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι [Τσίμας, 2007]:

- Η λειτουργία μπορεί να γίνει σε πίεση και θερμοκρασία δωματίου
- Υπάρχει δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας
- Είναι δυνατή η πλήρης ανοργανοποίηση πληθώρας οργανικών ρύπων
- Το σύστημα λειτουργεί σε μικρές συγκεντρώσεις και δεν απαιτούνται πρόσθετες ουσίες
- Είναι αποτελεσματική σε αλογονομένες ενώσεις (οι οποίες είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς στους βιολογικούς καθαρισμούς
- Είναι αποτελεσματική και στην απολύμανση επεξεργασμένων λυμάτων ή υδάτων
- Επιτυγχάνεται πλήρης ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων
- Το TiO₂ που συνήθως χρησιμοποιείται ως καταλύτης δεν είναι τοξικό και εύκολα επαναχρησιμοποιείται
- Η μέθοδος είναι απλή και με μικρό κόστος.

Ωστόσο υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα στη διεργασία όπως [Gogate and Pendit, 2004]:

- Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων σε βιομηχανική κλίμακα έγκειται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός, της απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ.α.
- Σε σύγκριση με το ρυθμό των συμβατικών αντιδραάσεων, ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος απαιτείται φίλτρανση του δείγματος (χρονοβόρα και δαπανηρή διεργασία).

Παρόλα αυτά υπάρχει εξέλιξη στο σχεδιασμό κατάλληλων αντιδραστήρων για κάθε τύπο καταλύτη (είτε σε μορφή αιωρήματος, είτε ακινητοποιημένος σε κάποιο στερεό υπόστρωμα). Ειδικά τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει επεκταθεί και σε αντιδραστήρες που αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια, γεγονός πολύ σημαντικό για την Ελλάδα.
4.1. Εισαγωγή

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης μπορούν να χωριστούν σε ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιούν.

Όσον αφορά τις ετερογενείς διεργασίες σε προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφηκε αναλυτικά η ετερογενής φωτοκατάλυση. Κάποιες από τις ομογενείς διεργασίες είναι οι: η υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H₂O₂), υπεριώδης ακτινοβολία με όζον (UV/O₃) και φωτοαναγωγικές διεργασίες των συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων (ομογενής φωτοκατάλυση - διεργασίες Fenton), την οποία θα αναπτύξουμε και στο παρόν κεφάλαιο.

Το πλεονέκτημα των ομογενών διεργασιών έναντι των ετερογενών είναι ότι παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων και επομένως επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ταχύτητες αποικοδόμησης των οργανικών ουσιών [Ευγενίδου, 2005].

4.2. Φωτοκατάλυση με σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων

Οι μέθοδοι των συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων είναι μεγάλης σημασίας δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν στον περιβαλλοντικό κύκλο των μετάλλων καθώς και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού των νερών και επομένως είναι πιο επιθυμητές απ' ότι άλλες «μη-πράσινες» τεχνικές.

Τα σύμπλοκα των μεταλλικών ιόντων με υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, όπως ο τρισθενής σίδηρος Fe^{+3} και ο δισθενής χαλκός Cu^{+2} , υφίστανται φωτοαναγωγή σε Fe^{+2} και Cu^{+1} αντίστοιγα, η οποία συνοδεύεται από οξείδωση του οργανικού υποκαταστάτη ή κάποιου άλλου δότη. Αυτή η φωτοχημική αντίδραση των συμπλόκων μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητική αποικοδόμηση του οργανικού ρύπου μόνο όταν η ενέργεια που απαιτείται για την διέγερση, είναι αρκετά μικρή ώστε να μπορεί να αποδοθεί από τα φωτόνια του ηλιακού φάσματος. Η απενεργοποίηση των διεγερμένων συμπλόκων γίνεται μέσω μιας φωτοευαισθητοποιημένης μεταφοράς ηλεκτρονίου με τον μηχανισμό εσωτερικής ή εξωτερικής σφαίρας. Στην πρώτη περίπτωση, παράγεται η ρίζα του υποκαταστάτη (L⁺), η οποία αποτελεί τον πρόδρομο της οξειδωμένης μορφής του υποκαταστάτη, ενώ το ακόρεστο σύμπλοκο $[M^n L_{n-1}]$, αναπαράγει την αρχική ένωση $[M^{n+1} L_n]$ αντιδρώντας με ένα μόριο του υποκαταστάτη και το μοριακό οξυγόνο. Στον μηχανισμό εξωτερικής σφαίρας, η αναγωγή του $[M^{n+1}L_n]$ σε $[M^nL_n]$ πραγματοποιείται με αντίδραση του διεγερμένου $\{M^{n+1}L_n\}^*$ με κάποιο δότη ηλεκτρονίων (D). Τελικά αναπαράγεται η αρχική ένωση εύκολα με αντίδραση του $[M^{n+1}L_n]$ με το οξυγόνο O_2 [Ciesla et al., 2004].



Σχήμα 10. Μηχανισμός εσωτερικής σφαίρας σε σύμπλοκα Fe(III): (α) ένυδρο-υδροξυ είδη, (β) σύμπλοκα με χηλικούς υποκαταστάτες. R : οργανικό φορτίο, R_{ox} : οξειδωμένο οργανικό φορτίο, LL : υποκαταστάτης ικανός να δημιουργήσει σύμπλοκο με τον Fe (III), LL_{ox} : LL οξειδωμένο[Ciesla et al. 2004].

Γενικά οι ενώσεις του τρισθενούς σιδήρου Fe^{+3} που απαντώνται στο περιβάλλον μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις υδρόξυ-ενώσεις και τα χηλικά σύμπλοκα ανάλογα με τα φύση των προϊόντων οξείδωσης των υποκαταστατών τους τα οποία αντίστοιχα είναι οι ρίζες OH^{\bullet} και L^{\bullet} .

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον επικεντρώνεται γύρω από την φωτοχημική συμπεριφορά των συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου, τα οποία έχουν σαν υποκαταστάτες μόρια νερού ή υδροξυλομάδες. Το σύμπλοκο $[Fe^{3+}(H_2O)_6]^{3+}$ επικρατεί μόνο σε τιμές pH μικρότερες από 2 (pH<2), ενώ σε μεγαλύτερες τιμές μετατρέπεται σε ένυδρο-υδρόξυ ενώσεις. Το σύμπλοκο $[Fe^{3+}OH(H_2O)_5]^{2+}$ είναι το επικρατέστερο σε τιμές pH~3 και μπορεί να υποστεί διέγερση από την ηλιακή ακτινοβολία. Η διέγερση συνοδεύεται από μεταφορά ηλεκτρονίου δίνοντας σύμπλοκο του δισθενούς σιδήρου και ρίζα υδροξυλίου [Ciesla et al., 2004]:

$$[Fe^{3+}OH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe^{2+}(H_2O)_6]^{2+} + OH^{\bullet}$$
(17)

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι λοιπόν υπεύθυνες για τη γρήγορη οξείδωση του οργανικού φορτίου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 12. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται μαζί με ακτινοβόληση και προσθήκη H₂O₂ στο σύστημα (αντιδραστήριο photo-Fenton). Εκτός του υδροξυλίου και άλλα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα μπορούν να οξειδωθούν σύμφωνα με την αντίδραση 18 δίνοντας τις αντίστοιχες ρίζες:

$$[Fe^{3+}(H_2O)_6]^{3+} + X^- \to [Fe^{2+}(H_2O)_6]^{2+} + X^{\bullet}$$
(18)

$$(D\pi ov X^-: Cl^-, Br^-, NCS^-$$

Ο τρισθενής σίδηρος που σχηματίζει σύμπλοκο με χηλικούς υποκαταστάτες ακολουθεί διαφορετική συμπεριφορά. Έτσι είναι δυνατόν να αναχθεί μόνο όταν ο υποκαταστάτης είναι δότης ηλεκτρονίων. Με αυτή την προϋπόθεση ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι αυτός της εσωτερικής σφαίρας καταλήγοντας σε αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου και οξείδωση του χηλικού υποκαταστάτη σύμφωνα με την αντίδραση [Ciesla et al., 2004]:

$$[Fe^{3+}(LL)_3]^{3+} + 2H_2O \rightarrow [Fe^{2+}(LL)_2(H_2O)_2]^{2+} + LL^{\bullet+}$$
(19)

Η ρίζα του υποκαταστάτη χρειάζεται μια δεύτερη μεταφορά ηλεκτρονίου για να φτάσει σε μια σταθερή οξειδωτική κατάσταση. Αυτό μπορεί να συμβεί αν αντιδράσει με το αντίστοιχο σύμπλοκο τρισθενούς σιδήρου ως εξής:

$$[Fe^{3+}(LL)_3]^{3+} + LL^{\bullet+} \rightarrow [Fe^{2+}(LL)_3]^{2+} + LL^{2+}$$
(20)

Και με το οξυγόνο:

$$LL^{\bullet+} + O_2 \rightarrow LL_2 + O_2^{\bullet-}$$
(21)

Η αντίδραση με τον οξυγόνο παράγει ρίζες $O_2^{\bullet-}$, οι οποίες λαμβάνουν μέρος στις περαιτέρω οξειδοαναγωγικές διαδικασίες. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η αναγωγή του Fe⁺³ σε Fe⁺² και η οξείδωση του χηλικού υποκαταστάτη. Και τα δύο μονοπάτια των φωτοοξειδοαναγωγικών διαδικασιών του Fe⁺³ (σχήμα 10), παράγουν δισθενή σίδηρο και οδηγούν στη φωτοαποδόμηση των οργανικών ρύπων.

Συμπερασματικά, η οξείδωση του ρύπου γίνεται είτε έμμεσα μέσω των ριζών ΟΗ⁻ (σχήμα 10α), είτε άμεσα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων του υποκαταστάτη (σχήμα 10β) [Ciesla et al., 2004].

4.3. Διεργασίες Fenton

4.3.1. Γενικά

Η ονομασία «αντιδραστήριο Fenton» (Fe⁺² /H₂O₂) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Το 1894 ο Fenton ανέφερε ότι παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων αλάτων του σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου το ταρταρικό οξύ οξειδώνεται σε διυδρόξυ μαλεικό οξύ. Αργότερα έδειξε ότι μερικά άλλα υδρόξυ-οξέα οξειδώνονται επίσης με την παρουσία αυτού του αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια, το 1934 προτάθηκε ότι κατά την

αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταλύεται από άλατα του σιδήρου, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου ΟΗ ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^-$$
(22)

Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα.

Η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{+2} μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Από τη άλλη, η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο photo-Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του OH[•], η μικρότερη ποσότητα λάσπης καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων [Πούλιος (b)].

$$Fe^{3+} + H_2O + hv (\lambda < 450 nm) \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + H^+$$
 (23)

Το αντιδραστήριο Fenton (στη μη τροποποιημένη μορφή του) είναι αποδοτικό σε τιμές pH από 2 έως 4. Συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5-8). Αιτία είναι η τάση προς σχηματισμό όξυυδροξειδίου του σιδήρου, FeO(OH), το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει σε pH μεγαλύτερο του 4.

Έρευνες έχουν δείξει ότι το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε δείγματα μεγαλύτερου pH, ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες αυτοί δημιουργούν σύμπλοκα μόρια με το τρισθενή σίδηρο με αποτέλεσμα τον περιορισμό της καθίζησης του FeO(OH), και καλύτερη φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου (στην περίπτωση του photo-Fenton). Οι υποκαταστάτες αυτοί πρέπει να καταναλώνονται τουλάχιστον μερικώς κατά τη διαδικασία και να είναι βιοαποδομήσιμοι. Όταν το σύμπλοκο σιδήρου είναι φωτοευαίσθητο, το φως θα ευνοήσει το σχηματισμό του δισθενούς σιδήρου ως αποτέλεσμα αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτες είναι συνήθως οξαλικά και κιτρικά οξέα.

Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών υποκαταστατών μειώνεται ο ρυθμός οξείδωσης, καθώς οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αντιδρούν με τις δραστικές ρίζες.

Οι διεργασίες με Fenton μπορεί να οδηγήσουν σε πλήρη ανοργανοποίηση, δηλαδή παραγωγή τελικών προϊόντων όπως CO₂, H₂O, και ανόργανα ιόντα. Παρόλα αυτά, πολλές φορές επιλέγεται η μερική οξείδωση ως στόχος, καθώς για την επίτευξη της πλήρης ανοργανοποίησης απαιτείται μεγάλη ποσότητα χημικών.

4.3.2. Αντιδραστήριο Fenton στο σκοτάδι

• $Fe^{2+}/H_2O_2/\sigma\kappa o \tau \alpha \delta i$

Η αντίδραση είναι αυθόρμητη και συμβαίνει δίχως την παρουσία φωτός. Οδηγεί σε οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} και παραγωγή δραστικών ριζών υδροξυλίου [Ευγενίδου, 2005, Benitez et al., 2007]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$$
(24)

Στη διεργασία Fenton συμπεριλαμβάνονται πληθώρα αντιδράσεων οι οποίες στην περίπτωση όπου δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής:

Αντιδράσεις έναρξης:

$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{OH}^{\bullet} + \mathrm{OH}^{-}$	(25)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^+$	(26)
$\text{FeOOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}^+$	(27)

Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται αντιδρούν στη συνέχεια με το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγοντας έτσι και άλλες ρίζες.

Αντιδράσεις διάδοσης:

$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{HO}_2^{\bullet} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	(28)
$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2$	(29)
$HO_2^- + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O_2$	(30)

Μπορούν ακόμα να αντιδράσουν με το δισθενή και το τρισθενή σίδηρο ή και μεταξύ τους οδηγώντας στην απενεργοποίηση τους και στον τερματισμό της διαδικασίας.

Τερματισμός:

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$

$$Fe^{3+} + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_{2} + H^{+}$$

$$HO_{2}^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow O_{2} + H_{2}O$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_{2}O_{2}$$

$$(31)$$

$$(32)$$

$$(33)$$

$$(33)$$

$$(34)$$

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν, όπως αναφέρθηκε, με τις οργανικές ενώσεις και οδηγούν στην αποικοδόμηση τους:

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow Evδιάμεσα Προϊόντα$$
(35)
Ενδιάμεσα Προϊόντα + HO[•] → CO₂ + H₂O (36)

Από τις αντιδράσεις γίνεται φανερό ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Ωστόσο, δεδομένου ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι κατά πολύ βραδύτερη της οξείδωσης του Fe^{2+} , ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στη μορφή Fe^{3+} .

Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων είναι αρκετά πολύπλοκοι και ελάχιστα έχουν γίνει κατανοητοί. Ένας άλλος απλούστερος μηχανισμός που προτείνεται, αφορά το σχηματισμό του ενδιάμεσου ιόντος FeO²⁺. Σε αυτή την περίπτωση το ιόν FeO²⁺ θεωρείται ως το δραστικό οξειδωτικό είδος (έναντι των ριζών HO[•]) και το οποίο μπορεί επίσης να προκαλέσει οξείδωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις [Parsons, 2004]:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow FeO^{2+} + H_2O$$
(37)

Στη συνέχεια το FeO²⁺ είναι δυνατό να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες ως εξής:

$$FeO^{2+} + HA \rightarrow A + Fe^{3+} + HO^{-}$$
(38)

$$FeO^{2+} + H_2A \rightarrow A + Fe^{2+} + H_2O$$
(39)

Ο μηχανισμός της οξείδωσης βάσει του ενδιάμεσου ιόντος FeO²⁺ περιγράφεται στο σχήμα 11:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} [Fe^{2+} - H_2O_2] \xrightarrow{k_3} -H_2O} FeO^{2+} \xrightarrow{k_4} Fe^{2+} + O_2 + H_2O_4 + H_2O_2 + H_$$

Σχήμα 11. Μηχανισμός της αντίδρασης Fenton όπως προτείνεται από τον Kremer [Parsons, 2004]

• $\underline{Fe^{3+}/H_2O_2/\sigma\kappa \sigma \tau \alpha \delta \iota}$

Τα ιόντα σιδήρου αρχικά μπορεί να βρίσκονται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Fe²⁺ ή Fe³⁺). Η αρχική ταχύτητα διάσπασης των οργανικών ενώσεων είναι πιο μικρή στην περίπτωση του Fe³⁺/H₂O₂, διότι ο Fe³⁺ πρέπει να αναχθεί σε Fe²⁺, προτού παραχθούν οι ρίζες HO• ή τα ιόντα FeO²⁺ αντίστοιχα. Ωστόσο, το ολικό ποσοστό διάσπασης των οργανικών ενώσεων δεν εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση των ιόντων σιδήρου Fe²⁺ ή Fe³⁺.

4.3.3. Αντιδραστήριο photo - Fenton

• $Fe^{2+}/H_2O_2/\alpha\kappa\tau ivo\beta o\lambda i\alpha$

Στην περίπτωση ακτινοβόλησης, ο τρισθενής σίδηρος καταλύει το σχηματισμό των ριζών HO[•] και έτσι παράγονται επιπλέον ρίζες HO[•]. Ταυτόχρονα καταλύεται η αργή αναγωγή του Fe³⁺ και ο σίδηρος μεταβαίνει από τη μία οξειδωτική κατάσταση (+II) στην άλλη (+III).

Η αντίδραση photo-Fenton είναι η :

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\bullet}$$

$$\tag{40}$$

και ακολουθείται από την αντίδραση 24. Η παραγωγή των ριζών HO[•] (ή των ιόντων FeO²⁺) εξαρτάται από τη διαθέσιμη ακτινοβολία και την ποσότητα του H₂O₂. Θεωρητικά, για κάθε mol H₂O₂ που καταναλώνεται παράγονται δύο moles HO[•] (αντιδράσεις 24 και 40). Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα σιδήρου παίζουν μεγάλο ρόλο σε αυτή τη διαδικασία καθώς λαμβάνουν μέρος σε μια σειρά αντιδράσεων, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2.

• Fe^{3+} - υποκαταστάτης/ $H_2O_2/$ ακτινοβολία

Η κβαντική απόδοση της παραγωγής του Fe²⁺ στην αντίδραση photo-Fenton είναι μικρή (Φ=0,14 στα 313 nm). Μια εναλλακτική πρόταση είναι η συμπλοκοποίηση του Fe³⁺ με οργανικούς υποκαταστάτες όπως για παράδειγμα τα ανιόντα οξαλικού οξέος, C₂O₄²⁻. Με αυτό τον τρόπο η κβαντική απόδοση αυξάνεται σχεδόν κατά μια τάξη μεγέθους.

4.3.4. Ετερογενές Fenton

Οι ομογενείς διεργασίες παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι ο σίδηρος πρέπει να απομακρυνθεί μετά το πέρας της διεργασίας. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την αύξηση του pH του διαλύματος, οπότε ο σίδηρος καταβυθίζεται ως ίζημα Fe(OH)₃, δημιουργώντας παράλληλα μεγάλη ποσότητα λάσπης.

Στις ετερογενείς διεργασίες ο σίδηρος παραμένει στη στερεά φάση, είτε σε μορφή κόκκων, είτε ως μεμβράνη. Χρησιμοποιούνται κυρίως αδιάλυτα οξείδια του σιδήρου. Το πιο διαδεδομένο φυσικό οξείδιο τρισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιείται είναι ο goethite (*α*-FeOOH), καθώς υπάρχει σε αφθονία στη φύση, παρουσιάζει μεγάλη καταλυτική δράση χωρίς παράλληλη απώλεια της μάζας του και είναι πρακτικά αδιάλυτο για ένα μεγάλο εύρος τιμών pH.

4.3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες Fenton

• pH

Ο ρυθμός αντίδρασης του ομογενών διεργασιών Fenton είναι μέγιστος όταν το διάλυμα βρίσκεται σε pH γύρω στο 3 και μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH ο τρισθενής σίδηρος Fe^{3+} καταβυθίζεται ως αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου $Fe(HO)_3$. Από την άλλη, σε μικρότερες τιμές η αποικοδόμηση πολλών ενώσεων σχεδόν σταματάει. Σε pH 1, το υπεροξείδιο του υδρογόνου διαλυτοποιεί τα πρωτόνια και σχηματίζει ιόντα οξωνίου (H₃O²⁺), τα οποία ενισχύουν τη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου μειώνοντας έτσι την αντίδραση του με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου [Parsons, 2004; Ευγενίδου, 2005].

Γενικά το pH τείνει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχος του pH.

Στο σχήμα 12 απεικονίζεται η επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου.



Σχήμα 12. Επίδραση του pH στη σταθερά ταχύτητας της καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου [Ευγενίδου, 2005].

Συγκέντρωση Fe

Οι περισσότερες μελέτες αφορούν συγκέντρωση σιδήρου μικρότερη ή ίση του 1 mM, ωστόσο υπάρχουν και έρευνες για συγκέντρωση σιδήρου μέχρι τα 450 mg/l. Και στις δύο περιπτώσεις, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου, αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης [Malato et al., 2009].

Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα και τα φαινόμενα απορρόφησης φωτονίων από άλλες ενώσεις. Γενικά οι αντιδραστήρες με μικρό οπτικό μήκος είναι πιο ευνοϊκοί. Επίσης οι λάμπες μεσαίας πίεσης (300 – 400 nm) καθώς και το ηλιακό φως υπερτερούν ως προς τη διαδικασία.

• Συγκέντρωση οξειδωτικού

Το H_2O_2 σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μείωση του ρυθμού αντίδρασης Fenton, ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της εξέλιξης της αντίδρασης Fenton ή για να ελέγξει το βαθμό ανοργανοποίησής της. Αφενός οι παραπάνω διαπιστώσεις αποτελούν πλεονέκτημα της διεργασίας, αφού ο έλεγχος της προσθήκης H_2O_2 είναι σχετικά απλός, αφετέρου αποτελούν και μειονέκτημα διότι η μείωση της κατανάλωσής του δεν γίνεται εύκολα. Η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου [Malato et al., 2009].

• Λόγος Fe : H₂O₂

Γενικά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 . Ωστόσο, τα ιόντα Fe^{2+} και το H_2O_2 δεν αντιδρούν μόνο προς παραγωγή ριζών HO^{\bullet} , αλλά ταυτόχρονα «παγιδεύουν» τις ρίζες HO^{\bullet} (αντιδράσεις 28, 31). Είναι συνεπώς απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου λόγου Fe : H_2O_2 . Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές λόγων που κυμαίνονται από 1:1 έως 1:100 με τις πιο συνηθισμένες τιμές να είναι μεταξύ 1:10 και 1:20 [Parsons, 2004].

• Θερμοκρασία

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης. Παράλληλα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου [Malato et al., 2009].

• Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά υποστρώματος

Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει τη διαδικασία, αυξάνοντας το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωσης της ανοργανοποίησης. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία photo-Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη αποικοδόμηση. Παράλληλα η διεργασία photo-Fenton επηρεάζεται άμεσα από ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά τη διεργασία. Μπορούν έτσι είτε να «παγιδεύσουν» τις ρίζες HO[•], είτε να σχηματίσουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe³⁺. Αναφέρεται ότι τα θειϊκά ιόντα SO₄²⁻, όπως και τα όξινα φωσφορικά ιόντα H₂PO₄⁻ μειώνουν τη δραστικότητα του Fe⁺³, ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των ριζών HO•. Γενικά η σειρά παρεμπόδισης από ιόντα είναι: $SO_4^{2^-} >> CI^- > NO_3^- \sim ClO_4^-$. Τέλος, η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω αύξησης του pH του δείγματος και συνεπαγόμενης καταβύθισης του καταλύτη [Malato et al., 2009].

• Οξυγόνο

Έχει βρεθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία O_2 στο διάλυμα αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων οξείδωσης, μέσω της αντίδρασης :

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{ROO}^{\bullet} \to \mathbf{RO}^{\bullet} \tag{41}$$

Αναφέρεται επίσης ότι το οξυγόνο μπορεί να αντικαταστήσει το H_2O_2 στις αντιδράσεις Fenton, γεγονός όμως που μάλλον μειώνει τη διάσπαση της προς επεξεργασία οργανικής ένωσης [Parsons, 2004].

4.3.6. Εφαρμογές

Η μέθοδος photo-Fenton είναι σε θέση να οξειδώσει τα πολύπλοκά μόρια των συνθετικών χρωστικών ουσιών και σε πολλές περιπτώσεις να φτάσει και σε πλήρη αποικοδόμηση αυτών προς CO₂. Μπορεί να εφαρμοστεί για [Parsons, 2004]:

Βιομηχανικά απόβλητα

Περιλαμβάνονται απόβλητα κλωστοϋφαντουργείων και χαρτοβιομηχανίας, φυτοφάρμακα, καύσιμα, αρωματικές ενώσεις όπως χλωροφαινόλες, νιτροφαινόλες κ.α.. Άλλες οργανικές ενώσεις που αποικοδομούνται αποτελεσματικά με τη μέθοδο αυτή είναι: κινίνη, ξυλιδίνη, φαινόλες, ανισόλη, βενζόλιο, καρβοξυλικά οξέα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αιθυλενογλυκόλη και πολυβυνιλική αλκοόλη κ.α.

- Επεξεργασία υπογείων υδάτων και αποκατάσταση εδαφών
- Προεπεξεργασία της βιοαποδόμησης
- Προεπεξεργασία της κροκίδωσης

4.3.7. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Το αντιδραστήριο photo-Fenton παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα καθώς [Malato et al., 2009; Benitez et al., 2007]:

- Ο σίδηρος δεν είναι τοξικός και βρίσκεται σε αφθονία στη φύση
- Το H₂O₂ είναι περιβαλλοντικά ασφαλές
- Επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί αποδόμησης πολλών οργανικών ενώσεων
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ηλιακή ακτινοβολία
- Το κόστος είναι χαμηλό
- Ο εξοπλισμός της μεθόδου είναι απλός

Ωστόσο η μέθοδος παρουσιάζει και μειονεκτήματα όπως:

- Το χαμηλό pH στο οποίο εφαρμόζεται
- Η απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων έχουν γίνει ποικίλες έρευνες. Όσον αφορά την απομάκρυνση του καταλύτη, έχει προταθεί να χρησιμοποιείται στερεός καταλύτης πάνω σε κάποιο υπόστρωμα ή μεμβράνη (ετερογενές Fenton), έτσι ώστε να μην απαιτούνται διεργασίες απομάκρυνσής του από το δείγμα [Bauer et al., 2009; Pariente et al., 2008]. Στην κατεύθυνση της εφαρμογής της μεθόδου σε ουδέτερο pH, έχει βρεθεί ότι κάποια χηλικά σύμπλοκα του σιδήρου είναι διαλυτά σε ουδέτερο pH και μπορούν να ενεργοποιήσουν το H_2O_2 [Parsons, 2004]. Τέλος αξίζει να σημειωθούν έρευνες που έχουν γίνει για διάφορες οργανικές ενώσεις χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο photo-Fenton σε ουδέτερο pH χωρίς αυτό να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα [Klamerth et al., 2009]. Η ετερογενής φωτοκατάλυση όπως και οι διεργασίες Fenton και photo-Fenton έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων προϊόντων φαρμακοβιομηχανίας, χρωμάτων, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, καθώς και αστικών αποβλήτων.

Όσον αφορά τα αστικά λύματα, οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση των μεθόδων φωτοκατάλυσης είτε ως προστάδιο της βιολογικής αποδόμησης, είτε ως επεξεργασία συγκεκριμένων ενώσεων-ρυπαντών που εμπεριέχονται στα λύματα και οι οποίες δεν αποδομούνται βιολογικά.

Όσον αφορά το συνολικό εναπομείναν οργανικό φορτίο μετά τη βιολογική επεξεργασία, οι έρευνες είναι περιορισμένες λόγω της πολύπλοκης σύστασης που φέρουν τα λύματα εκροής και της δυσκολίας αποδόμησης των ενώσεων που περιέχει.

Οι Kozitsi et al., (2004) διερεύνησαν την επίδραση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε συνθετικό αστικό απόβλητο με αρχική συγκέντρωση DOC = 200 mg/l και διαπίστωσαν απομάκρυνση οργανικού φορτίου ίση με 55%. Παρόμοια αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Shon et al., (2007) δηλαδή 60% απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Ο χρόνος πειράματος των παραπάνω ερευνών ήταν αρκετά μεγάλος και άγγιζε τις πέντε και έξι ώρες αντίστοιχα.

Τελευταίες έρευνες έχουν μελετήσει διάφορες μεθόδους σε συνδυασμό με την ετερογενή φωτοκατάλυση. Συγκεκριμένα η χρήση μεμβρανών υπερ- και μικροδιήθησης σε συνδυασμό με την ετερογενή φωτοκατάλυση καταφέρνουν απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ίση με 80 - 90% σε συνθετικό λύμα παρόμοιας σύστασης με τα βιολογικώς επεξεργασμένα. Επίσης βρέθηκε ότι ο συνδυασμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης - κροκιδωτικών όπως το FeCl₃ βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας κατά 30% περίπου [Shon et al., 2008; Shon et al., 2007; Ho et al., 2009].

Οι Klamerth et al., (2009) μελέτησαν την επίδραση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και των διεργασιών Fenton για διάφορες ουσίες σε συνθετικό λύμα. Η χρήση photo-Fenton αποδείχθηκε μακράν πιο αποτελεσματική από την ετερογενή φωτοκατάλυση. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ήπιες συνθήκες (μικρές συγκεντρώσεις καταλυτών και μη οξίνιση του δείγματος). Η ετερογενής φωτοκατάλυση πέτυχε μόλις 20% απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετά από τέσσερις ώρες. Οι διεργασίες photo-Fenton πέτυχαν απομάκρυνση 75% για δόση σιδήρου ίση 55 mg/l, ενώ για δόση 5 mg/l, η απόδοση ήταν μηδαμινή. Αντίθετα, η εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton σε δείγμα χωρίς ανθρακικά ιόντα και με συγκέντρωση σιδήρου 5 mg/l απέδωσε κατά 50%, αποδεικνύοντας με αυτό τον τρόπο το σημαντικό ρόλο αυτών των ιόντων ως «παγίδες» των ριζών OH^{\bullet} .

Έρευνες που έγιναν για την επίδραση του photo-Fenton σε διάφορα εντομοκτόνα (μίγμα με αρχικό DOC ίσο με 100 mg/l) έδειξαν ότι για συγκέντρωση σιδήρου ίση με 20 mg/l και διατηρώντας το H_2O_2 σε περίσσεια, η αντίδραση photo-Fenton απέδωσε κατά 80% ύστερα από 4 ώρες πειράματος, ενώ η αντίδραση Fenton απέδωσε μόλις 35% ύστερα από 50 ώρες [Zapata et al., 2009].

Πειράματα photo-Fenton έχουν διεξαχθεί και για φαρμακευτικές ουσίες που εμπεριέχονται σε λύματα. Όσον αφορά την αποδόμηση του οργανικού φορτίου αυτών των ενώσεων παρατηρήθηκε απομάκρυνση TOC 87%, ύστερα από 30 λεπτά πειράματος με συγκεντρώσεις FeO_x και H_2O_2 0,2 mM και 2 mM αντίστοιχα [Trovó et al., 2008].



ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Τοποθέτηση του θέματος
- Εξοπλισμός
- Πειραματική διαδικασία

Η ανεξέλεγκτη διάθεση των εκροών των βιολογικών καθαρισμών σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες εγκυμονεί κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Τα επεξεργασμένα λύματα κατόπιν δευτεροβάθμιας βιολογικής αποδόμησης εμπεριέχουν κάποια ποσότητα οργανικού φορτίου, το λεγόμενο Effluent Organic Matter – EfOM. Το EfOM είναι κυρίως υπεύθυνο για τη δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων σε συνδυασμό με τις διεργασίες χλωρίωσης που λαμβάνουν χώρα σε ένα βιολογικό καθαρισμό.

Επιπλέον, στο εναπομείναν οργανικό φορτίο συγκαταλέγονται και τοξικές ενώσεις, οι οποίες εισάγονται στο περιβάλλον και ενδεχόμενα έχουν βλαβερές συνέπειες για τα οικοσυστήματα. Τέτοιες ουσίες αφορούν φαρμακευτικά προϊόντα, ορμόνες, καλλυντικά προϊόντα και άλλα.

Στη συγκεκριμένη διατριβή, επιλέχθηκε η διερεύνηση της μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα των επεξεργασμένων λυμάτων, ως αποτύπωση των συνολικών ρυπαντών, καθώς η απομόνωση των ενώσεων που το απαρτίζονται θεωρήθηκε απαγορευτικά πολύπλοκη.

Οι προηγμένες μέθοδοι οξείδωσης είναι γνωστές για την αποτελεσματικότητά τους σε ενώσεις που δεν αποδομούνται βιολογικά και αναγνωρίζονται ως αξιόπιστη «πράσινη» λύση, καθώς είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Η αρχική ιδέα της έρευνας ήταν η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ως μέθοδος απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς χρησιμοποιείται στην επεξεργασία λυμάτων. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε η μέθοδος photo – Fenton, για τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς της στο συνολικό οργανικό φορτίο, το οποίο αποδείχτηκε πολύ σταθερό.

2.1. Εξοπλισμός

• Αναλυτής Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC analyser)

Ο αναλυτής TOC ήταν της εταιρείας Shimadgu και μοντέλο 5050.

• Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας ήταν ένα απλό αυτοσχέδιο σύστημα που περιελάμβανε, μαγνητικό αναδευτήρα, πάνω στον οποίο εναποτίθετο γυάλινο ποτήρι ζέσεως με το δείγμα και 10 λάμπες black light. Οι λάμπες ήταν της εταιρείας Philips TL-D 36 W Black, οι οποίες βρίσκονταν σε απόσταση περίπου 50 εκατοστών άνωθεν του δείγματος.



Σχήμα 14. Αυτοσχέδιος αντιδραστήρας UV-A

Φυγόκεντρος

Για την απομάκρυνση του καταλύτη στα πειράματα της φωτοκατάλυσης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή φυγοκέντρησης Centrifuge 5415 D της εταιρείας Eppendorf.

• Πεχάμετρο

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό πεχάμετρο GLP 21 της εταιρείας Crison.

2.2. Υλικά

- TiO₂ Degussa P25
- H_2O_2 30% aqueous solution, 11 = 1,11 kg the etaipeiae MERCK
- Sodium Sulfite, Na₂SO₃, d= 2,630, ACS reagent >= 98% της εταιρείας Sigma-Aldrich
- Iron (II) sulfate heptahydrate puriss (FeSO₄.7H₂O), M = 278 g/mole της εταιρείας Sigma- Aldrich
- Peroxide test $0.5 25 \text{ mg/l H}_2O_2 \tau\eta\varsigma$ etaipeíaς MERCK
- Πυκνό HCl min 37%, της εταιρείας Sigma-Aldrich
- Πυκνό H_2SO_4 95-97%, της εταιρείας Sigma- Aldrich

Δείγμα : Το δείγμα προέρχεται από τη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων Χανίων και λήφθηκε το Μάιο του 2009. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του εν λόγω λύματος παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Ποιοτικά	COD	BOD	Ν ολικό	Ρ ολικό	$\mathbf{NH_4}^+$	Στερεά
χαρακτηριστικά						
ppm	33	10	3	7	<1	14

Πίνακας 4. Ποιοτικά χαρακτηριστικά δείγματος

Πριν την εφαρμογή κάποια οξειδωτικής μεθόδου, το δείγμα διηθείται με φίλτρα υαλώδους ίνας 90 mm και πορώδους 1 μm. Στη συνέχεια μοιράζεται σε πλαστικά μπουκάλια νερού (PET) και φυλάσσεται σε καταψύκτη.

3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι η εξής :

- Το δείγμα αφήνεται να ξεπαγώσει έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια λαμβάνονται 500 ml από αυτό.
- Ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (TiO₂) και προστίθεται στο δείγμα. Ο καταλύτης αφήνεται να αναδευτεί με το δείγμα για περίπου 30 λεπτά στα 500 rpm.
- Κατόπιν ανοίγουν οι λάμπες UV-Α. Λαμβάνονται δείγματα όγκου 8 ml στους χρόνους 0 (αμέσως μετά την ανάδευση), 15, 30, 45, 60 και 90 λεπτά, καθώς επίσης και ένα αρχικό δείγμα (πριν την προσθήκη του καταλύτη). Το δείγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση.
- Κάθε δείγμα υπόκειται σε φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 13200 rpm προς αφαίρεση του καταλύτη. Με αυτό τον τρόπο, ο στερεός καταλύτης συμπυκνώνεται στον πάτο της κυψελίδας και με πιπέτα λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό.
- Ακολουθεί μέτρηση στον αναλυτή ΤΟC, αφού τα δείγματα οξινιστούν με προσθήκη 1% διαλύματος HCl 2N.

3.1.2. Μελέτη πειραματικών παραμέτρων

- Συγκέντρωση καταλύτη. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO₂ 0,5 και 1 g/l.
- Συγκέντρωση H₂O₂. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂O₂ 100 και 200 mg/l. Κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε και για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη. Το H₂O₂ προστίθετο ύστερα από την ανάδευση του δείγματος με τον καταλύτη. Σε αυτή την περίπτωση λαμβανόταν ακόμα ένα δείγμα αμέσως μετά την προσθήκη του H₂O₂.

 Επίδραση ακτινοβολίας. Για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη πραγματοποιήθηκε αντίστοιχο πείραμα στο σκοτάδι, έτσι ώστε να μελετηθεί η προσρόφηση των ουσιών πάνω στον καταλύτη.

3.2. photo – Fenton

• Παρασκευή διαλυμάτων

<u>Διάλυμα Fe²⁺ 7,5 g/l</u>

Σε ογκομετρική φιάλη των 25ml προστίθενται 10 ml H₂O, 2,5 ml διάλυμα H₂SO₄ 1M και στη συνέχεια 0,9333 g FeSO₄.7H₂O. Κατόπιν συμπληρώνεται ο όγκος με H₂O. Το διάλυμα του Fe²⁺ παρασκευάζεται σε όξινο pH, διαφορετικά οξειδώνεται ο σίδηρος και σχηματίζεται πορτοκαλοκίτρινο ίζημα.

<u>Διάλυμα Na₂SO</u>3

Σε κάθε δείγμα που λαμβάνεται κατά την αντίδραση Fenton, photo-Fenton προστίθεται ποσότητα Na_2SO_3 έτσι ώστε να δεσμευτεί το H_2O_2 και να σταματήσει η αντίδραση Fenton σύμφωνα με την αντίδραση:

 $H_2O_2 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ (1)

Gia thu paraskeuń tou dialúmatog Na_2SO_3 , zugístike 1 g Na_2SO_3 kai dialúbike se 5 ml $\rm H_2O.$



Σχήμα 15. Λήψη δειγμάτων κατά τη διάρκεια της διεργασίας photo – Fenton και εξουδετέρωση του H_2O_2 με Na_2SO_3

- Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας
- Λαμβάνονται 500 ml δείγματος σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως. Το δείγμα οξινίζεται με διάλυμα HCl 6N ,έτσι ώστε το pH του δείγματος να φτάσει κοντά στο 3.
- Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται πάνω στο μαγνητικό αναδευτήρα και προστίθενται διαδοχικά κατάλληλες ποσότητες διαλύματος Fe²⁺ και διαλύματος H₂O₂ 30% v/v.
- Κατόπιν, ανάβουν οι λάμπες UV-Α. Λαμβάνονται εννιά δείγματα συνολικά συμπεριλαμβανομένου του αρχικού, όγκου 8 ml σε χρόνο 0 (μετά το Fe²⁺ και μετά το H₂O₂), 20, 40,60, 90, 120 και 180 λεπτά.
- Σε κάθε δείγμα που λαμβάνεται προστίθεται κατάλληλη ποσότητα διαλύματος Na₂SO₃ έτσι ώστε να σταματήσει η αντίδραση Fenton. Βάσει στοιχειομετρικών υπολογισμών και πειραματικών δοκιμών, διαπιστώθηκε ότι απαιτούνται 32 μl του παραπάνω διαλύματος για την εξουδετέρωση H₂O₂ συγκέντρωσης 100 mg/l σε δείγμα όγκου 8 ml.
- Μετά την προσθήκη του Na₂SO₃ το δείγμα οξινίζεται εκ νέου με ένα-δύο σταγόνες HCl 6N, καθώς το pH του έχει φτάσει γύρω στο 7-8. Μετράται το pH, έτσι ώστε να είναι μεταξύ 2 και 2,5.
- > Γίνεται έλεγχος για τυχόν εναπομείναν H₂O₂ με ταινίες Peroxide test.
- Καθώς τα δείγματα είναι οξινισμένα, μετράται το TOC που περιέχουν.

3.2.1. Μελέτη πειραματικών παραμέτρων

- Συγκέντρωση Fe²⁺. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τρεις συγκεντρώσεις Fe²⁺: 5, 50 και 100 mg/l.
- Συγκέντρωση H_2O_2 . Για σίδηρο 5 mg/l, ερευνήθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 : 100, 200, 300, 400 και 1000 mg/l. Για σίδηρο 50 mg/l, δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 : 500, 1000, 1500 και 2000 mg/l.
- Επίδραση ακτινοβολίας. Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα για δύο συστήματα Fenton στο σκοτάδι και τα αντίστοιχα με ακτινοβολία και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα. Τα συστήματα Fenton που χρησιμοποιήθηκαν ήταν : α) [Fe]: [H₂O₂] = 5: 200 mg/l και β) [Fe]: [H₂O₂] = 50: 1000 mg/l.

3.2.2. Γενικές παρατηρήσεις κατά την πειραματική διαδικασία

- Τα διαλύματα Fe²⁺ και Na₂SO₃ παρασκευάζονταν πριν την εκτέλεση κάθε πειράματος, έτσι ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε αλλοίωση τους. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή κάθε διαλύματος ήταν υπερκάθαρο νερό (από μεμβράνη υπερδιήθησης και ακτινοβολίας UV).
- ✓ Η διατήρηση του pH του αρχικού δείγματος, καθώς και των επιμέρους δειγμάτων που λαμβάνονται είναι σημαντικό να παραμείνει κοντά στο 3 για το αρχικό δείγμα και κοντά στο 2,5 για τα επιμέρους δείγματα. Το pH του δείγματος, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι απαραίτητο να είναι τόσο χαμηλό για δύο λόγους: για τη μέτρηση του δείγματος στον αναλυτή TOC, αλλά και για να αποφευχθεί η καταβύθιση του οξειδίων του σιδήρου και να εξελιχθεί η αντίδραση photo-Fenton. Γι αυτό το λόγο καθόλη τη διάρκεια του πειράματος το pH ελεγχόταν.
- ✓ Η προσθήκη Na₂SO₃, επιβάλλει την επανοξίνιση του δείγματος, καθότι το pH του είναι πολύ βασικό (γύρω στο 9,5) και ακόμα και μικρή ποσότητά του αλλάζει το pH του δείγματος, με αποτέλεσμα την άμεση οξείδωση του σιδήρου.
- Το κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον δύο φόρες, έτσι ώστε να τα αποτελέσματα να θεωρούνται αξιόπιστα.
- Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα παρουσίαζε κάποιες δυσκολίες, καθώς οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ μικρές και βρίσκονταν κοντά στην ευαισθησία του οργάνου. Προς την επίτευξη επαναλήψιμων και αξιόπιστων μετρήσεων, θεωρήσαμε όριο του συντελεστή μεταβλητότητας (CV) το 10%.

3.3. Αναλυτικοί προσδιορισμοί

• Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Ο αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα, μπορεί να μετρήσει είτε τον ολικό άνθρακα είτε τον ανόργανο. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος NPOC (Non Purgeable Organic Carbon), η οποία περιλαμβάνει οξίνιση του δείγματος (έτσι ώστε τα ανόργανα ιόντα να μετατραπούν σε CO_2) και κατόπιν απομάκρυνση του CO_2 με διοχέτευση αέρα, απαλλαγμένου από άνθρακα, στο δείγμα.

• Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό πεχάμετρο με ακρίβεια δύο δεκαδικών.



ΙΥ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο των διεργασιών με ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκαν πολλές δοκιμές με διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη και οξειδωτικού, οι οποίες έδειξαν μικρή αποτελεσματικότητα της διεργασίας στην οξείδωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Στο σχήμα 16 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα διαφορετικών πειραμάτων.



Σχήμα 16. Διαφορετικοί συνδυασμοί πειραμάτων φωτοκατάλυσης στο εναπομείναν οργανικό φορτίο των λυμάτων εκροής. Χρόνος πειράματος = 90 min. $TOC_0 = 5,8 - 6,5$ ppm.

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 16, η απόδοση της φωτοκατάλυσης σε χρόνο 90 λεπτών δίνει απομάκρυνση οργανικού φορτίου 20,6, 5,3, 5,7, 2,1 και 6,1 για τους συνδυασμούς 1, 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός 1 επιφέρει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, ενώ οι υπόλοιποι συνδυασμοί επιφέρουν απομάκρυνση μέχρι 6%. Λαμβάνοντας υπόψη τις αποκλίσεις στις μετρήσεις TOC (CV=10%), συμπεραίνουμε ότι οι συνδυασμοί 2,3,4 και 5 πρακτικά δεν επιφέρουν καμία απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Επιπλέον, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο διπλάσιο (συνδυασμός 2), μειώνει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας κατά 75% περίπου... Τέλος, η προσθήκη H₂O₂, δε βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας (συνδυασμοί 3, 4 και 5 όπου η απόδοση φτάνει μέχρι το 6%).

Στο σχήμα 17 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο, για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l TiO₂. Στο εν λόγω πείραμα παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης.



Σχήμα 17. Απομάκρυνση TOC συναρτήσει του χρόνου. $[TiO_2] = 0.5$ g/l, $[TOC_0= 5$ ppm].

Στο σχήμα 17 παρατηρούμε ότι μέχρι τα 30 πρώτα λεπτά ο ρυθμός αποδόμησης είναι πολύ γρήγορος και από κει κι έπειτα διατηρείται σταθερός έως τις δύο ώρες όπου αρχίζει και μειώνεται. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι από τα πρώτα 30 λεπτά έχουν ολοκληρωθεί οι αντιδράσεις οξείδωσης.

Σαν γενικό συμπέρασμα, μπορεί να ειπωθεί ότι η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης περιορίζεται στο ποσοστό 20%.

2.1. Επίδραση συγκέντρωσης Υπεροξειδίου του υδρογόνου (H2O2)

Είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση του οξειδωτικού παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό της αντίδρασης. Γενικά όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός αποδόμησης. Παρ' όλα αυτά μετά από ένα σημείο, περαιτέρω δόση οξειδωτικού οδηγεί σε μείωση του ρυθμού [Malato et al. 2009]. Αυτό εξηγείται από τις παρακάτω αντιδράσεις, καθώς το H_2O_2 μπορεί να λειτουργήσει και ως «παγίδα» ελευθέρων ριζών:

$$HO' + H_2O_2 \rightarrow HO_2' + H_2O$$

$$HO' + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$
(2)
(3)

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων για δύο συγκεντρώσεις Fe²⁺, 5mg/l και 50 mg/l αντίστοιχα. Ο χρόνος για όλα τα πειράματα ήταν 180 λεπτά και το pH του δείγματος γύρω στο 3. Τα αποτελέσματα για τα δύο συστήματα φαίνονται στα σχήματα 18 και 19 αντιστοίχως.



Σχήμα 18. Επίδραση της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην αντίδραση photo-Fenton για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου. [Fe] = 5 mg/l, pH διαλύματος ~ 3, [TOC₀ = 5-7 ppm]

Στο σχήμα 18 παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση καταλύτη 5 mg/l, η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου μέχρι τα 300 mg/l φέρει τελικό ποσοστό απομάκρυνσης στα 180 λεπτά περίπου 40%. Για συγκέντρωση H₂O₂ ίση ή μεγαλύτερη των 400 mg/l, η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης αρχίζει να μειώνεται. Συγκεκριμένα για

συγκέντρωση H_2O_2 400 mg/l, η απομάκρυνση του TOC μειώνεται κατά 10% περίπου, ενώ όταν η συγκέντρωση του H_2O_2 φτάσει τα 1000 mg/l, η απομάκρυνση του TOC μειώνεται κατά 30% περίπου. Στην τελευταία περίπτωση, η παρεμποδιστική δράση του H_2O_2 είναι τόσο μεγάλη που το ποσοστό αποδόμησης είναι μηδαμινό. Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι για συγκέντρωση καταλύτη 5 mg/l, επαρκεί συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 100 mg/l.



Σχήμα 19. Επίδραση της συγκέντρωσης H_2O_2 στην αντίδραση photo-Fenton για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου. [Fe] = 50 mg/l, pH διαλύματος ~ 3, [TOC₀ = 5-7 ppm].

Από το σχήμα 19, παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση καταλύτη 50 mg/l και συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 1000 mg/l (λόγος [Fe]: $[H_2O_2]$ το 1:20), το ποσοστό απομάκρυνσης είναι γύρω στο 70%. Ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου παρατηρούνται και για συγκεντρώσεις H_2O_2 1500 και 2000 mg/l. Όταν η συγκέντρωση του H_2O_2 μειώνεται στα 500 mg/l, η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται κατά 30% περίπου, δίνοντας ποσοστό απομάκρυνσης γύρω στο 40%. Συμπεραίνουμε από τα παραπάνω ότι στην περίπτωση που η συγκέντρωση Fe είναι ίση με 50 mg/l, επαρκεί συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 1000 mg/l.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 18 και 19, είναι φανερή η διαφορά στη δυνατότητα αποδόμησης στη δεύτερη περίπτωση. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τις περιπτώσεις [Fe]: $[H_2O_2]$ = 5:200 mg/l και [Fe]: $[H_2O_2]$ = 50:1000 mg/l αντίστοιχα, στα 20, 40, 60, 120 και 180 λεπτά έχουμε ποσοστά απομάκρυνσης 9, 10,4, 19,7, 27,9 και 37,9% για την πρώτη περίπτωση, ενώ για τη δεύτερη περίπτωση τα ποσοστά είναι 28, 46,7, 58,9, 69,1 και 70,7%. Συνεπώς, στην δεύτερη περίπτωση, έχουμε μεγαλύτερο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης TOC κατά 33% περίπου. Επιπλέον για ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 28% στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται 120 min, ενώ στη δεύτερη μόλις 20 min. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι για συγκεντρώσεις [Fe]:

 $[H_2O_2]=50:1000 mg/l$ επιτυγχάνονται πολύ μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε μικρότερους χρόνους.

2.2. Επίδραση συγκέντρωσης Fe²⁺

Γενικά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Fe²⁺, τόσο πιο γρήγορα προχωράει η αντίδραση φωτοαποδόμησης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο σίδηρος παίζει το ρόλο του καταλύτη στην αντίδραση photo-Fenton. Συνεπώς όταν η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνεται, εξασφαλίζεται ότι υπάρχουν πάντα ιόντα δισθενούς σιδήρου για να αντιδράσουν με το H₂O₂ και να παράγουν HO[•]. Με αυτό τον τρόπο το H₂O₂ καταναλώνεται σε «χρήσιμες» αντιδράσεις και δε συμμετέχει σε αντιδράσεις που μειώνουν την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης photo-Fenton όπως [Zapata et al., 2009]:

$$2 \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{H}_2\operatorname{O} + \operatorname{O}_2 \tag{4}$$

$$HO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \tag{5}$$

$$HO_2 + HO \to H_2O + O_2 \tag{6}$$

Με γνώμονα τη διερεύνηση των παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ίδιες συνθήκες (pH~3, χρόνος πειράματος 180 λεπτά) για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe. Επιλέχθηκε συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 1000 mg/l και για συγκεντρώσεις Fe 5, 50 και 100 mg/l. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 20.



Σχήμα 20. Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη στην αντίδραση photo-Fenton. [H_2O_2] = 1000 mg/l. pH διαλύματος ~3, [TOC₀ = 5-7 ppm].

Στο σχήμα 20 παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 1000 mg/l, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη από 50 σε 100 mg/l, δίνει ποσοστά απομάκρυνσης 71% και 61% αντίστοιχα. Αντίθετα, παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση Fe ίση με 5 mg/l, απομάκρυνση είναι μόλις 10%. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η συγκέντρωση καταλύτη ίση με 50 mg/l είναι η βέλτιστη καθώς επίσης και ότι περαιτέρω αύξηση του καταλύτη δεν επιφέρει καμία βελτίωση στην ικανότητα οξείδωσης. Το μικρό ποσοστό απομάκρυνσης στην περίπτωση που ο σίδηρος είναι 5 mg/l φανερώνει ότι ο σίδηρος αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την αντίδραση photo – Fenton και το H_2O_2 καταναλώνεται σε άλλες όχι «χρήσιμες» αντιδράσεις, όπως περιγράφηκε και παραπάνω.

2.3. Κινητική αντίδρασης photo-Fenton

Διερευνήθηκε η κινητική δύο συστημάτων photo-Fenton, το πρώτο για συγκεντρώσεις [Fe]: $[H_2O_2] = 5:200 \text{ mg/l}$ και το δεύτερο για συγκεντρώσεις [Fe]: $[H_2O_2] = 50:1000 \text{ mg/l}$.

(α) Σύστημα [Fe]: [H₂O₂] = 5:200 mg/l

Στην περίπτωση που ο ρυθμός τη αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, θα δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{r} = -\mathbf{d}\mathbf{C}/\mathbf{d}\mathbf{t} = \mathbf{k}$$
[1]

[2]

όπου: k = σταθερά ρυθμού μηδενικής τάξης(mg/l min) C = συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (mg/l) t = χρόνος(min)

Με ολοκλήρωση η εξίσωση [1] γίνεται:

$$C_0 - C = k t$$

Η γραφική της παράσταση φαίνεται στο σχήμα 21:



Σχήμα 21. Κινητική μηδενικής τάξης για το σύστημα photo-Fenton [Fe]: $[H_2O_2] = 5:200 \text{ mg/l}.$

Στη συνέχεια δοκιμάστηκε η κινητική πρώτης τάξης. Συνεπώς ο ρυθμός της αντίδρασης (r) δίνεται από τη σχέση :

$$\mathbf{r} = -\mathbf{d}\mathbf{C}/\mathbf{d}\mathbf{t} = \mathbf{k}_1 \mathbf{C}$$
[3]

όπου:

 $k_1 =$ σταθερά ρυθμού πρώτης τάξης (min⁻¹) C = συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (mg/l) t = χρόνος (min)

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση [3] παίρνουμε :

 $\ln(C_0/C) = k_1 t$ [4]

Από την εξίσωση [4] σχεδιάζεται το διάγραμμα $\ln(C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου t (σχήμα 22).



Σχήμα 22. Κινητική πρώτης τάξης για το σύστημα photo-Fenton [Fe]: $[H_2O_2] = 5:200 \text{ mg/l}.$

Στην περίπτωση που ο ρυθμός είναι δεύτερης τάξης ως προς τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, δίνεται από την εξίσωση :

$$\mathbf{r} = -\mathbf{d}\mathbf{C}/\mathbf{d}\mathbf{t} = \mathbf{k}_2 \,\mathbf{C}^2 \tag{5}$$

όπου:

k₂ = σταθερά ρυθμού δεύτερης τάξης (l/mg min) C = συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (mg/l) t = χρόνος (min) Με ολοκλήρωση, η εξίσωση [5] γράφεται ως:

$$1/C_0 - 1/C = k_2 t$$
 [6]

Και η γραφική της παράσταση φαίνεται στο σχήμα 23:



Σχήμα 23. Κινητική δεύτερης τάξης για το σύστημα photo-Fenton [Fe]: $[H_2O_2] = 5:200 \text{ mg/l}.$

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5.

	Μηδενικής τάξης	Πρώτης τάξης	Δεύτερης τάξης
Εξίσωση της ευθείας	y = 0,0145x	y = 0,0028x	y = 0,0006x
Σταθερά ρυθμού k	0,0145 mg/l min	0,0028 min ⁻¹	0,0006 l/mg min
Συντελεστής	0,9116	0,9581	0,9828
συσχέτισης R ²			

Πίνακας 5. Αποτελέσματα κινητικών της αντίδρασης photo-Fenton για το σύστημα [Fe]: $[H_2O_2] = 5:200 \text{ mg/l.}$

Από τα σχήματα 21, 22 και 23 καθώς και από τα αποτελέσματα του πίνακα 5 παρατηρούμε ότι ο συντελεστής συσχέτισης για την κινητική δεύτερης τάξης είναι 0,9828 έναντι 0,9581 και 0,9116 για τις κινητικές πρώτης και μηδενικής τάξης αντίστοιχα καθώς και ότι η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων της κινητικής δεύτερης τάξης ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα (σχήμα 8). Συμπεραίνουμε ότι η κινητική δεύτερης τάξης ανταποκρίνεται καλύτερα στις αντιδράσεις οξείδωσης του δείγματός μας.

(β) Σύστημα [Fe]: [H₂O₂] = 50:1000 mg/l

Αντίστοιχοι υπολογισμοί έγιναν και στο δεύτερο σύστημα photo – Fenton και τα αποτελέσματα των τριών κινητικών συνοψίζονται στα σχήματα 24, 25 και 26.



Σχήμα 24. Κινητική αντίδρασης μηδενικής τάξης για το σύστημα [Fe] : $[H_2O_2] = 50 : 1000 \text{ mg/l}.$



Σχήμα 25. Κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης για το σύστημα [Fe] : $[H_2O_2] = 50 : 1000 \text{ mg/l}.$



Σχήμα 26. Κινητική αντίδρασης δεύτερης τάξης για το σύστημα [Fe] : $[H_2O_2] = 50 : 1000 \text{ mg/l}.$

Στο σχήμα 26 παρατηρούμε ότι τα δύο τελευταία σημεία είναι πρακτικά τα ίδια. Συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση οξείδωσης έχει τερματίσει και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έχει ολοκληρωθεί. Για την κατασκευή της εξίσωσης της ευθείας, δεν λαμβάνεται υπόψη το τελευταίο σημείο.

Στον πίνακα 6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των σχημάτων 24, 25 και 26.

	Μηδενικής τάξης	Πρώτης τάξης	Δεύτερης τάξης
Εξίσωση ευθείας	0,0382x	y = 0,0089x	y = 0,0028
Σταθερά ρυθμού k	0,0382 mg/l min	0,0089 min ⁻¹	0,0028 l/mg min
Συντελεστής συσχέτισης R^2	0,3589	0,6596	0,9767

Πίνακας 6. Αποτελέσματα κινητικών της αντίδρασης photo-Fenton για το σύστημα [Fe]: $[H_2O_2] = 50:1000 \text{ mg/l.}$

Στον πίνακα 6 καθώς και στα σχήματα 24, 25 και 26 παρατηρούμε ότι ο συντελεστής συσχέτισης στην κινητική δεύτερης τάξης είναι 0,9767 έναντι 0,6596 και 0,3589 για την κινητική πρώτης και μηδενικής τάξης αντίστοιχα. Συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση photo-Fenton και σε αυτή την περίπτωση προσεγγίζει την κινητική δεύτερης τάξης. Η εξίσωση της ευθείας σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τη σχέση y = 0,0028 και ο συντελεστής ρυθμού k ισούται με 0,0028 l/mg min.

Είναι γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης photo-Fenton φαίνεται να διαφέρει ανάλογα με το υπόστρωμα [Benitez et al., 2002; Zapata et al., 2009]. Τα μοντέλα που ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξης λαμβάνουν υπόψη τη συγκέντρωση των ριζών OH[•] όπως επίσης και τη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου. Αντιδράσεις μεταξύ του οργανικού φορτίου με τον τρισθενή σίδηρο ή η παρουσία ριζών HO₂[•] μειώνουν το ρυθμό της αποδόμησης. Γενικά, πολλές αντιδράσεις μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό της αντίδρασης Fenton. Η πολύπλοκη σύσταση του δείγματός μας (EfOM) συντελεί επίσης στον παραπάνω ισχυρισμό. Δεύτερης τάξη κινητική αναφέρεται ότι ακολουθεί η αντίδραση Fenton στην οξείδωση του παρασιτοκτόνου ATZ [Kassinos et al., 2008], όπως και στην οξείδωση φυτοφαρμάκων [Benitez et al., 2007].

Τέλος, να σημειωθεί ότι η κινητική της αντίδρασης Fenton στο σκοτάδι δεν προσεγγίζει καμία από τις κινητικές μηδενικής, πρώτης ή δεύτερης τάξης.

2.4. Επίδραση ακτινοβολίας

Με σκοπό να εκτιμηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας στο σύστημα photo-Fenton διεξήχθησαν δύο σειρές πειραμάτων (με 5mg/l και 50 mg/l Fe αντίστοιχα) με και χωρίς ακτινοβολία.



Στο σχήμα 27 παρουσιάζεται η επίδραση της ακτινοβολίας για τα δύο διαφορετικά συστήματα Fe – H_2O_2 .

Σχήμα 27. Επίδραση της ακτινοβολίας στο σύστημα Fe/ H_2O_2 , pH διαλύματος ~3. $mg/l, [H_2O_2] = 1000 mg/l, UV.$ $rac{1}{2}$: [Fe] = 50 mg/l, $[H_2O_2] = 1000 mg/l$, στο σκοτάδι. $mg/l, [H_2O_2] = 200 mg/l, UV.$ $rac{1}{2}$: [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 200 mg/l$, στο σκοτάδι. [TOC₀ = 5-7 ppm].
Και στα δύο συστήματα παρατηρούμε ότι η αντίδραση photo-Fenton σε σχέση με το Fenton στο σκοτάδι έχει σχεδόν διπλάσια ποσοστά απομάκρυνσης TOC για τους ίδιους χρόνους. Συγκεκριμένα για το σύστημα [Fe]: $[H_2O_2]$ = 5:200 mg/l , παρατηρούμε ότι η αντίδραση Fenton εξελίσσεται με πολύ πιο αργό ρυθμό και μόνο στα 90 λεπτά δίνει ποσοστό απομάκρυνσης TOC ίσο με 9,4%. Αντίθετα, η αντίδραση photo-Fenton, δίνει περίπου το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης (9%) από τα 20 μόλις λεπτά. Στα 120 λεπτά η αντίδραση Fenton έχει ολοκληρωθεί δίνοντας ένα ποσοστό απομάκρυνσης γύρω στο 15%. Αντίθετα, η αντίδραση photo-Fenton δείχνει μέχρι και στα 180 λεπτά να μην έχει ολοκληρωθεί πλήρως, δίνοντας ποσοστό απομάκρυνσης 37,9%.

Στο σύστημα [Fe]: [H₂O₂]= 50:1000 mg/l, παρατηρούμε επίσης ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης στην αντίδραση photo-Fenton είναι σχεδόν διπλάσια της αντίδρασης Fenton στο σκοτάδι. Συγκεκριμένα, για τα 20 πρώτα λεπτά τα ποσοστά απομάκρυνσης, για την αντίδραση Fenton στο σκοτάδι είναι 20,9%, ενώ για την αντίδραση photo-Fenton είναι 28%. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι η αντίδραση εξελίσσεται με παρόμοιο ρυθμό στο αρχικό της στάδιο. Από κει και ύστερα όμως, η αντίδραση Fenton στο σκοτάδι εξελίσσεται πολύ αργά. Στα 40 λεπτά έχει σχεδόν ολοκληρωθεί δίνοντας ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 29%. Αντίθετα στην αντίδραση photo-Fenton στα 40 λεπτά το ποσοστό είναι στα 46,7%. Η αντίδραση photo-Fenton στα 180 λεπτά η απομάκρυνση είναι 70,7% και 40,2% για το photo-Fenton και την αντίδραση Fenton στο σκοτάδι αντίστοιχα.

	[Fe]: [H ₂ O ₂]= 5:200 mg/l		[Fe]: [H ₂ O ₂]= 50:1000 mg/l	
Χρόνος (min)	photo	dark	photo	dark
0	0	0	0	0
20	9,1	-8,9	28	20,9
40	10,4	-7,7	46,7	28,5
60	19,7	2,1	58,9	31
90	25,4	9,4	64,4	33
120	27,9	15,3	69,1	36
180	37,9	17,7	70,7	40,2

Στον πίνακα 7 φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης για κάθε αντίδραση.

Πίνακας 7. Επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο για δύο συστήματα Fenton: (a) [Fe]: [H₂O₂]= 5:200 mg/l, (b) [Fe]: [H₂O₂]= 50:1000 mg/l

Οι αρνητικές τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης αποδίδονται σε σφάλμα μέτρησης του οργάνου, καθώς δεν μεσολαβεί οποιαδήποτε προσθήκη που θα ήταν ικανή να αυξήσει τον οργανικό άνθρακα του δείγματος.

Με βάση το σχήμα 27 και τα αποτελέσματα του πίνακα 7 συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση photo – Fenton είναι περισσότερο αποτελεσματική στην οξείδωση του

οργανικού φορτίου. Είναι γνωστό ότι στο σύστημα Fenton κυριαρχούν οι αντιδράσεις:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$$
(7)
(8)

$$Fe^{0} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^{+}$$
(8)
$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+}$$
(9)

Η αντίδραση (9) είναι πολύ πιο αργή από την αντίδραση (7), συνεπώς η αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου γίνεται με πολύ αργό ρυθμό.

Αντίθετα, με τη δράση της ακτινοβολίας ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται αμέσως σχηματίζοντας διάφορες ενώσεις όπως $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ και $Fe_2(OH)_2^{4+}$. Σε pH γύρω στο 3, επικρατεί η ένωση $Fe(OH)^{2+}$, όπου είναι και το πιο φωτοευαίσθητο είδος σχηματίζοντας αμέσως ρίζες HO^{\bullet} βάσει της αντίδρασης [Benitez et al. 2007]:

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
(10)

Η αντίδραση (10) φαίνεται να κυριαρχεί μετά από κάποιο αρχικό στάδιο που έχει εξελιχθεί η αντίδραση (7).

Επίσης, με την επίδραση της ακτινοβολίας φωτολύεται το H_2O_2 απευθείας και έτσι παράγονται κ άλλες ρίζες HO^{\bullet} σύμφωνα με την αντίδραση [Benitez et al., 2007]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO^{\bullet}$$
(11)

Συνεπώς στο σύστημα photo-Fenton υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους δημιουργούνται οι ρίζες HO[•]:

α) η αντίδραση Fenton (7)

β) η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου [αντίδραση (11)]

γ) η αντίδραση (10)

2.5. Βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης οργανικού φορτίου

Στις προηγούμενες παραγράφους περιγράφηκαν διάφοροι παράμετροι που επηρεάζουν την οξείδωση του οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 8.

Παράμετροι	Βέλτιστες τιμές
Συγκέντρωση Fe	50 mg/l
Συγκέντρωση H_2O_2	1000 mg/l
Χρόνος	180 min
pH	3
Ακτινοβολία UV-A	Ναι

Πίνακας 8. Βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης του οργανικού φορτίου (απομάκρυνση οργανικού φορτίου 70%).

Από τον πίνακα 8 συμπεραίνουμε ότι για απομάκρυνση οργανικού φορτίου ίση με 70%, ο βέλτιστος λόγος [Fe]: $[H_2O_2]$ είναι 50:1000 mg/l , ο απαιτούμενος χρόνος είναι 180 λεπτά και επιβάλλεται η χρήση ακτινοβολίας.



$V. \ \Sigma YM\Pi E PA \Sigma MATA - \Pi POTA \Sigma E I \Sigma$

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού φορτίου αποδεικνύεται αναποτελεσματική, δίνοντας μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 20%. Οι βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης αφορούν συγκέντρωση καταλύτη ίση με 0,5 g/l και χρόνο εφαρμογής της φωτοκατάλυσης ίσο με 30 λεπτά.

Για τα συστήματα photo–Fenton, η διεργασία αποδεικνύεται αρκετά αποτελεσματική. Για το σύστημα [Fe]: [H₂O₂]= 5:200 mg/l, η απομάκρυνση δεν ξεπερνά το 40%. Η βέλτιστη απομάκρυνση οργανικού φορτίου στο photo – Fenton είναι 70% και αφορά λόγο συγκεντρώσεων [Fe]: [H₂O₂] = 50:1000 mg/l για 180 λεπτά.

Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 , διαπιστώνεται ότι για συγκέντρωση σιδήρου 5 mg/l και για εύρος συγκεντρώσεων H_2O_2 από 100 έως 300 mg/l, δεν επηρεάζεται η αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Σε συγκέντρωση H_2O_2 400 mg/l οριακά μειώνεται η απόδοση κατά 10%, ενώ για συγκέντρωση 1000 mg/l, γίνεται σαφής η παρεμποδιστική δράση του H_2O_2 , μειώνοντας το ποσοστό απομάκρυνσης κατά 30%. Για συγκέντρωση σιδήρου 50 mg/l, διαπιστώνεται ότι το εύρος συγκεντρώσεων H_2O_2 από 1000 έως 2000 mg/l, επιφέρει ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 70% περίπου. Ωστόσο, για συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 500 mg/l, η απόδοση της διεργασίας μειώνεται στο 40%.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του σιδήρου, δεν φαίνεται να μεταβάλλει την απόδοση της διεργασίας για εύρος συγκεντρώσεων από 50 - 100 mg/l για σταθερή συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 1000 mg/l.

Η μελέτη της κινητικής δείχνει ότι η αντίδραση photo – Fenton ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης. Ο ρυθμός της αντίδρασης για το σύστημα photo – Fenton με λόγο [Fe]: $[H_2O_2]$ = 50:1000 mg/l είναι πιο μεγάλος σε σχέση με το σύστημα photo – Fenton με λόγο [Fe]: $[H_2O_2]$ = 5:200 mg/l με αντίστοιχους συντελεστές ρυθμού k ίσους με 0,0028 και 0,0006 l/mg* min αντίστοιχα.

Η επίδραση της ακτινοβολίας αποδεικνύεται πολύ σημαντική καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα διπλασιάζονται σε σχέση με την αντίδραση στο σκοτάδι. Συγκεκριμένα, για το σύστημα Fenton με λόγο [Fe]: $[H_2O_2]$ = 5:200 mg/l η απομάκρυνση είναι 37,9% στο photo – Fenton, ενώ μόλις 17,7% για την αντίδραση στο σκοτάδι. Αντίστοιχα για το σύστημα [Fe]: $[H_2O_2]$ = 50:1000 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 70,7 και 40,2 %.

Η κινητική της αντίδρασης Fenton στο σκοτάδι δεν προσεγγίζει καμία από τις κινητικές μηδενικής, πρώτης ή δεύτερης τάξης. Διαπιστώθηκε ότι για το σύστημα Fenton με λόγο [Fe]: $[H_2O_2]$ = 5:200 mg/l σε σχέση με το αντίστοιχο photo-Fenton, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος. Για απομάκρυνση οργανικού άνθρακα ίση με 9%, στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται 20 λεπτά, ενώ στη δεύτερη 90 λεπτά. Για το σύστημα [Fe]: $[H_2O_2]$ = 50:1000 mg/l, ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης φαίνεται να

είναι περίπου ο ίδιος, δίνοντας μέχρι τα 20 πρώτα λεπτά, ποσοστό απομάκρυνσης 20% για την αντίδραση στο σκοτάδι και 28% για την αντίδραση photo – Fenton. Λαμβάνοντας υπόψη και το συντελεστή μεταβλητότητας του αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα που κυμαίνεται από 0 έως 10% (0% < CV < 10%), οι αποδόσεις θεωρούνται πρακτικά οι ίδιες. Ωστόσο, καθώς προχωράει η αντίδραση ο ρυθμός αλλάζει για τις δύο περιπτώσεις. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα ίσο με 40%, στην αντίδραση photo – Fenton απαιτούνται 40 λεπτά, ενώ για την αντίδραση στο σκοτάδι απαιτούνται 180 λεπτά.

Η πειραματική διαδικασία καθώς και ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι απλός και εύχρηστος. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μεγάλη συγκέντρωση οξειδωτικού που απαιτείται.

Στην κατεύθυνση βελτιστοποίησης της μεθόδου, προτείνεται η εύρεση διαφορετικού αντιδραστηρίου (αντί του Na₂SO₃) για την εξουδετέρωση του H₂O₂, έτσι ώστε να μη χρειάζεται η επανοξίνιση του δείγματος. Επίσης, η μελέτη της επίδρασης του pH στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας, με στόχο την απεξάρτηση της διεργασίας από το pH θα αποτελούσε νέο αντικείμενο έρευνας. Ακόμη, θα μπορούσε να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας και σε ηλιακό αντιδραστήρα, καθώς η χρήση της ηλιακή ακτινοβολίας αποτελεί μια οικονομική και οικολογική λύση.

Τέλος, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η εύρεση και κατηγοριοποίηση των ενώσεων που απαρτίζουν το εναπομείναν οργανικό φορτίο (EfOM), με στόχο την πληρέστερη κατανόηση των αντιδράσεων των οργανικών ενώσεων – ρύπων και αντιμετώπισή τους.



VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., "Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advances oxidation processes", Journal of Hazardous Materials B89, 51 – 65, (2002)

Benitez F. J., Real F. J., Acero J. L., Garcia C., Llanos E. M., "Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo – Fenton processes", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82: 65 – 73 (2007)

Ciesla P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z., "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment", journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004) 17 - 33

Gogate P.R. Pandit A.B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", Advances in Environmental Research 8, 501- 551, (2004)

Gaya U. I., Abdullah A. H. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review 9, 1 - 12, (2008)

Han F., Kambala V. S.R., Srinivasan m., Rajarathnam D., Naidu R., "Tailored titanium dioxide photocatalysis for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, Applied Catalysis A: General 359, 25 -40 (2009)

Herrmann J.-M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to removal of various types of aqueous pollutants", Catalysis Today 53, 115

Ho D.P., Vignerwaran S., Ngo H.H., "Photocatalysis – membrane hybrid system for organic removal from biologically treated sewage effluent", Separation and Purification Technology 68, 145 – 152 (2009)

Kassinos D., Constantinou M., Varnava N., Papadopoulos A., Vlachos S., Mantzavinos D., "Oxidation of Pesticides in Water by Fenton and photo – Fenton reactions", Advanced Oxidation Technology 11, N_0 2, 246 – 253, (2008)

Klamerth N., Miranda N., Malato S., Aguera A., Fernandez-Alba A.R., Maldonado M.I., Coronado J.M., "Degradation of emerging contaminants at low concentration in MWTPs effluents with mild solar photo – Fenton and TiO_2 ", Catalysis Today 144, 124 – 130, (2009)

Kositsi M., Poulios I., Malato S., Caceres J., Campos A., "Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater", Water Research 38, 1147 – 1154, (2004)

Malato S. Blanco J., Vidal A., Alarcon D., Maldonado M., Caceres J., Gernjak W., "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, Solar Energy 75, 329 – 336, (2003)

Malato S., Blanco J., Alarcon D.C., Maldonado M.I., Fernandez-Ibanez P., Gernjak W., "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors", Catalysis Today 122, 137 – 149 (2007)

Malato S., Fernandez-Ibanez P., Malodonado M.I., Blanco J., Gernjak W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147, 1-59, (2009)

Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernandez P., Blanco J., Malato S., "Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO_2 and Fenton plus photo – Fenton in a solar pilot plant", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185, 354 – 363 (2007)

Nam S.-N., Amy G., "Differentiation of wastewater effluent organic matter from natural organic matter using multiple analytical techniques", Water Science and Technology 57, 1009 – 1015, (2008)

Parsons S.A., "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", IWA Publishing, 2004

Pariente M.I., Martinez F., Melero J.A., Botas J.A., Velegraki T., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., "Heterogeneous photo – Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by – products and coupling with biological treatment", Applied Catalysis B: Environmental 85, 24 - 32 (2008)

Pernet-Coudrier B., Clouzot L., Varrault G., Tussesu-Vuillemin M.-H., Verger A., Mouchel J.-M., "Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity", Chemosphere 73, 593 – 599, (2008)

Shon H.K., Vigneswaran S., Snyder S.A., "Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects and Treatment, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 36, 327 – 374, (2006)

Shon H.K., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kim J.-M., Kandasamy J., "Effect of flocculation as a pretreatment to photocatalysis in the removal of organic matter from wastewater", Separation and Purification Technology 56, 388 – 391, (2007)

Shon H.K., Phuntsho S., Vigneswaran S., "Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment", Desalination 225, 235 – 248, (2008)

Trovó A.G., Melo S.A.S., Nogueira R.F.P., "Photodegradation of the pharmaticeuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo – Fenton process – Application to sewage treatment plant effluent", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 198 215 – 220, (2007)

Zapata A., Velegraki T., Sanchez-Perez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., Malato S., "Solar photo – Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability, Applied Catalysis B: Environmental 88, 448 – 454 (2009)

Ευγενίδου Ε., «Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα», Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005

Μαντζαβίνος Δ., «Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων: παρουσιάσεις», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008

Ξυνίδης Ν., «Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση του αντιβιοτικού ερυθρομυκίνη σε υδατικά διαλύματα», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009

Πούλιος Ι., (a), Έρευνα, προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, http://web.auth.gr/aop/research.html

Πούλιος Ι., (b), «Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση H₂O₂/UV-B, αντιδράσεις Fenton παρουσία φωτός», Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πούλιος Ι., (c), «Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Τσίμας Μ., «Ταυτόχρονη επεξεργασία As(II) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007

ПАРАРТНМА

Ετερογενής φωτοκατάλυση

Χρόνος (min)	TOC (ppm)	Removal TOC %
Αρχικό	5,004	0
0(με καταλύτη)	5,034	-0,60
30	4,111	17,86
60	3,943	21,2
120	3,974	20,58
180	5,647	12,85

Πίνακας 1. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 11/06/09. [TiO₂] = 0,5 g/l.

Χρόνος (min)	TOC (ppm)	Removal TOC %
Αρχικό	8,045	0
0(με καταλύτη)	7,502	6,75
15	7,722	4,01
30	6,98	13,24
45	7,78	3,3
60	8,108	0
90	7.823	2.76

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 24/07/09. [TiO₂] = 1 g/l.

Χρόνος (min)	TOC (ppm)	Removal TOC %
Αρχικό	7,925	0
0(με καταλύτη)	7,408	6,52
30	7,207	9,06
45	6,648	16,11
60	6,665	15,9
90	6,68	15,71

Πίνακας 3. Αποτελέσματα πειράματος στο σκοτάδι 24/07/09. [TiO₂] = 1 g/l.

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC (ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό	19004	8,706	6,5687	0
θ(με καταλύτη)	17232	7,818	5,8599	10,8
15	18048	8,227	6,1863	5,82
30	18247	8,326	6,2659	4,61
45	19023	8,715	6,5763	-0,12
60	17055	7,729	5,7891	11,87
90	16939	7,671	5,7427	12,57

Πίνακας 4. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 28/07/09. [TiO₂] = 0,5 g/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329.

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC (ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό	17649	8,027	6,0267	0
0(με καταλύτη)	15789	7,094	5,2827	12,35
15	16386	7,394	5,5215	8,38
30	16114	7,257	5,4127	10,19
45	17125	7,764	5,8171	3,48
60	16738	7,57	5,6623	6,05
90	16851	7,627	5,7075	5,3

Πίνακας 5. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 29/07/09. $[TiO_2] = 1$ g/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area - 1,0329.

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC (ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό	17159	7,781	5,8307	0
θ(με καταλύτη)	15400	6,899	5,1271	12,06
0,5(με H ₂ O ₂)	15750	7,075	5,2671	9,67
15	17349	7,877	5,9067	-1,3
30	17181	7,792	5,8395	-0,15
45	16465	7,433	5,5531	4,76
60	18117	8,261	6,2139	-6,57
90	16328	7,365	5,4983	5,7

Πίνακας 6. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 30/07/09. [TiO₂] = 0,5 g/l, [H₂O₂] = 100 mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC (ppm) εξίσωση	Removal TOC %
0	17159	7,781	5,8307	0
0 (με καταλύτη)	16314	7,357	5,4927	5,8
0,5(με H ₂ O ₂)	17386	7,895	5,9215	-1,56
15	18065	8,235	6,1931	-6,22
30	17624	8,014	6,0167	-3,19
45	17493	7,948	5,9643	-2,29
60	16900	7,651	5,7271	1,78
90	16859	7,631	5,7107	2,06

Πίνακας 7. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 30/07/09. [TiO₂] = 0,5 g/l, [H₂O₂] = 200 mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC (ppm) εξίσωση	Removal TOC %
0	18774	8,59	6,4767	0
0(με καταλύτη)	16106	7,254	5,4095	16,48
0,5(με H ₂ O ₂)	18520	8,463	6,3751	1,57
30	17542	7,973	5,9839	7,61
45	17789	8,097	6,0827	6,08
60	16051	7,226	5,3875	16,82
90	17729	8,067	6,0587	6,9

Πίνακας 8. Αποτελέσματα πειράματος ετερογ.φωτοκατάλυσης 30/07/09. [TiO₂] = 1 g/l, [H₂O₂] = 200 mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329

Photo – Fenton

Χρόνος (min)	TOC (Area)	TOC (ppm) οργάνου	TOC(ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	16200	7,3	5,4471	0
0(μετά το Fe και H ₂ O ₂)	16378	7,300	5,5183	
20	15776	7,088	5,2775	3,11
40	15032	6,715	4,9799	8,58
60	14593	6,495	4,8043	11,8
90	11986	5,188	3,7615	30,94

Πίνακας 9. Αποτελέσματα photo – Fenton 03/08/09. [Fe] = 5 mg/l, [H₂O₂] = 100 mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329. Αρχικό pH = 8,46, pH₀ = 2,74.

Χρόνος (min)	pН	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	TOC(ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	2,8	17370	7,887	5,9151	0
0(μετά το Fe και H ₂ O ₂)	2,9	17479	7,942	5,9587	
20		16327	7,364	5,4979	7,05
45	2,89	13135	5,764	4,2211	28,64
75		11751	5,4	3,6675	37,1
100	2,38	9792	4,089	2,8839	51,25
130	2,37	12137	5,264	3,8219	35,39
155		7394	3,477	1,9247	67,46
180	2,36	9997	5,148	2,9659	49,86
210	2,41	11303	4,846	3,4883	41,03

Πίνακας 10. Αποτελέσματα photo – Fenton 04/08/09. [Fe] = 5 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329. Αρχικό pH = 8,2, pH₀ = 2,8.

Χρόνος (min)	pН	TOC (Area)	TOC (ppm) οργάνου	TOC(ppm) εξίσωση	Removal TOC %
Αρχικό(μετά	2,96	16393	7,397	5,5243	0
την οξίνιση)					
0(μετά το Fe		16060	7,23	5,3911	
ка1 H ₂ O ₂)					
	3,16	20708	9,56	7,2503	-31,24
60	3,15	14032	6,214	4,5799	17,1
90	3,13	12133	5,262	3,8203	30,85
	3,11	17577	7,99	5,9979	-8,57
150	3,14	10679	4,533	3,2387	41,37
180	3,13	9060	3,722	2,5911	53,1
210	3,15	8082	3,232	2,1999	60,18
	3,08	14548	6,472	4,7863	13,36
270	3,12	7700	3,04	2,0471	62,94

2703,1277003,042,0471Πίνακας 11. Αποτελέσματα photo – Fenton 05/08/09. [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 200$ mg/l. Εξίσωση: C(ppm) = 0,0004*Area – 1,0329. Αρχικό pH = 8,17, pH_0 = 2,96.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	3,09	24951	6,183	0
0(μετά το Fe	3,11	24273	6,003	
ка1 H ₂ O ₂)				
20	3,17	27013	6,732	-8,88
40	3,15	26731	6,657	-7,67
60	3,16	24466	6,054	2,09
90	3,16	22777	5,605	9,35
120	3,14	21385	5,235	15,33
180	3,14	20837	5,089	17,69

Πίνακας 12. Αποτελέσματα dark Fenton 30/10/09. [Fe] = 5 mg/l, [H₂O₂] = 200 mg/l. Αρχικό pH = 7,78, pH₀ = 3,09.

Χρόνος (min)	рН	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %	ln (C ₀ /C)	1/C - 1/Co	Co - C
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	3,11	24816	6,147	0	0	0	0
0(μετά το Fe και H ₂ O ₂)	3,06	24971	6,189				
20	3,14	22721	5,59	9,06	0,095	0,016	0,557
40	3,09	22400	5,505	10,44	0,11	0,019	0,642
60	3,08	20263	4,936	19,7	0,219	0,04	1,211
90	3,1	18952	4,587	25,38	0,293	0,055	1,56
120	3,14	18375	4,434	27,87	0,327	0,063	1,713
180	3,12	16064	3,819	37,87	0,476	0,099	2,328

Πίνακας 13. Αποτελέσματα photo - Fenton 04/11/09. [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 200$ mg/l. Αρχικό pH = 7,72.

Χρόνος (min)	pН	ТОС	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	3,1	22282	5,473	0
0(μετά το Fe και H ₂ O ₂)	2,96	25615	6,36	
20	2,98	25791	6,407	-17,07
40	2,99	24736	6,126	-11,93
60	2,93	23271	5,736	-4,81
90	2,93	23130	5,699	-4,13
120	2,93	21882	5,367	1,94
180	2,93	20118	4,898	10,51

Πίνακας 14. Αποτελέσματα photo - Fenton 06/11/09. [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 300$ mg/l. Αρχικό pH = 7,72.

Χρόνος (min)	pН	тос	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,86	18316	4,418	0
την οζινιση)				
0(μετά το Fe	2,79	16519	3,94	
και H ₂ O ₂)				
20	2,8	17918	4,313	2,38
40	2,85	16306	3,884	12,09
60	2,85	15407	3,645	17,5
90	2,86	13251	3,071	30,49
120	2,85	13420	3,116	29,47
180	2.85	12175	2.785	36.96

Πίνακας 15. Αποτελέσματα photo - Fenton 10/11/09. [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 300$ mg/l. Αρχικό pH = 7,82.

Χρόνος (min)	pН	тос	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,98	26751	6,662	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe	2,83	25974	6,455	
ка1 H ₂ O ₂)				
20	2,82	23339	5,755	13,61
40	2,82	24079	5,951	10,67
60	2,85	22496	5,53	16,99
90	2,83	22074	5,418	18,67
120	2,82	22955	5,652	15,16
180	2.7	19565	4.75	28.7

Πίνακας 16. Αποτελέσματα photo - Fenton 11/11/09. [Fe] = 5 mg/l, $[H_2O_2] = 400$ mg/l. Αρχικό pH = 8,03.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %	$\ln (C_0/C)$	1/C -	Co - C
		(Area)				1/Co	
Αρχικό(μετά	3,04	10475	7,059	0	0	0	0
την οξίνιση)							
0(μετά το Fe)	2,63	13057	8,876				
	2,50	10214	6,875				
0(μετάτοH ₂ O ₂)							
20	2,46	7666	5,082	28,01	0,329	0,055	1,977
40	1,85	5796	3,766	46,65	0,628	0,124	3,293
60	2,25	4571	2,903	58,88	0,889	0,202	4,156
90	2,19	4021	2,516	64,36	1,032	0,255	4,543
120	2,37	3550	2,184	69,06	1,173	0,316	4,875
180	1,94	3388	2,071	70,66	1,226	0,341	4,988

Πίνακας 17. Αποτελέσματα photo - Fenton 14/01/10. [Fe] = 50 mg/l, [H₂O₂] = 1000 mg/l. Αρχικό pH = 8,03.

Χρόνος (min)	pН	тос	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %	ln(Co/C)	1/C -	Co - C
		(Area)				1/Co	
Αρχικό(μετά	2,98	11468	7,758	0	0	0	0
την οξίνιση)							
0(μετά το Fe)	2,72	11137	7,525				
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,39	11295	7,636				
20	2,25	9245	6,139	20,87	0,234	0,034	1,619
40	2,59	8329	5,549	28,47	0,335	0,049	2,209
60	2,17	8053	5,354	30,99	0,371	0,056	2,404
90	2,13	7829	5,197	33,01	0,401	0,061	2,561
120	2,11	7488	4,957	36,1	0,448	0,071	2,801
180	2,14	7038	4,64	40,19	0,514	0,085	3,118

Πίνακας 18. Αποτελέσματα dark Fenton 15/01/10. [Fe] = 50 mg/l, $[H_2O_2] = 1000$ mg/l. Αρχικό pH = 8,12.

Χρόνος (min)	pН	тос	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,99	11257	7,609	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,70	11401	7,710	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,02	11651	7,887	
20	2,17	10679	6,674	12,29
40	2,66	8224	5,474	28,06
90	2,42	5544	3,588	52,84
120	2,41	5058	3,246	57,34
180	2,75	4604	2,927	61,53

Πίνακας 19. Αποτελέσματα photo - Fenton 27/01/10. [Fe] = 50 mg/l, [H₂O₂] = 1500 mg/l. Αρχικό pH = 8,34.

Χρόνος (min)	pН	тос	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	3,04	14623	9,978	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,68	16328	11,17	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,51	17182	11,78	
20	1,83	13595	9,255	7,25
40	2,2	10441	7,035	29,5
60	2,47	7952	5,283	47,05
90	2,32	7072	4,663	53,27
120	2,13	5206	3,351	66,42
180	2,35	4249	2,676	73,18

Πίνακας 20. Αποτελέσματα photo - Fenton 28/01/10. [Fe] = 50 mg/l, [H₂O₂] = 2000 mg/l. Αρχικό pH = 8,52.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	3,02	9437	6,328	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,95	9536	6,329	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,49	10752	7,254	
20	2,67	10459	7,048	-11,38
40	2,33	9921	6,669	-5,37
60	2,42	9073	6,072	4,05
90	2,30	9883	6,642	-4,96
120	2,37	10328	6,956	-9,92
180	2,47	8541	5,698	9,96

Πίνακας 21. Αποτελέσματα photo - Fenton 02/02/10. [Fe] = 5 mg/l, [H₂O₂] = 1000 mg/l. Αρχικό pH = 8,49.

Χρόνος (min)	pН	ТОС	TOC (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,93	10944	7,389	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,51	11085	7,488	
0(μετάτοH ₂ O ₂)		11187	7,560	
20	2,1	9611	6,451	12,69
40	2,12	7192	4,748	35,74
60	2,15	5751	3,734	49,47
90	2,67	4978	3,19	56,83
120	2,2	4985	3,194	56,77
180	2,33	4530	2,874	61,1

Πίνακας 22. Αποτελέσματα photo - Fenton 03/02/10. [Fe] = 100 mg/l, $[H_2O_2] = 1000$ mg/l. Αρχικό pH = 8,27.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	3	13722	9,344	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,72	12056	8,171	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2	12875	8,748	
20	2,08	10333	6,959	25,52
40	2,24	7032	4,635	50,4
60	2,67	3085	1,857	80,13
90	2,54	2332	1,328	85,79
120	2,29	2891	1,721	81,58
180	2,41	1340	0,629	93,27

Πίνακας 23. Αποτελέσματα photo - Fenton 09/02/10. [Fe] = 50 mg/l, $[H_2O_2] = 2000$ mg/l. Αρχικό pH = 8,32.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,84	8210	5,5	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,62	7254	4,791	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,62	8022	5,332	
20	2,13	6971	4,592	16,51
40	2,41	3898	2,429	55,84
60	2,69	3322	2,024	63,2
90	2,15	3206	1,943	64,67
120	2,25	2499	1,444	73,75
180	2,42	2197	1,233	77,58

Πίνακας 24. Αποτελέσματα photo - Fenton 17/02/10. [Fe] = 50 mg/l, [H₂O₂] = 1500 mg/l. Αρχικό pH = 8,21.

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟϹ (ppm) οργάνου	Removal TOC %
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	22275	5,471	0
0(μετά το Fe)	19794	4,811	12,06
0(μετάτοH ₂ O ₂)	18613	4,497	17,8
20	15302	3,621	33,81
40	11945	2,724	50,21
60	10848	2,432	55,55
90	9162	1,984	63,71
120	7052	1,422	74,01
180	6141	1,18	78,43

Πίνακας 25. Αποτελέσματα photo - Fenton 01/03/10. [Fe] = 50 mg/l, $[H_2O_2] = 2000$ mg/l.

Χρόνος (min)	pН	тос	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
		(Area)		
Αρχικό(μετά	2,89	20324	4,953	0
την οξίνιση)				
0(μετά το Fe)	2,91	19479	4,728	
0(μετάτοH ₂ O ₂)	2,16	20346	4,958	
20	2,18	17964	4,325	12,68
60	2,17	15962	3,792	23,44
90	2,16	14416	3,381	31,74
120	2,16	14919	3,515	29,03
180	2,1	12781	2,946	40,52

Πίνακας 26. Αποτελέσματα photo - Fenton 04/03/10. [Fe] = 5 mg/l, [H₂O₂] = 100 mg/l. Αρχικό pH = 8,07.

Χρόνος (min)	TOC (Area)	ΤΟС (ppm) οργάνου	Removal TOC %
Αρχικό(μετά την οξίνιση)	20596	5,025	0
20	17152	4,109	18,23
40	13768	3,209	36,14
60	12384	2,848	43,32
90	12000	2,738	45,51
120	12925	2,984	40,62
180	12570	2,89	42,49

Πίνακας 27. Αποτελέσματα photo - Fenton 11/03/10. [Fe] = 50 mg/l, [H₂O₂] = 500 mg/l.