



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ**  
**ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗΣ ΟΡΜΟΝΗΣ ΕΕ2 ΣΤΟ ΝΕΡΟ**

*Εκπόνηση:*

*Δραγανίγος Βασίλειος*

*Επίβλεψη:*

*Μαντζαβίνος Διονύσιος*

*Χανιά ,*

*Μάρτιος 2009*

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

# **ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗΣ ΟΡΜΟΝΗΣ ΕΕ2 ΣΤΟ ΝΕΡΟ**

*Εκπόνηση:*

*Δραγανίγος Βασίλειος*

*Επίβλεψη:*

*Μαντζαβίνος Διονύσιος*

*Επιτροπή:*

*Διαμαντόπουλος Ευάγγελος*

*Βενιέρη Δανάη*

## πίνακας περιεχομένων

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ                                                                   | iv |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ                                                                   | v  |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ                                                            | 1  |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ετερογενής Φωτοκατάλυση                                        | 2  |
| 1.1 Εισαγωγή στις Εξελεγμένες Διεργασίες Οξείδωσης                         | 2  |
| 1.1.1 Γενικά                                                               | 2  |
| 1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης | 5  |
| 1.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση                                   | 6  |
| 1.3 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο                                            | 7  |
| 1.4 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης                  | 8  |
| 1.5 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – $\text{TiO}_2$                                 | 12 |
| 1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης              | 14 |
| 1.6.1 Συγκέντρωση καταλύτη                                                 | 14 |
| 1.6.2 Οξυγόνο                                                              | 15 |
| 1.6.3 pH                                                                   | 15 |
| 1.6.4 Θερμοκρασία                                                          | 15 |
| 1.6.5 Μήκος κύματος ακτινοβολίας                                           | 16 |
| 1.6.6 Τύπος αντιδραστήρα                                                   | 16 |
| 1.6.7 Αρχική συγκέντρωση υποστρώματος                                      | 16 |
| 1.6.8 Ένταση ακτινοβολίας                                                  | 17 |
| 1.6.9 Παρουσία ιόντων                                                      | 17 |
| 1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης                      | 18 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Συνθετική ορμόνη EE2                                           | 20 |
| 2.1 Ενδοκρινικό σύστημα – Οιστρογόνα                                       | 20 |
| 2.1.1 Ενδοκρινικό σύστημα                                                  | 20 |

|                                             |                                                                                                                                 |           |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.2                                       | Οιστρογόνα                                                                                                                      | 20        |
| 2.2                                         | Εισαγωγή στα EDCs – Endocrine Disrupting Chemicals                                                                              | 21        |
| 2.2.1                                       | Διασπαστές της ενδοκρινικής δράσης – EDCs                                                                                       | 22        |
| 2.2.2                                       | Η θεωρία των ενδοκρινικών διασπαστών                                                                                            | 23        |
| 2.2.3                                       | Τύποι ενδοκρινικών διασπαστών                                                                                                   | 24        |
| 2.3                                         | 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2                                                                                                    | 25        |
| 2.4                                         | Διάσπαση της Αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 με Εξελιγμένες Διεργασίες Οξειδωσης                                                      | 27        |
| <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>                    |                                                                                                                                 | <b>28</b> |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματικές Διαδικασίες</b> |                                                                                                                                 | <b>29</b> |
| 3.1                                         | Χημικές ενώσεις – Αντιδραστήρια                                                                                                 | 29        |
| 3.2                                         | Εργαστηριακός εξοπλισμός                                                                                                        | 30        |
| 3.3                                         | Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας                                                                                          | 33        |
| 3.4                                         | Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας                                                                     | 34        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συζήτηση Αποτελεσμάτων</b>   |                                                                                                                                 | <b>36</b> |
| 4.1                                         | Επίδραση διαφορετικών καταλυτών $\text{TiO}_2$ στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) / $\text{TiO}_2$ | 36        |
| 4.2                                         | Επαναληπτικά πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) με χρήση καταλύτη Degussa P25                        | 40        |
| 4.3                                         | Αποτελέσματα χημικής κινητικής                                                                                                  | 43        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα</b>             |                                                                                                                                 | <b>45</b> |
| 5.1                                         | Συμπεράσματα                                                                                                                    | 45        |
| 5.2                                         | Περαιτέρω μελέτες                                                                                                               | 46        |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>                         |                                                                                                                                 | <b>48</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>                            |                                                                                                                                 | <b>50</b> |

## πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Διονύσιο Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτό τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή του Τμήματος Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και προς την Λέκτορα Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Η βοήθεια του Δρ. Χημικού Νίκου Ξεκουκουλωτάκη ήταν πολύ σημαντική καθ'όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και οι συμβουλές του ήταν πάρα πολύ χρήσιμες. Για τον λόγο αυτό θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα. Ανάλογη ήταν και η συνεισφορά του Υ.Δ. Ζαχαρία Φροντιστή κατά την διάρκεια των πειραμάτων στο εργαστήριο.

Τέλος θα ήθελα να αναφερθώ στους ξεχωριστούς φίλους που έκανα κατά την διάρκεια των σπουδών μου στα Χανιά και να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια. Σας ευχαριστώ.

## περίληψη

Η παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματεύεται την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της 17α – αιθινυλοιστραδιόλης (EE2 σε συντομογραφία), η οποία περιέχεται σε υδατικό διάλυμα. Η EE2 είναι συνθετική ορμόνη και χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια. Σκοπός της διατριβής ήταν η διάσπαση της EE2 η οποία είναι πολύ πιθανό να προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2, ο ημιαγωγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Για να προσδιορίσουμε την μεταβολή στη συγκέντρωση της EE2 με το χρόνο, έγιναν μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν ορισμένες μετρήσεις σε υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης (HPLC).

Σε ένα αρχικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δώδεκα εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), ούτως ώστε να καταλήξουμε στον καταλληλότερο καταλύτη ως προς την διάσπαση της EE2. Ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης ήταν ο Degussa P25, με τον οποίο πραγματοποιήθηκε μια σειρά επαναληπτικών πειραμάτων προκειμένου να εξεταστεί η σωστή επαναληψιμότητα των μετρήσεων των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης.

---

## **θεωρητικό μέρος**

---

- **Ετερογενής Φωτοκατάλυση**
- **Συνθετική Ορμόνη EE2**

# κεφάλαιο 1

## ετερογενής φωτοκατάλυση

Στο πρώτο κεφάλαιο αυτής της διπλωματικής διατριβής γίνεται αναφορά στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Στη συνέχεια επεξηγείται ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης καθώς και οι παράγοντες που επηρεάζουν την συγκεκριμένη διεργασία. Τέλος παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης.

### 1.1 Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

#### 1.1.1 Γενικά

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο ευτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία, όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα [1].

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων, διότι σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως

αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν αποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές χρωστικές ουσίες, απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας νερού και στα υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες και οργανικούς μικρορύπους (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, φαρμακευτικές ενώσεις κ.τ.λ.) [2].

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρημένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός ( $O_3$ ,  $O_3/UV-B$ ,  $O_3/H_2O_2$ ),  $H_2O_2/UV-B$ , η ετερογενής φωτοκατάλυση ( $TiO_2/UV-A$ ), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, κατά κύριο λόγο ριζών υδροξυλίου ( $OH^\bullet$ ) οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων [3].

Η ραγδαία ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές και καθαρές, οικονομικά αποτελεσματικές και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση.

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ( $O_2^{\bullet-}$ ), το υπεροξείδιο υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) και οι ρίζες υδροξυλίου ( $OH^\bullet$ ), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις

πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species - ROS) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτονου – βακτηριοκτονου δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτονου δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία ROS όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο [4].

Σημαντικότερο από τα δραστικά ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}^\bullet$ ), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 1.1), και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 1.1 Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών

| Οξειδωτικό                            | (V)         | Οξειδωτικό     | (V)  |
|---------------------------------------|-------------|----------------|------|
| $\text{F}_2$                          | 3,03        | $\text{MnO}_4$ | 1,68 |
| <b><math>\text{OH}^\bullet</math></b> | <b>2,80</b> | $\text{ClO}_2$ | 1,57 |
| $\text{O}$                            | 2,42        | $\text{HClO}$  | 1,49 |
| $\text{O}_3$                          | 2,07        | $\text{Cl}_2$  | 1,36 |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                | 1,78        | $\text{Br}_2$  | 1,09 |

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας  $\text{H}^+$  και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανοιγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά

συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών [5].

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constants) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 1.2 Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης ( $k$ :  $\text{d}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων

| Ενώσεις                               | $\text{O}^3$     | $\text{OH}^\bullet$ |
|---------------------------------------|------------------|---------------------|
| Χλωριωμένα αλκύνια                    | $10^{-1} - 10^3$ | $10^9 - 10^{11}$    |
| Φαινόλες                              | $10^3$           | $10^9 - 10^{10}$    |
| Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο | $10 - 10^2$      | $10^8 - 10^{10}$    |
| Αρωματικές                            | $1 - 10^2$       | $10^8 - 10^{10}$    |
| Κετόνες                               | 1                | $10^9 - 10^{10}$    |
| Αλκοόλες                              | $10^{-2} - 1$    | $10^8 - 10^9$       |
| Αλκένια                               | $10^{-2}$        | $10^6 - 10^9$       |

### 1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των  $\text{OH}^\bullet$  είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων 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 AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων 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.
- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι:

- Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας [5].

## **1.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση**

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη, «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται.

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως  $\text{OH}^\bullet$ ) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως) ο οποίος ενεργοποιείται από ακτινοβολία υπεριώδη (UVA) ή ορατή. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει τη φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την

επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκω  $\Phi$  κύματος, από μό ως του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης [1].

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη [5].

Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση [6].

### **1.3 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο**

Γενικά ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο 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).

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός τους, η διαφορετικότητά τους αυτή αντικατοπτρίζεται στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοτέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής φύσης και λιγότερο ποιοτικής. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιοτητές τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγικών υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος ( $e^-/h^+$ ) καθώς επίσης την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα [9].

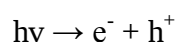
#### **1.4 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης**

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων, όπως αναφέρεται και παραπάνω, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

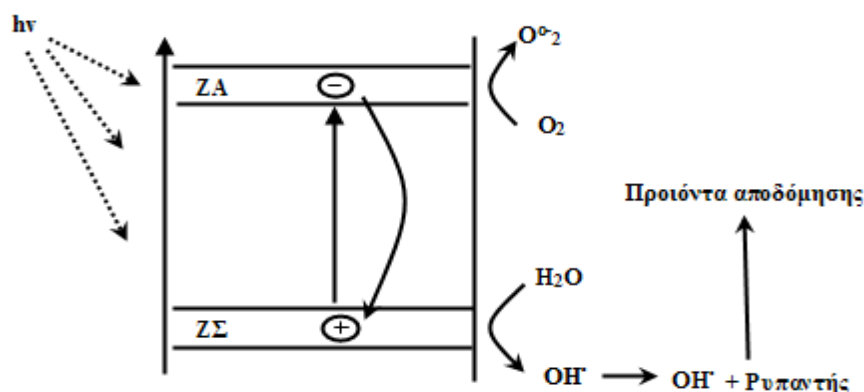
Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγωγικό υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγωγικών υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια  $e^-$ , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ΖΣ) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη

αγωγιμότητας (ΖΑ). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος  $E_g$ .

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ( $h\nu > E_g$ ) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $h\nu \geq E_g$ ) και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 1.1). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes,  $h^+$ ) στην επιφάνεια του καταλύτη:



Εικόνα 1.1 : Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση  $h^+/e^-$ ).



Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια με μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές κατευθύνσεις και να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη [7].

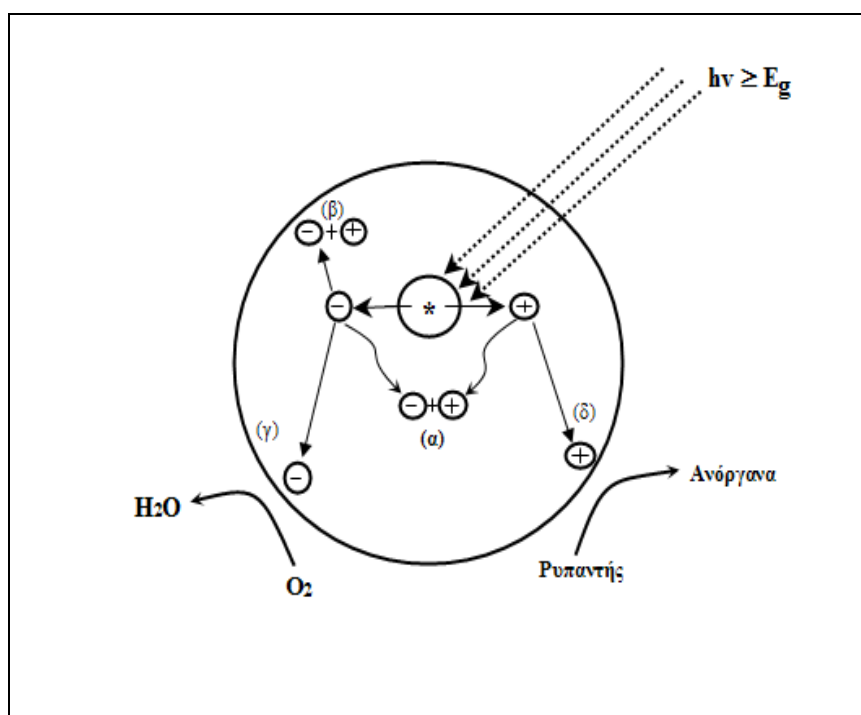
Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο μέρος του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών - ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα

ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης του φωτοκαταλύτη [10].

Η ενεργειακή διαφορά  $E_g$  καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένος  $\psi$ , είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη [11].

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγωγό φωτοκαταληγμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται στην *Εικόνα 1.2* [7].

*Εικόνα 1.2 Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο*



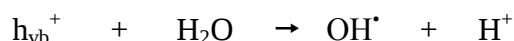
- (α) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.
- (β) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στην επιφάνεια.
- (γ) Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.
- (δ) Οξείδωση του ρύπου ή ενός οξειδωμένου ενδιάμεσο υ από τις αυτοδημιουργημένες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας προφανώς στην ελαχιστοποίησή του.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής [8]:

Ακτινοβόληση καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



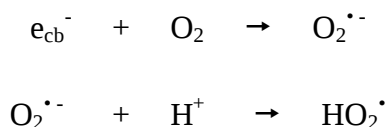
Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής ( $h^+$ ) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων υδροξυλίου  $\text{OH}^-$  με τις οπές σε αλκαλικό περιβάλλον:



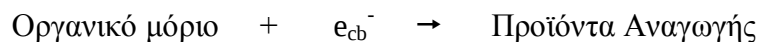
Οξείδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:



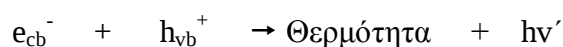
Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας ( $e^-$ ) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το  $\text{O}_2$ , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί ως δέκτης  $e^-$ :



Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων:



Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών :



Ετερογενής  $TiO_2$  φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες  $TiO_2$ :



Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου,  $TiO_2$  και ακτινοβολήση του διαλύματος η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



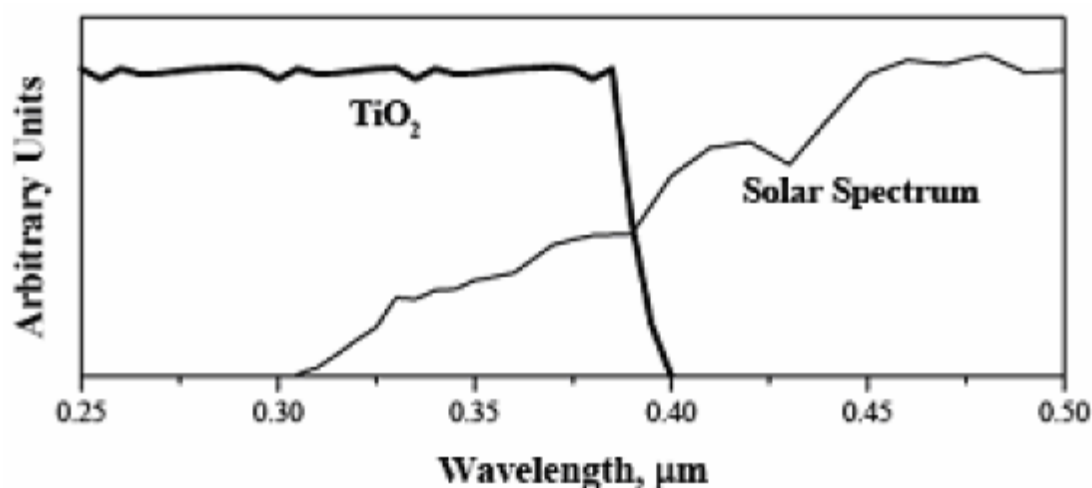
## 1.5 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – $TiO_2$

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες, που επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και τον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$  [9].

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για την εξυγίανση υδάτων πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό

που τις προσεγγίζει περισσότερο είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, το διοξείδιο του τιτανίου (Titanium Dioxide –  $\text{TiO}_2$ ). Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος  $<388\text{nm}$ ). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6% - Διάγραμμα 1.1) [7].

Διάγραμμα 1.1 Φάσμα απορρόφησης του  $\text{TiO}_2$  και φάσμα εκπομπής του ήλιου [4]



Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν επίσης ότι το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό [5].

Παρολ' αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρόοδο της διαδικασίας. Βέβαια ο καταλύτης αυτής της μορφής μπορεί να ακινητοποιηθεί σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη. Σαν συνέπεια όμως αυτού η επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται [12].

## 1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

Παρακάτω ακολουθεί μια εκτενής αναφορά στην επίδραση που έχει η μεταβολή μιας σειράς παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης:

### 1.6.1 Συγκέντρωση καταλύτη

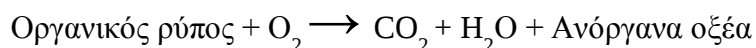
Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες που μελετούν την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Αν και τα αποτελέσματα ποικίλουν, σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερος σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβολία γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) [13].

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες [14].

### 1.6.2 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 παρακάτω αντίδραση:



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία  $\text{O}_2$ .

Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης 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 [13].

### 1.6.3 pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε  $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{pzc}}$  η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH [16].

### 1.6.4 Θερμοκρασία

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80°C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής [11].

### **1.6.5 Μήκος κύματος της ακτινοβολίας**

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της [14].

### **1.6.6 Τύπος του αντιδραστήρα**

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση 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 ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια [14].

### **1.6.7 Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος**

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού  $\text{OH}^\bullet$  στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των  $\text{OH}^\bullet$  με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών  $\text{OH}^\bullet$ . Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες  $\text{OH}^\bullet$  παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη [15].

### 1.6.8 Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ( $0\text{--}20\text{ mW/cm}^2$ ), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου  $25\text{ mW/cm}^2$ ), 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 [14].

### 1.6.9 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, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Εν γένει μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HC}_3^-$  (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και  $\text{Cl}^-$  (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα.

Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα [14].

## 1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- **Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση:** Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.
- **Η καταστροφή οργανικών μορίων:** Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
- **Χαμηλό κόστος:** Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους [1].
- Το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
- Το  $\text{O}_2$  που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του  $\text{TiO}_2$  σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου [8].

Τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης κυρίως στην εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα εξής:

- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία [14].

Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσχευθούν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως οι ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός [6].

## κεφάλαιο 2

### συνθετική ορμόνη EE2

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μια αναφορά στο ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού και στη δράση των οιστρογόνων. Στη συνέχεια επεξηγείται ο όρος EDCs (Endocrine Disrupting Compounds) καθώς και ο μηχανισμός με τον οποίο προσβάλλουν τους οργανισμούς και παρουσιάζονται διάφοροι τύποι ενδοκρινικών διαταρακτών. Τέλος γίνεται αναφορά στην τεχνητή ορμόνη αιθινυλοιστραδιόλη – EE2, η οποία αποτέλεσε τον ρύπο προς οξείδωση κατά την διάρκεια των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης.

#### 2.1 Ενδοκρινικό σύστημα – Οιστρογόνα

##### 2.1.1 Ενδοκρινικό σύστημα

Το ενδοκρινικό σύστημα είναι ένα σύστημα αποτελούμενο από μικρά όργανα που επιτρέπουν την απελευθέρωση σημαντικών εξωκυτταρικών μορίων, που είναι ευρέως γνωστά με το όνομα ορμόνες. Στο ενδοκρινικό σύστημα υπάρχουν και υποδοχείς που εντοπίζουν τις ορμόνες και αντιδρούν με αυτές. Οι ορμόνες «ταξιδεύουν» σε όλο το σώμα και αντιδρούν σαν χημικοί αγγελιοφόροι. Έχουν την δυνατότητα να συνδέονται με κύτταρα που περιλαμβάνουν υποδοχείς στην επιφάνειά τους, με τους οποίους ταιριάζουν. Η ορμόνη δεσμεύεται στον υποδοχέα όπως ένα κλειδί ταιριάζει με μια κλειδαριά.

Το ενδοκρινικό σύστημα είναι χρήσιμο στο να συντονίζει τον μεταβολισμό, την ανάπτυξη, την εφηβεία και την λειτουργία των ιστών και επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της διάθεσης.

##### 2.1.2 Οιστρογόνα

Τα οιστρογόνα είναι μια ομάδα στεροειδών και θεωρούνται οι κύριες γυναικίες ορμόνες. Βρίσκονται σε αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης

οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Όπως όλες οι στεροειδείς ορμόνες, έτσι και τα οιστρογόνα γρήγορα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μέσα στο κύτταρο αλληλεπιδρούν με τους οιστρογόνους υποδοχείς.

Οι τύποι των οιστρογόνων που υπάρχουν είναι τα στεροειδή και τα μη-στεροειδή:

#### Στεροειδή

Τα τρία κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες είναι η οιστρόνη (E1), η οιστραδιόλη (E2) και η οιστριόλη (E3). Η οιστραδιόλη είναι η επικρατούσα μορφή οιστρογόνου στις μη εγκυμονούσες γυναίκες, η οιστρόνη παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης και η οιστριόλη είναι το κύριο οιστρογόνο κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης.

#### Μη-Στεροειδή

Ένα εύρος συνθετικών και φυσικών ουσιών που έχουν ανιχνευθεί ότι παρουσιάζουν οιστρογονική δραστηριότητα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Συνθετικές ουσίες αυτού του είδους είναι γνωστές ως ξενοοιστρογόνα.
- Φυτικά προϊόντα με οιστρογονική δραστηριότητα ονομάζονται φυτοοιστρογόνα.
- Προϊόντα που προέρχονται από μύκητες και είναι γνωστά ως μυκοοιστρογόνα.

Ανεπιθύμητα οιστρογόνα προερχόμενα από θηλαστικά δεν είναι απαραίτητα στεροειδή.

## **2.2 Εισαγωγή στα EDCs – Endocrine Disrupting Compounds**

Πρόσφατα, διάφοροι τύποι χημικών στο περιβάλλον έχουν εντοπιστεί να προσβάλλουν την υγεία των ανθρώπων και των θηλαστικών (πουλιά και ψάρια) [17]. Για παράδειγμα, η αφύσικη σεξουαλική ανάπτυξη των ζώων [18] και η μείωση του

μέσου όρου του αριθμού των ανθρωπίνων σπερματοζωαρίων [19] έχουν ευρέως αναφερθεί.

Ποιοι είναι όμως αυτοί οι τύποι χημικών που αναφέρονται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs); Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί ένα αυξημένο ενδιαφέρον στην απελευθέρωση των EDCs στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτοί οι οιστρογόνοι ρύποι περιέχουν φυσικά οιστρογόνα, συνθετικά οιστρογόνα που είναι μαζικά παράγωγα της ανάπτυξης του αντισυλληπτικού χαπιού και της θεραπείας αντικατάστασης ορμονών και άλλες ενώσεις όπως μικροβιοκτόνα, PCBs, διοξίνες, απορρυπαντικά και εστέρες του φθαλικού οξέος, που έχει ανακαλυφθεί ότι «μιμούνται» τα οιστρογόνα.

Υψηλά ποσοστά αυτών των ενδοκρινικών διαταρακτών έχουν βρεθεί σε νερά ποταμών, λιμνών αλλά και στη θάλασσα και αποδείχθηκε ότι επηρεάζουν αρνητικά την υγεία των θηλαστικών (πουλιά-ψάρια) και του ανθρώπου. Ο κύριος τρόπος διάθεσής τους στο περιβάλλον γίνεται με την απόθεση των επεξεργασμένων λυμάτων σε φυσικούς αποδέκτες, χωρίς όμως να έχουν διασπαστεί τα EDCs. Οι συνέπειες που έχουν παρατηρηθεί στα θηλαστικά περιλαμβάνουν ερμαφρόδιτα ψάρια, ανωμαλίες στην αναπαραγωγή των ερπετών, ερμαφρόδιτες πολικές αρκούδες και μείωση στη γονιμότητα των πουλιών, των ψαριών και των θηλαστικών. Οι συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία περιλαμβάνουν ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό [20].

Παρατηρώντας κανείς τις επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η δράση των EDCs στα θηλαστικά αλλά και στους ανθρώπινους οργανισμούς, η πρώτη σκέψη που του έρχεται στο μυαλό είναι ότι πρέπει να διασπαστούν αυτοί οι χημικοί ρύποι πριν απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Ας δούμε αρχικά ορισμένα στοιχεία για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και για τους διάφορους τύπους που τους αποτελούν.

### 2.2.1 Διαταράκτες της ενδοκρινικής δράσης - EDCs

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (μερικές φορές αναφέρονται και ως ορμονικά ενεργοί παράγοντες) είναι εξωγενείς ουσίες οι οποίες δρουν όπως οι ορμόνες στο ενδοκρινικό σύστημα και διαταράσσουν την φυσιολογική λειτουργία των ενδογενών ορμονών. Μελέτες έχουν παρατηρήσει ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προκαλούν βιολογικές

επιδράσεις στα θηλαστικά, πράγμα που αυξάνει τις ανυσηχίες ότι η έκθεση σε συγκεντρώσεις χαμηλού επιπέδου μπορεί να προκαλέσει παρόμοια φαινόμενα και στους ανθρώπους.

Αν και οι ερευνητές είχαν μελετήσει τα ενδοκρινικά φαινόμενα των χημικών ουσιών στο παρελθόν, ο όρος ενδοκρινικός διαταράκτης επινοήθηκε το 1991 σε ένα συνέδριο στο Racine, Wisconsin - USA. Ο όρος παρουσιάστηκε στην επιστημονική βιβλιογραφία το 1993 και στο άρθρο\* εκφραζόταν η άποψη ότι οι περιβαλλοντικές χημικές ενώσεις διαταράσσουν την ανάπτυξη του ενδοκρινικού συστήματος και αυτά τα φαινόμενα έκθεσης, κατά την διάρκεια της ανάπτυξης ενός οργανισμού, είναι μόνιμα.

*\* Το άρθρο με το οποίο πρωτοπαρουσιάστηκε ο όρος EDC: Colborn T. (October 1993) "Development effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and human".*

Οι ενώσεις ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) περιλαμβάνουν μια ποικιλία χημικών τάξεων, περιλαμβάνοντας ορμόνες, μικροβιοκτόνα, ενώσεις που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών και στα καταναλωτικά προϊόντα και άλλα βιομηχανικά παραπροϊόντα και ρυπαντές. Μερικές ενώσεις είναι διαβρωτικές και ευρέως διασκορπισμένες στο περιβάλλον και άλλες χαρακτηρίζονται ως «επίμονοι οργανικοί ρύποι» (POPs) και μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις κατά μήκος των εθνικών ορίων και έχουν ανακαλυφθεί ουσιαστικά σε όλες τις περιοχές του κόσμου. Άλλες διασπώνται γρήγορα στο περιβάλλον ή στο ανθρώπινο σώμα ή είναι πιθανόν να παραμένουν μόνο για μικρές χρονικές στιγμές. Οι επιπτώσεις στην υγεία που αποδίδονται στα EDCs περιλαμβάνουν μια σειρά αναπαραγωγικών προβλημάτων που είναι τα εξής: μειωμένη γονιμότητα, ανωμαλίες στην λειτουργία των αρσενικών και γυναικείων αναπαραγωγικών οργάνων και ασύμμετρη αναλογία αρσενικών/θηλυκών χαρακτηριστικών φύλου, απώλεια εμβρύων, εμμηνορροϊκά προβλήματα, αλλαγές στα επίπεδα ορμονών, πρόωμη εφηβεία, προβλήματα στον εγκέφαλο και στην συμπεριφορά και εμφάνιση διαφόρων καρκίνων [25].

### 2.2.2 Η θεωρία των ενδοκρινικών διαταρακτών

Η θεωρία των ενδοκρινικών διαταρακτών επιβεβαιώνει ότι η έκθεση σ' αυτά τα χημικά, αν και σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, τα οποία αλληλεπιδρούν με τους

ορμονικούς υποδοχείς μπορούν να παρέμβουν στην αναπαραγωγή, την ανάπτυξη και σε άλλες ενδιάμεσες ορμονικές λειτουργίες. Οι ενδογενείς ορμόνες υπάρχουν στο ανθρώπινο σώμα σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις και η έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξωγενών και ορμονικά ενεργών ουσιών μπορεί να παρεμποδίσει την σωστή λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος του σώματος του ανθρώπου. Για το λόγο αυτό, ένας ενδοκρινικός διαταράκτης έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις σε πολύ χαμηλότερες δόσεις από μια τοξική ουσία που δρα μέσα από ένα διαφορετικό μηχανισμό.

### 2.2.3 Τύποι ενδοκρινικών διαταρακτών

Όλοι οι άνθρωποι εκθέτονται σε χημικά με οιστρογονική δραστηριότητα στην καθημερινή τους ζωή επειδή τα EDCs μπορούν να βρεθούν σε χαμηλές δόσεις κυριολεκτικά σε χιλιάδες προϊόντα. Κοινές ουσίες που έχουν ανιχνευτεί σε ανθρώπους περιλαμβάνουν: DDT – Dichloro-phenyl-trichloroethane, Polychlorinated biphenyls (PCBs), Βισφαινόλη Α, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) και διάφορους εστέρες του φθαλικού οξέος.

Σ' αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι στην επιστημονική κοινότητα υπάρχει μια μικρή διαφωνία όσον αφορά στη δυνατότητα αυτών των χημικών ουσιών να προκαλούν αρνητικές συνέπειες στο ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπου. Διάφοροι επιστήμονες πιστεύουν πως υπάρχουν μικρές ενδείξεις ότι ο βαθμός έκθεσης στους ανθρώπους είναι δυνατόν να προκαλέσει ανυσηχία, ενώ αρκετοί άλλοι θεωρούν πως οι ενδείξεις, ότι αυτά τα χημικά επηρεάζουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία, είναι αρκετές.

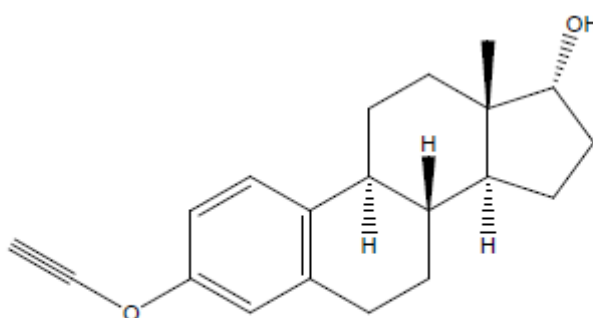
#### Άλλοι ύποπτοι ενδοκρινικοί διαταράκτες

Μερικά παραδείγματα θεωρούμενων EDCs είναι vinclozolin, zearalenone, 17-α αιθινυλοιστραδιόλη - EE2, διοξίνες, PCBs, PAHs, φουράνια, φαινόλες και διάφορα μικροβιοκτόνα (τα πιο χαρακτηριστικά είναι organochlorine, εντομοκτόνα όπως το endosulfan, DDT και παράγωγά τους). Ουσίες με οιστρογονική δραστηριότητα περιλαμβάνουν τα ξενωοιστρογόνα και τα φυτοοιστρογόνα [25].

### 2.3 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – ΕΕ2

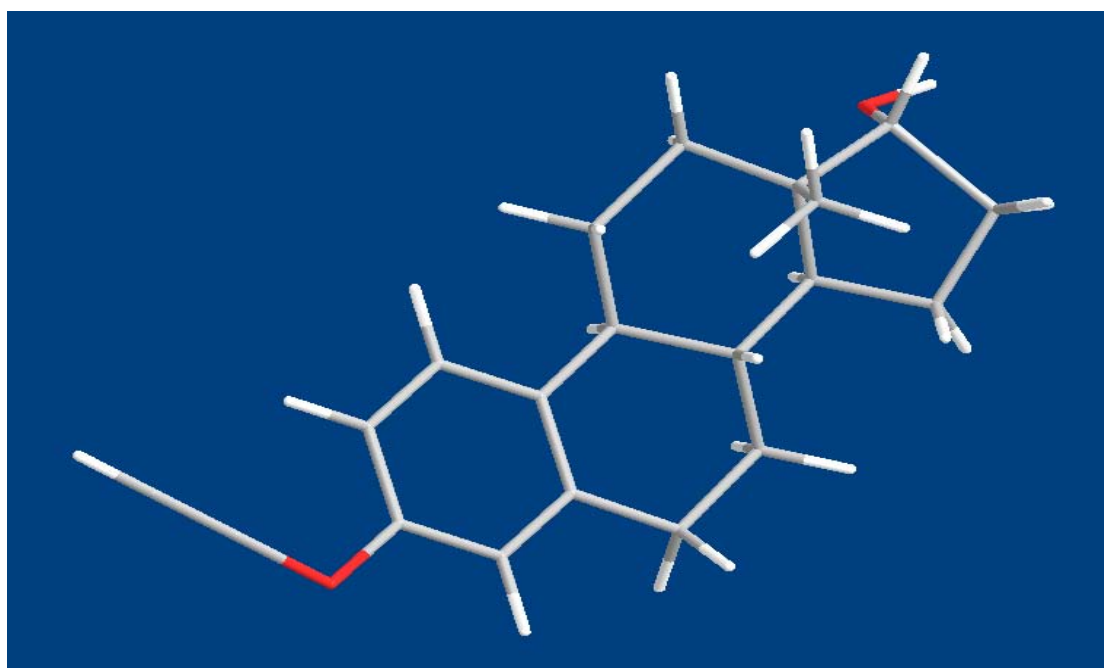
Η αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια στόματος καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις νέες συνταγές παρασκευής του αντισυλληπτικού χαπιού. Η 17α-αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα από τα πιο κοινά φάρμακα και η δομή της φαίνεται στις εικόνες 2.1 και 2.2 παρακάτω:

Εικόνα 2.1 Δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – ΕΕ2



Ο χημικός της τύπος είναι : C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>

Εικόνα 2.2 Τρισδιάστατη δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – ΕΕ2



Το πρώτο ενεργό συνθετικό στρεοειδές οιστρογόνο, η αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), παρασκευάστηκε το 1938 από τον Hans Herloff Inhoffen και τον Walter Hohlweg στο Βερολίνο. Η EE2 εγκρίθηκε από την FDA στις ΗΠΑ στις 25 Ιουνίου 1943 και προωθήθηκε στην αγορά από την φαρμακευτική εταιρία Schering – Plough με το όνομα Estinyl. Η FDA ανακάλεσε την έγκριση αποτελεσματικότητας του Estinyl στις 4 Ιουνίου 2004 ύστερα από αίτημα της Schering – Plough Corporation, που είχε διακόψει την παραγωγή και πώληση του φαρμάκου.

Αν και η οιστραδιόλη απορροφείται αμέσως όταν λαμβάνεται στοματικά, το ίδιο γρήγορα αδρανοποιείται από το συκώτι. Η προσθήκη μιας αιθινυλο-ομάδας στο στεροειδές, αποδείχθηκε ότι εξασφαλίζει ένα οιστρογόνο το οποίο είναι πολύ πιο ανθεκτικό στο να διασπάται και προετοίμασε το δρόμο για την ανάπτυξη των αντισυλληπτικών χαπιών.

Η EE2 απορροφείται στο λεπτό έντερο και φτάνει σε όριο αιχμής 2 ώρες μετά. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε εκτεταμένο μεταβολισμό στο συκώτι. Η αιθινυλοιστραδιόλη και τα προϊόντα μεταβολισμού της εκκρίνονται μαζί με την χολή. Λόγω του φαινομένου της εντεροηπατικής κυκλοφορίας, παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή αρκετές ώρες μετά. Μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην συνολική διαδικασία απορρόφησης η οποία μπορεί να τροποποιηθεί από φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά) που επηρεάζουν την εντεροηπατική κυκλοφορία ή τα ένζυμα του συκωτιού. Σ' αυτή την κυκλοφορία η EE2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η EE2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξενοοιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι.

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι παρ' όλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η EE2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L), μπορεί να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από τις ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, τη μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και

την αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό που προκαλεί όταν δρα ως EDC, υπάρχουν και οι παρακάτω επιπτώσεις που ενδέχεται να προκληθούν. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν πόνους στην ουροδόχο κύστη, κόκκινο ή θολό χρώμα στα ούρα, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα, μείωση της ποσότητας των ούρων, δύσκολη και οδυνηρή ούρηση, ξήρανση του λαιμού, πόνο στα αυτιά, υπερβολικά αέρια στο στομάχι ή στο έντερο, αίσθημα φόβου, θυμού ή λύπης, συχνή ανάγκη για ούρηση, γενικό αίσθημα αδιαθεσίας και τέλος πονοκέφαλο πολύ δυνατό και παρατεταμένο [25].

## **2.4 Διάσπαση της Αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 με Εξελεγχμένες Διεργασίες Οξειδωσης**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αιθινυλοιστραδιόλη – EE2 που είναι τεχνητή ορμόνη θεωρείται ενδοκρινικός διαταράκτης (EDC). Είναι γνωστό από μελέτες ότι τα EDCs δεν αφαιρούνται τελείως χρησιμοποιώντας συμβατικές διεργασίες, όπως η ενεργός λάσπη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για παράδειγμα αξίζει να αναφερθεί πως κατά μέσο όρο ένα 24% από την αρχική συγκέντρωση της οιστραδιόλης (E2) που υπάρχει στα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα βιολογικού καθαρισμού, παραμένει μετά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και απελευθερώνεται στο περιβάλλον [21]. Προκειμένου να αποφύγουμε την αύξηση των συγκεντρώσεων των EDCs που απελευθερώνονται στο περιβάλλον όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, εναλλακτικές μέθοδοι απομάκρυνσης των EDCs από τα νερά είναι επείγοντως απαραίτητες.

Οι μέθοδοι οι οποίες έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την διάσπαση ορισμένων τύπων ενδοκρινικών διαταρακτών είναι η φωτοκατάλυση με χρήση  $\text{TiO}_2$ , η φωτόλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση και ο οζονισμός. Στα περισσότερα επιστημονικά άρθρα, οι κύριοι ενδοκρινικοί διαταράκτες που χρησιμοποιούνται προκειμένου να μελετηθεί η διάσπασή τους με χρήση των παραπάνω διεργασιών, είναι οι εξής: οιστραδιόλη (E2), οιστριόλη (E3), αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), βισφαινόλη Α και 2,4-διχλωροφαινόλη.

---

# πειραματικό μέρος

---

- Πειραματικές Διαδικασίες
- Συζήτηση Αποτελεσμάτων
- Συμπεράσματα

## κεφάλαιο 3

### πειραματικές διαδικασίες

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που εφαρμόστηκαν κατά την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής διατριβής. Πιο αναλυτικά, αρχικά παρατίθεται κατάλογος με τον εργαστηριακό εξοπλισμό και όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, και στη συνέχεια ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.

#### 3.1 Χημικές ενώσεις – Αντιδραστήρια

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε καταλύτης  $\text{TiO}_2$  σε συγκέντρωση 500 mg/L. Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1

Πίνακας 3.1: Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους

| Καταλύτης         | Τύπος                 | Μέγεθος μορίου<br>(nm) | Επιφάνεια<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------------|
| Aldrich           | Ανατάση               | 25                     | 200-220                          |
| Degussa P 25      | 75:25 Ανατάση:Ρουτίλη | 20                     | 50                               |
| Hombikat UV 100   | Ανατάση               | 5                      | >250                             |
| Kronos 7000       | Ανατάση               | 15                     | >225                             |
| Kronos 7001       | Ανατάση               | 15                     | >225                             |
| Kronos 7100       | Ανατάση               | 15                     | >80                              |
| Kronos 7101       | Ανατάση               | 15                     | >125                             |
| Millennium PC 50  | Ανατάση               | 20-30                  | 54                               |
| Millennium PC 100 | Ανατάση               | 15-25                  | 80-100                           |
| Millennium PC 105 | Ανατάση               | 20                     | 80-100                           |
| Millennium PC 500 | Ανατάση               | 5-10                   | 287                              |
| Tronox AK1        | Ανατάση               | 20                     | 90                               |

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ τα υδατικά διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα, παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (18 MΩ) από το σύστημα καθαρισμού EASYpureRF της εταιρίας Barnstead / Thermolyne. Επίσης όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη ξεπλένονταν αρκετές φορές με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό, πριν από την χρήση τους.

### 3.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

- **Αντιδραστήρας**

Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου. Ουσιαστικά ο αντιδραστήρας είναι ένα ποτήρι ζέσεως των 1000 mL. Ο αντιδραστήρας κατά την διάρκεια των πειραμάτων τοποθετούνταν πάνω σε μια πλάκα που δημιουργεί μαγνητικό πεδίο, έτσι ώστε να πραγματοποιείται πλήρης ανάδευση καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος. Για την ανάδευση απαραίτητη ήταν και η χρήση μικρού μαγνήτη. Η παραπάνω διάταξη, που φαίνεται στην *εικόνα 3.1*, ήταν ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας που εκπέμφθηκε από την πηγή φωτός. Αξίζει να σημειωθεί ότι ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο από 9 λάμπες ορατού φωτός και 1 λάμπα Black light. Στόχος μας, με την χρήση αυτών των λαμπών, ήταν να προσομοιώσουμε ηλιακή ακτινοβολία προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα πειράματα της φωτοκατάλυσης.

*Εικόνα 3.1 – Αντιδραστήρας*



- **Ζύγιση**

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g. Ο ζυγός φαίνεται στην *εικόνα 3.2*.

*Εικόνα 3.2 – Ζυγός*



- **Φυγοκέντριση**

Στο τέλος των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης, έπρεπε να απομακρυνθεί ο καταλύτης για να μην προκύψουν εσφαλμένα αποτελέσματα στις μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Για το λόγο αυτό γινόταν φυγοκέντριση των δειγμάτων, που λαμβάνονταν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για 10 λεπτά και με ταχύτητα 13200 rpm. Για την φυγοκέντριση χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf. Η φυγόκεντρος φαίνεται στις *εικόνες 3.3* και *3.4*.

Εικόνα 3.3 – Φυγόκεντρος



Εικόνα 3.4 – Φυγόκεντρος



- **Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα – TOC**

Για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC Shimadzu 5050A, της εταιρίας Shimadzu. Ο αναλυτής του TOC φαίνεται στην εικόνα 3.5.

*Εικόνα 3.5 – TOC*



### 3.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά δημιουργούνται διάλυμα 500 mL με συγκέντρωση αιθινυλοιστραδιόλης [EE2] = 1 mg/L. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται μαγνητικά καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος. Στη συνέχεια λαμβανόταν το αρχικό δείγμα πριν από την προσθήκη του καταλύτη. Ακολουθούσε η ζύγιση 250 mg καταλύτη  $\text{TiO}_2$  σε μορφή σκόνης και η προσθήκη τους στο διάλυμα. Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 3 0 λεπτά, χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι, προκειμένου να εξασφαλιστεί

πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών αιθινυλοιστραδιόλης στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν στο ίδιο σημείο της μαγνητικής πλάκας σε όλα τα πειράματα. Αυτό γινόταν για να δέχεται συνεχώς ο αντιδραστήρας την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας και να μην παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις μεταξύ των πειραμάτων.

Μετά την πάροδο 3 0 λεπτών άρχιζε η ακτινοβολήση του διαλύματος και ουσιαστικά ξεκινούσε η διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτή ήταν η χρονική στιγμή  $t = 0$  για το πείραμα. Σε κάθε πείραμα και για τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα των 6 mL περίπου. Τα δείγματα αυτά φυγοκεντρίζονταν έτσι ώστε τα αιωρούμενα σωματίδια του καταλύτη να κατακρατηθούν στον πυθμένα των φιαλιδίων.

Έπειτα από την φυγοκέντριση ακολουθούσε η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, προκειμένου να προσδιοριστεί η μεταβολή στην συγκέντρωση της αιθινυλοιστραδιόλης (EE2). Από τον αρχικό όγκο των δειγμάτων (6 mL) περίσσευαν πάντα 1-2 mL, τα οποία ήταν αρκετά για να τα μετρήσουμε σε υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης (HPLC), έτσι ώστε να έχουμε μια πλήρη εικόνα για την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης σε συνδυασμό με τον καταλύτη κάθε φορά.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως το πείραμα της φωτοκατάλυσης διαρκούσε συνήθως 240 λεπτά.

### 3.4 Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

- Σε όλα μας τα πειράματα είχαμε ανάδευση του δείγματος με μαγνήτη. Η συνεχής ανάδευση ήταν απαραίτητη για την ομοιογενοποίηση του διαλύματος.
- Η θερμοκρασία στην οποία γίνονται τα πειράματα ήταν σταθερή στους 25°C, δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση  $\pm 2^\circ\text{C}$ .
- Τα δείγματα των 6 ml λαμβάνονταν κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Στα αρχικά πειράματα, κατά τα οποία πραγματοποιήθηκε η συγκριτική αξιολόγηση των

διάφορων καταλυτών προκειμένου να καταλήξουμε στους πιο αξιόπιστους καταλύτες, τα χρονικά αυτά διαστήματα ήταν : 0 , 60 , 120 , 180 και 240 min. Στα επαναληπτικά όμως πειράματα, κατά τα οποία θέλαμε να έχουμε μια καλύτερη άποψη για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου σε συνδυασμό με τον καταλύτη, τα χρονικά αυτά διαστήματα ήταν πιο τακτά στην αρχή του πειράματος : 0 , 15 , 30 , 45 , 60 , 90 , 120 , 180 και 240 min.

- Όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη που χρησιμοποιούνταν, καθαρίζονταν και ξεπλένονταν προσεκτικά μόνο με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό.

## κεφάλαιο 4

### συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης, έτσι ώστε να έχουμε μια πλήρη εικόνα για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα διαφορετικοί καταλύτες προκειμένου να καταλήξουμε στον καταλληλότερο για την οξείδωση της αιθινυλοιστραδιόλης (EE2). Έπειτα από τον προσδιορισμό του αποτελεσματικότερου καταλύτη πραγματοποιήθηκε μια σειρά επαναληπτικών πειραμάτων για να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων.

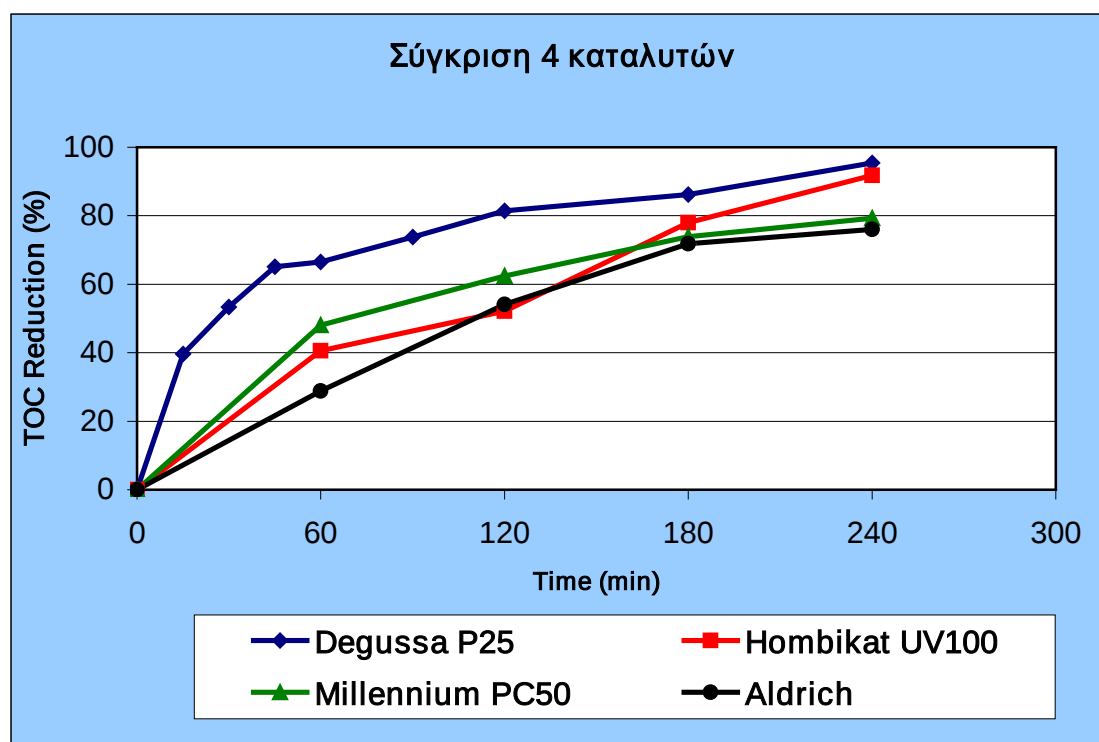
#### 4.1 Επίδραση διαφορετικών καταλυτών $\text{TiO}_2$ στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) / $\text{TiO}_2$

Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) μελετήθηκε η οξειδωτική απόδοση δώδεκα διαθέσιμων καταλυτών  $\text{TiO}_2$  που υπάρχουν στο εμπόριο, με σκοπό την διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων είναι οι Degussa P25, Kronos 7000, Kronos 7001, Hombikat UV100, Kronos 7100, Kronos 7101, Tronox AK1, Millennium PC50, Millennium PC100, Aldrich, Millennium PC105 και Millennium PC500.

Τα αποτελέσματα των δώδεκα καταλυτών τα ομαδοποιήσαμε σε τρία διαγράμματα, ανάλογα με την αποτελεσματικότητά τους, για να μπορούμε να τα συγκρίνουμε πιο εύκολα.

Οι καταλύτες με τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν οι Degussa P25, Hombikat UV100, Millennium PC50 και Aldrich. Τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στο *διάγραμμα 4.1*.

Διάγραμμα 4.1 Σύγκριση καταλυτών

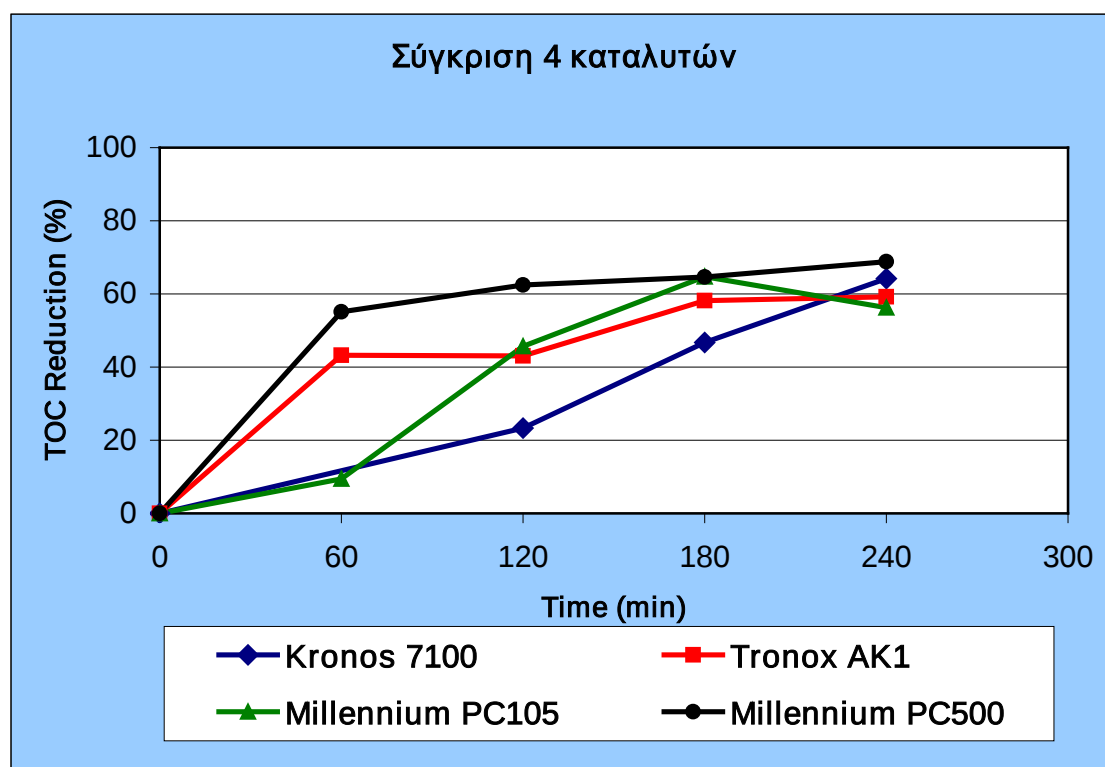


Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, οι καταλύτες Degussa P25 και Hombikat UV100 έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες. Συγκεκριμένα ο καταλύτης Degussa P25 παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό μείωσης ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, με τιμή 96% και ο καταλύτης Hombikat UV100 έφτασε σε ποσοστό 92%. Χαμηλότερο, αλλά αρκετά καλό, ποσοστό μείωσης TOC παρουσίασαν οι άλλοι δύο καταλύτες. Ο Millennium PC50 παρουσίασε ποσοστό μείωσης 79% και ο Aldrich 76%.

Οι τέσσερις καταλύτες που παρουσίασαν σχετικά μέτρια ποσοστά μείωσης ολικού οργανικού άνθρακα ήταν οι Kronos 7100, Tronox AK1, Millennium PC105 και Millennium PC500. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στο *διάγραμμα 4.2*.

Στο *διάγραμμα 4.2* παρακάτω, παρατηρούμε ότι και οι τέσσερις καταλύτες παρουσίασαν ποσοστά μείωσης ολικού οργανικού άνθρακα που κυμαίνονται μεταξύ 59% και 69%. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Millennium PC500 παρουσίασε ποσοστό μείωσης 69%, ακολουθούν ο Millennium PC105 με 65% και ο Kronos 7100 με 64% και τέλος ο Tronox AK1 παρουσίασε ποσοστό μείωσης 59%.

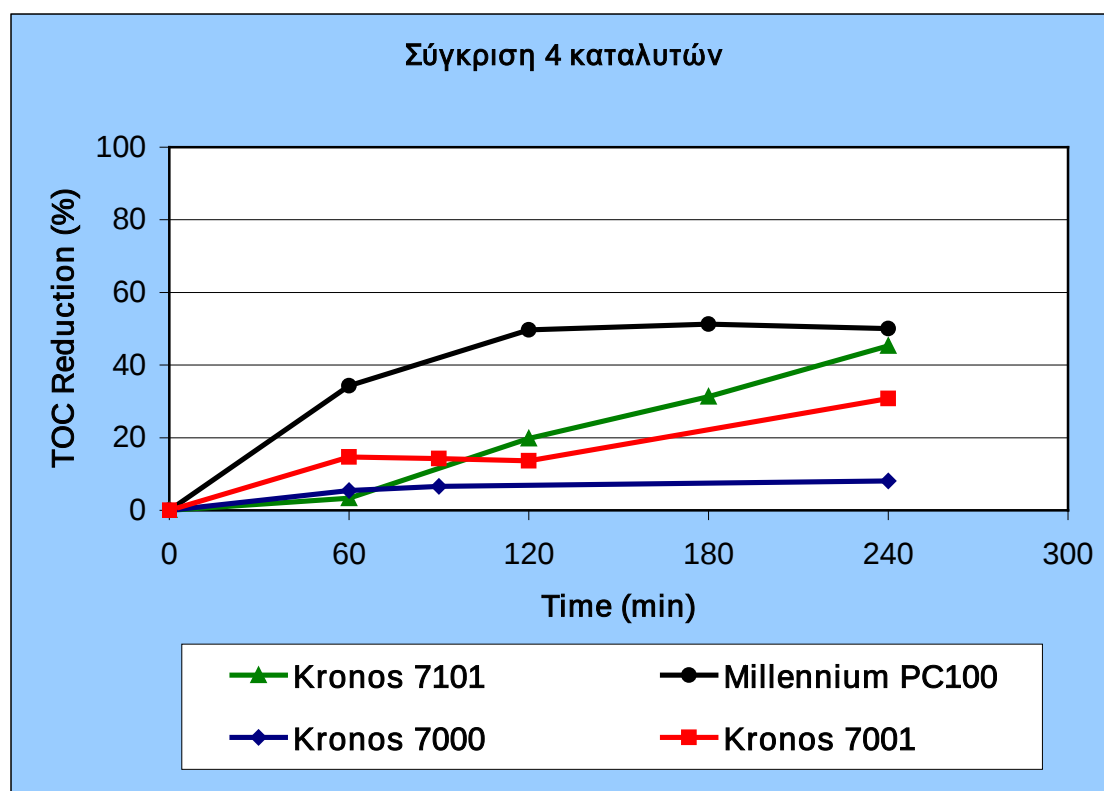
Διάγραμμα 4.2 Σύγκριση καταλυτών



Τέλος στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καταλυτών που έδωσαν τα χειρότερα αποτελέσματα. Οι καταλύτες αυτοί ήταν οι Kronos 7000, Kronos 7001, Kronos 7101 και Millennium PC100.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε ότι τα ποσοστά μείωσης και των 4 καταλυτών είναι χαμηλότερα από 50%. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Millennium PC100 έφτασε σε ένα ποσοστό μείωσης που φτάνει το 50% και ο Kronos 7101 παρουσίασε ποσοστό μείωσης 45%. Ο καταλύτης Kronos 7001 έφτασε σε ένα ποσοστό μείωσης της τάξεως του 3 0% και τέλος ο Kronos 7000 παρουσίασε το χειρότερο ποσοστό μείωσης (8%).

Διάγραμμα 4.3 Σύγκριση καταλυτών



Συγκεντρωτικά παρατηρώντας τα τρία παραπάνω διαγράμματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο καταλληλότερος καταλύτης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2, είναι ο Degussa P25. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε μελετώντας τα αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης που παρουσίασαν οι δώδεκα καταλύτες που χρησιμοποιήσαμε.

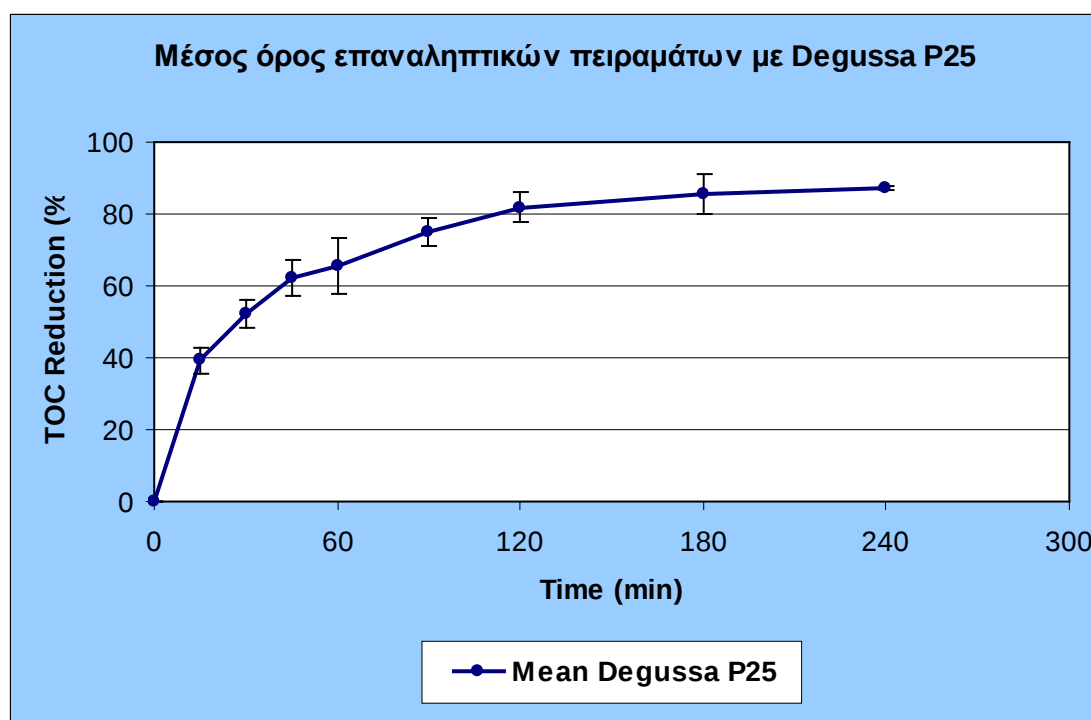
Υπάρχουν όμως και άλλοι λόγοι για τους οποίους θεωρούμε τον καταλύτη Degussa P25 τον καταλληλότερο για την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν ότι η υψηλή φωτοενεργότητα που παρουσιάζει ο Degussa P25 σε σχέση με άλλους καταλύτες, οφείλεται κατά ένα μεγάλο βαθμό στην αργή επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των θετικά φορτισμένων οπών που πραγματοποιείται στην επιφάνεια των κόκκων του ημιαγωγού. Άλλοι επιστήμονες θεωρούν ότι η υψηλή φωτοενεργότητά του οφείλεται στη δομή του, που αποτελείται από ένα μείγμα ανατάσης και ρουτίλης [22-24].

Θεωρώντας λοιπόν ότι ο Degussa P25 είναι ο καταλληλότερος καταλύτης πραγματοποιήσαμε μια σειρά από επαναληπτικά πειράματα και εκτός από τον ολικό οργανικό άνθρακα, έγιναν και ορισμένες μετρήσεις με HPLC.

## 4.2 Επαναληπτικά πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) με χρήση καταλύτη Degussa P25

Πραγματοποιώντας πειράματα και με τους δώδεκα καταλύτες, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι ο Degussa P25 έχει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήσαμε μια σειρά τριών επαναληπτικών πειραμάτων, για να έχουμε μια πιο πλήρη εικόνα για την «συμπεριφορά» του καταλύτη. Ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των επαναληπτικών πειραμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στο διάγραμμα 4.4.

Διάγραμμα 4.4 Επαναληπτικά πειράματα με Degussa P25

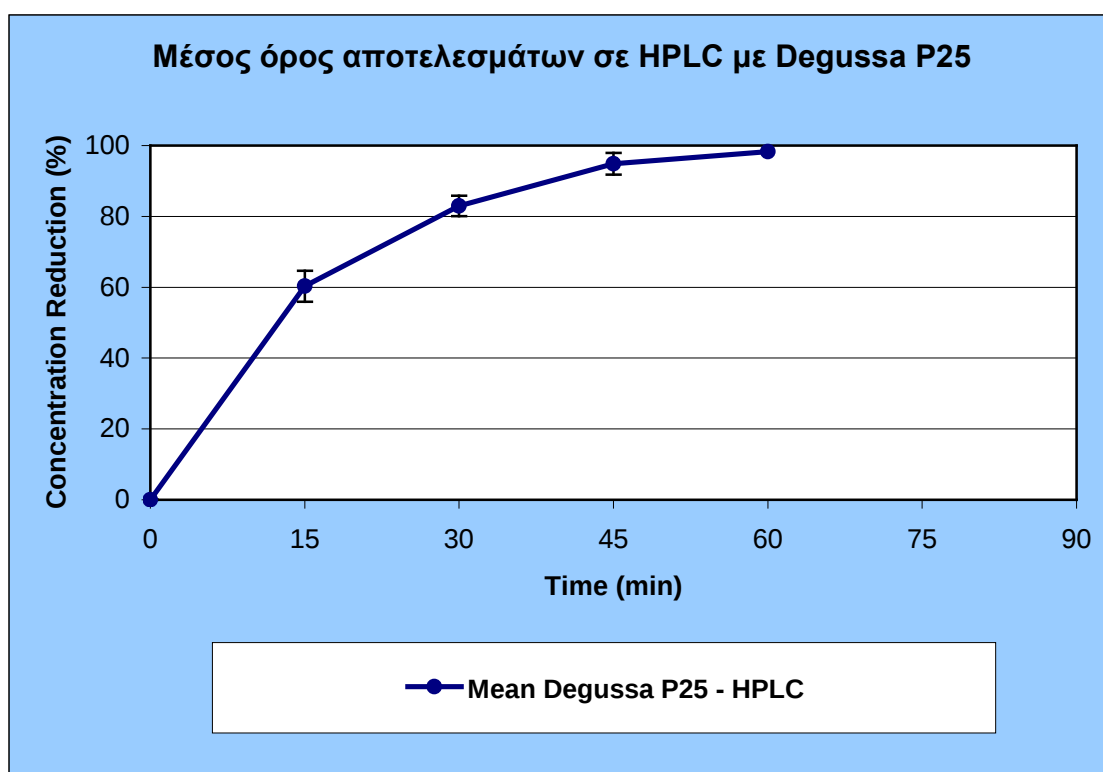


Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, ο μέσος όρος των τιμών διάσπασης του ολικού οργανικού άνθρακα ξεπέρασε το 87%, ενώ η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε από 0,45 έως 7,83%. Το ποσοστό της τυπικής απόκλισης είναι σχετικά μικρό και

αυτό σημαίνει ότι οι τιμές δεν είχαν μεγάλη απόκλιση και επομένως η επαναληψιμότητα των πειραμάτων ήταν αρκετά καλή.

Για να έχουμε πλήρη εικόνα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της EE2 με χρήση καταλύτη Degussa P25, σε δύο πειράματα εκτός από την μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), μετρήσαμε τα δείγματά μας και σε υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης (HPLC). Ο μέσος όρος των μετρήσεων στην HPLC παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.5.

Διάγραμμα 4.5 Αποτελέσματα σε HPLC με Degussa P25



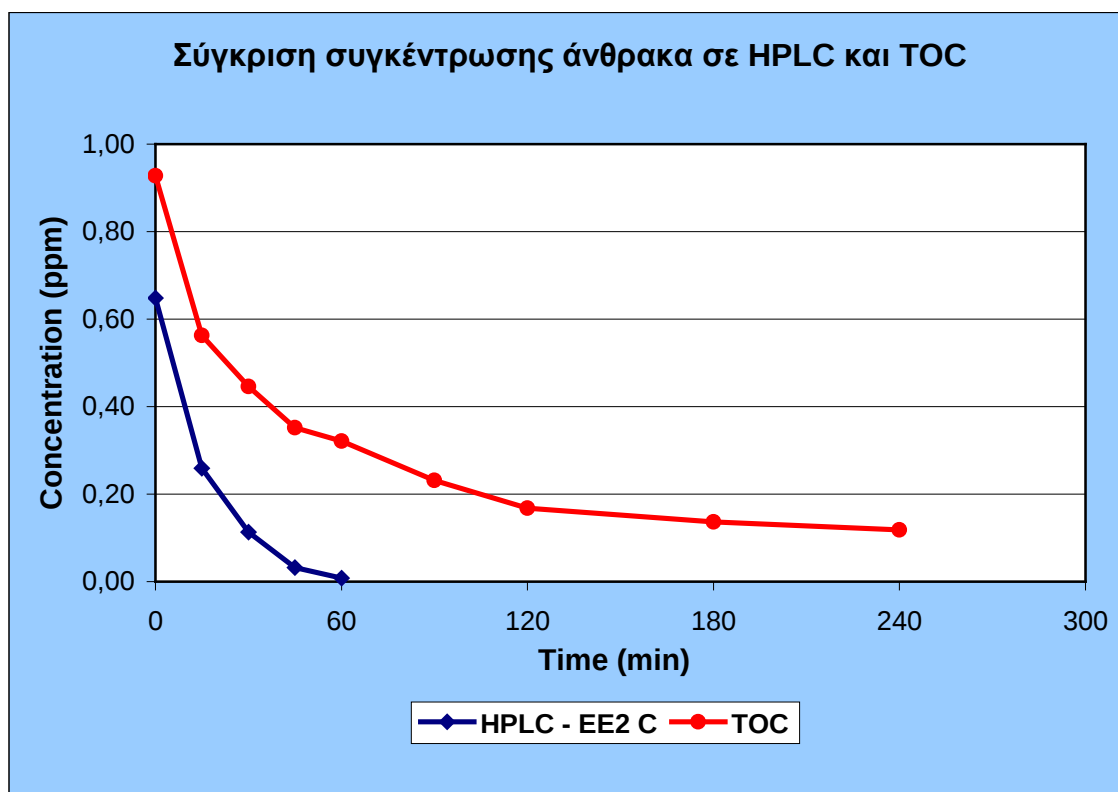
Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα η μείωση της συγκέντρωσης της EE2 είχε φτάσει σε επίπεδα πολύ υψηλά. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ώρα το ποσοστό διάσπασης έφτασε το 98%, ενώ η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε από 2,9 έως 4,3%.

Οι δύο μέθοδοι μετρήσεων που χρησιμοποιούμε για να μετρήσουμε τα δείγματα των πειραμάτων της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της EE2 είναι διαφορετικές ως

προς το τι ερμηνεύει η κάθε μια. Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα – TOC μας δίνει πληροφορίες για το ποσοστό μείωσης του οργανικού άνθρακα καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, ενώ η μέτρηση στην υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης – HPLC μετράει τα επίπεδα συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ένωσης που μας ενδιαφέρει (στη συγκεκριμένη περίπτωση της EE2). Επομένως όπως παρατηρούμε κι από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η EE2 έχει διασπαστεί σχεδόν πλήρως στην πρώτη ώρα του πειράματος. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι ο οργανικός άνθρακας μειώνεται τόσο γρήγορα, κι αυτό συμβαίνει γιατί καθώς διασπάται το μόριο της ένωσης, είναι πιθανό να δημιουργούνται παραπροϊόντα τα οποία είναι οργανικά και χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να ανοργανοποιηθούν.

Στο *διάγραμμα 4.6* συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των μέσων όρων των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με καταλύτη Degussa P25 στις μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και στις μετρήσεις που έδωσε η υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης (HPLC).

*Διάγραμμα 4.6 Αποτελέσματα TOC και HPLC με Degussa P25*



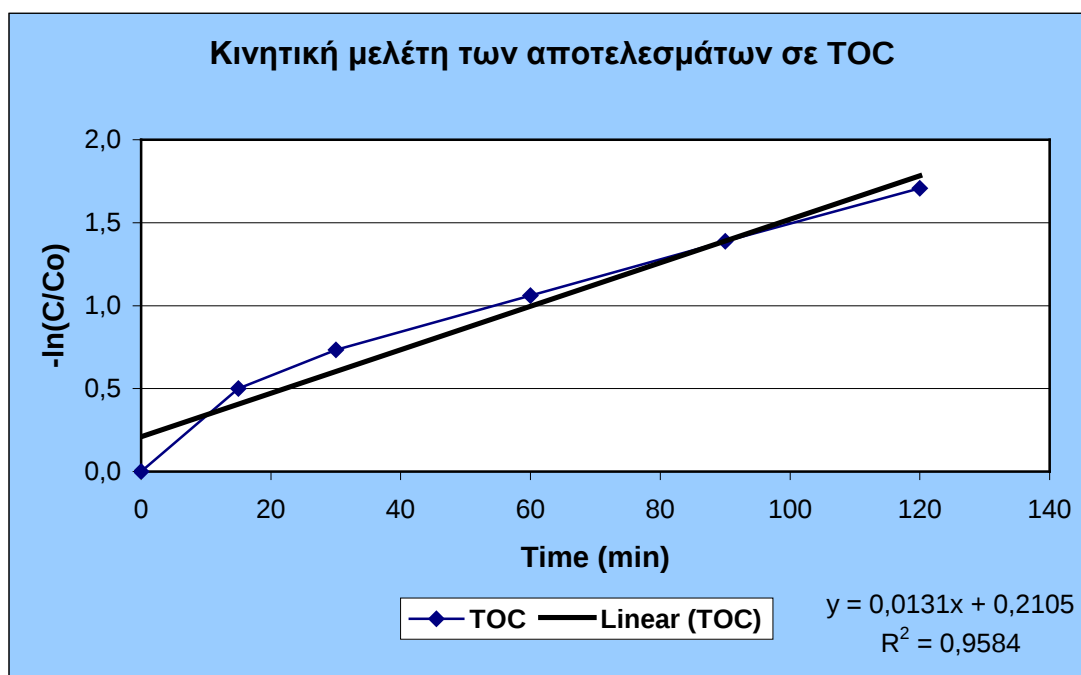
Γνωρίζοντας τον χημικό τύπο της ένωσης EE2, υπολογίσαμε την συγκέντρωση σε άνθρακα και παρουσιάσαμε στο *διάγραμμα 4.6* πως μειώνεται στην διάρκεια του χρόνου. Ξέραμε ήδη την συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα από τις μετρήσεις στο TOC και έτσι παρουσιάσαμε τις δύο καμπύλες σε ένα διάγραμμα. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο καμπύλες αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο διάλυμα λόγω των παραπροϊόντων που σχηματίζονται κατά την διάσπαση του μορίου της ένωσης EE2.

Σ' αυτό το σημείο, αξίζει να αναφέρουμε ότι παρ' όλο που κάποιος θα περίμενε στη χρονική στιγμή μηδέν οι συγκεντρώσεις να είναι ίδιες, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του άνθρακα της EE2 είναι μικρότερη. Αυτό συμβαίνει γιατί με τις μετρήσεις στο TOC μετράμε τον ολικό οργανικό άνθρακα και ο καταλύτης έχει προσμίξεις στην επιφάνειά του (200-300 ppb), επομένως τις μετράει το TOC και γιαυτό η αρχική συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη. Το ενδιαμέσο κενό των δύο καμπυλών είναι ο οργανικός άνθρακας που οφείλεται στα ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία δημιουργούνται κατά την διάσπαση της EE2. Παρατηρούμε ότι το κενό μεταξύ των δύο καμπυλών αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου κι αυτό συμβαίνει γιατί παρ' όλο που η EE2 διασπάται, υπάρχουν στο διάλυμα ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία είναι οργανικά.

### 4.3 Αποτελέσματα χημικής κινητικής

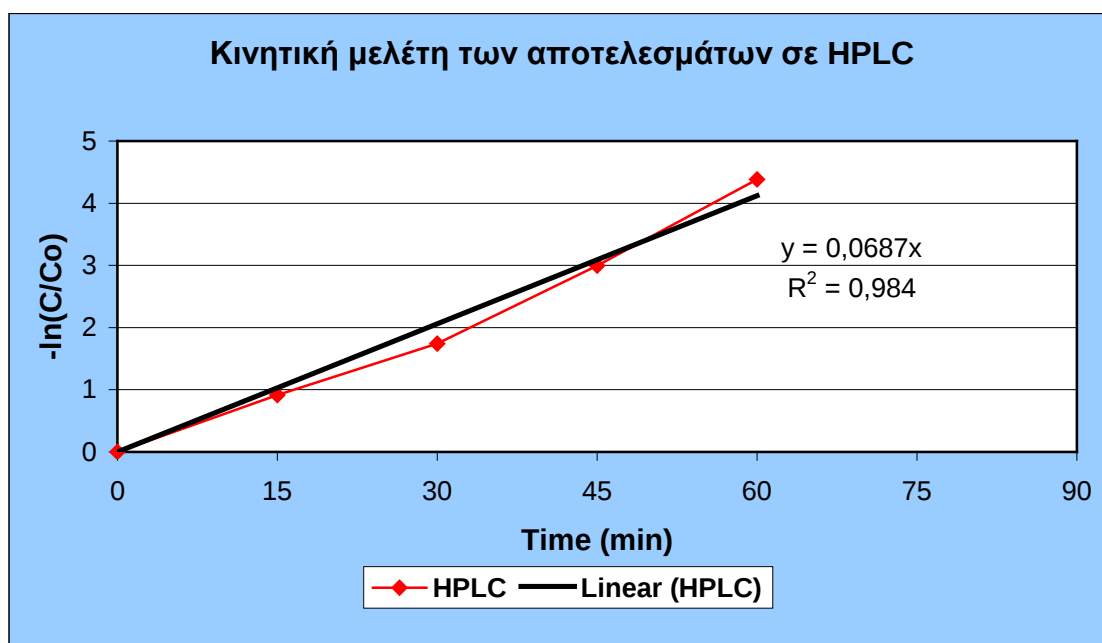
Παρακάτω παρουσιάζονται δύο διαγράμματα τα οποία αποτελούν την μελέτη κινητικής που πραγματοποιήθηκε για τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με Degussa P25 με αρχική συγκέντρωση υποστρώματος 1 mg/L.

Διάγραμμα 4.7



Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, η γραμμή τάσης σχεδόν περνάει από την αρχή των αξόνων οπότε θεωρούμε ότι η αντίδραση μας είναι πρώτης τάξης. Το ίδιο συμβαίνει και στο παρακάτω διάγραμμα και είναι πιο φανερό ότι η γραμμή περνάει από την αρχή των αξόνων. Επομένως η τάξη της αντίδρασης είναι πρώτη και αυτό σημαίνει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση της ουσίας.

Διάγραμμα 4.8



## κεφάλαιο 5

### συμπεράσματα

Στο τελευταίο κεφάλαιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη της διάσπασης της συνθετικής ορμόνης EE2 με την ετερογενή φωτοκαταλυτική μέθοδο. Στο τέλος προτείνονται περαιτέρω μελέτες που μπορούν να γίνουν.

#### 5.1 Συμπεράσματα

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής διατριβής μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το βασικό συμπέρασμα αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι ότι η συνθετική ορμόνη 17α – αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), η οποία δεν διασπάται με βιολογικές διεργασίες κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για το περιβάλλον, διασπάται κατά ένα μεγάλο ποσοστό με την μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Επομένως η μέθοδος της φωτοκατάλυσης είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για να μειώσει τις επιπτώσεις αυτής της ένωσης ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα διαφορετικά είδη εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητάς τους. Όπως παρατηρήσαμε και από τα αποτελέσματα στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο καταλύτης Degussa P25 έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Το ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα που παρουσίασε ο καταλύτης Degussa P25 έφτασε το 96%.

- Τέλος, έπειτα από τις μετρήσεις του Ολικού Οργανικού Άνθρακα – TOC αλλά και από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε Υγρή Φασματοσκοπία Υψηλής Πίεσης – HPLC, καταλήξαμε στο εξής συμπέρασμα. Η ένωση η οποία μας απασχολεί (17α – Αιθινυλοιστραδιόλη), όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις στην HPLC, διασπάται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 45-60 λεπτά). Όμως οι μετρήσεις του Ολικού Οργανικού Άνθρακα δείχνουν ότι υπάρχει οργανικός άνθρακας στο υδατικό διάλυμα για αρκετή ώρα ακόμη (χρειάζονται 240 λεπτά φωτοκατάλυσης για να φτάσει το ποσοστό μείωσης του TOC στο 95%). Αυτό σημαίνει ότι καθώς το μόριο της ένωσης EE2 διασπάται, σχηματίζονται παραπροϊόντα τα οποία είναι οργανικά και χρειάζεται ένα χρονικό διάστημα (2-3 ωρών) για να διασπαστούν πλήρως.

## 5.2 Περαιτέρω μελέτες

Σ' αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούμε σε περαιτέρω μελέτες που θα μπορούσαν να γίνουν στο μέλλον για να έχουμε μια πιο πλήρη εικόνα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της 17α – Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2).

### Διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη

Αρχικά μια παράμετρος που θα μπορούσε να εξεταστεί είναι η αλλαγή της συγκέντρωσης του καταλύτη ( $\text{TiO}_2$ ). Γνωρίζοντας ότι καταλληλότερος καταλύτης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 είναι ο καταλύτης Degussa P25, σαν περαιτέρω μελέτη μπορούν να πραγματοποιηθούν πειράματα με χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη αλλά με διαφορετικές συγκεντρώσεις.

### Διαφορετική αρχική συγκέντρωση της συνθετικής ορμόνης EE2

Η διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του υποστρώματος στην συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να γίνει με την πραγματοποίηση πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις EE2, έτσι ώστε να βρεθεί η συγκέντρωση στην οποία έχουμε μέγιστη απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

**Αλλαγή στο pH του υδατικού διαλύματος**

Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να γίνει μελετώντας το pH του υδατικού διαλύματος. Δηλαδή μπορούν να πραγματοποιηθούν διάφορα πειράματα τα οποία θα έχουν διαφορετικό pH και έτσι να έχουμε άποψη για το ποιες τιμές pH ενδείκνυνται για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία της EE2 και ποιες τιμές την δυσχεραίνουν.

**Μελέτη ενδιάμεσων προϊόντων**

Τέλος μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα για να προσδιοριστούν οι ενώσεις που παράγονται ως προϊόντα από την διάσπαση της 17α – Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2).

## βιβλιογραφία

- [1] Μανιός Θ., **Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων**, Ηράκλειο, Μάιος, 2003
- [2] Ince N.H., Tezcanli G., Belen R. & Apikyan, I.G. (2000), Appl. Catal. B: Environ. 29, pp. 167–176
- [3] Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., **Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων  $\text{TiO}_2$  και ηλιακού φωτός**, Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [4] Angela-Guiovana Rincon and Cesar Pulgarin, (2005), **Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the  $\text{TiO}_2$  photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater**, Science Direct, Catalysis Today 101, pages: 331–344
- [5] Πούλιος Ι, Έρευνα, **Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης**, <http://web.auth.gr/aop/research.html>
- [6] Omatoyo K Dalrymple, Daniel H Yeh and Maya A Trotz, 2007, **Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis**
- [7] Parsons Simon, (2004), **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment**
- [8] Ξεκουκουλωτάκης Ν, **Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων**, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις
- [9] Παλαιολόγου Α., 2007, **Εφαρμογές των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην απολύμανση του νερού**
- [10] Ξυνίδης Ν., 2009, **Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη σε υδατικά διαλύματα**
- [11] Τσίμας Μ., Μεταπτυχιακή Διατριβή, **Ταυτόχρονη Επεξεργασία  $\text{As(III)}$  και Χουμικών Οξέων με χρήση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης**, Χανιά, 2007

- [12] Abdelkahhar Aguedach, Stephan Brosillon, Jean Morvan, El Kbir Lhadi, (2004), **Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide**
- [13] Malato S., Platforma Solar de Almeria, **The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification)**, Thessalonica, February 2004
- [14] 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 (2004) 501–551
- [15] Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis, (2004), **TiO<sub>2</sub>- assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations**
- [16] Dutta P.K., Ray A.K, Sherma V.K., Millero F.,J., 2004, **Adsorption of arsenite and arsenite on titanium dioxide suspensions**. J. Coll. Interf. Sci. 278, 270–275
- [17] Colborn, T.; Dumanoski, D.; Myers, J. P. **Our Stolen Future**; Dutton: New York, 1996
- [18] Fry, D. M. *Environ. Health Perspect.* **1995**, *103*, 106
- [19] Auger, J.; Kunstmann, J. M.; Czyglik, F.; Jouannet, P. N. *Engl. J. Med.* **1995**, *332*, 281
- [20] **Photocatalytic degradation of 17b-oestradiol, oestriol and 17a-ethinyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy**. Heather M. Coleman, Mohamed I. Abdullah, Brian R. Eggins, Fiona L. Palmer
- [21] **Endocrine Disrupting Chemicals in Water**, Ministry of Construction (Japan), 1999 (in Japanese)
- [22] S.T. Martin, H. Herrman, W. Choi, M.R. Hoffman, **Time-resolved microwave conductivity. Part 1. TiO<sub>2</sub> photoreactivity and size quantization**, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 21 (1994) 3315-3322
- [23] C.A. Emilio, M.I. Litter, K. Marinus, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, **Phenol degradation on planitized-TiO<sub>2</sub> photocatalysts related to charge-carrier dynamics**, Langmuir 22 (2006) 3606-3613
- [24] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmesano, R.J.D. Tilley, **A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts**, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178-190
- [25] [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

## παράρτημα

### Πίνακες πειραματικών μετρήσεων φωτοκατάλυσης

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πίνακες με τις μετρήσεις των πειραμάτων της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της EE2. Αρχικά παρατίθενται οι πίνακες με τα πειράματα εξέτασης των εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών και στη συνέχεια οι πίνακες των επαναληπτικών πειραμάτων με τον καταλληλότερο καταλύτη.

#### Πειράματα εξέτασης εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών

Φωτοκατάλυση διαλύματος Αιθινυλοιστραδιόλης, όγκος διαλύματος 500 mL, συγκέντρωση [EE2] = 1 mg/L, με συνεχή ανάδευση διαλύματος και η θερμοκρασία στους 25°C.

- **Καταλύτης Degussa P25**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,70     | 0,00            |
| 0         | 0,88     | 0,00            |
| 15        | 0,53     | 39,61           |
| 30        | 0,41     | 53,34           |
| 45        | 0,31     | 65,08           |
| 60        | 0,30     | 66,54           |
| 90        | 0,23     | 73,78           |
| 120       | 0,16     | 81,39           |
| 180       | 0,12     | 86,19           |
| 240       | 0,04     | 95,46           |

- **Καταλύτης Hombikat UV100**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,87     | 0,00            |
| 0         | 0,90     | 0,00            |
| 60        | 0,53     | 40,58           |
| 120       | 0,43     | 52,19           |
| 180       | 0,20     | 78,02           |
| 240       | 0,07     | 91,82           |

- **Καταλύτης Kronos 7000**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,54     | 0,00            |
| 0         | 1,76     | 0,00            |
| 15        | 1,37     | 22,06           |
| 30        | 1,68     | 4,67            |
| 45        | 1,63     | 7,59            |
| 60        | 1,51     | 14,31           |
| 90        | 1,67     | 5,17            |
| 120       | 1,54     | 12,77           |

- **Καταλύτης Kronos 7001**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,82     | 0,00            |
| 0         | 1,56     | 0,00            |
| 15        | 1,26     | 19,59           |
| 30        | 1,26     | 19,57           |
| 60        | 1,33     | 14,65           |
| 90        | 1,34     | 14,28           |
| 120       | 1,35     | 13,59           |
| 180       | 1,40     | 10,39           |
| 240       | 1,08     | 30,76           |

- **Καταλύτης Kronos 7100**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,87     | 0,00            |
| 0         | 0,86     | 0,00            |
| 120       | 0,66     | 23,35           |
| 180       | 0,46     | 46,69           |
| 240       | 0,31     | 64,19           |

- Καταλύτης Kronos 7101

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,87     | 0,00            |
| 0         | 1,10     | 0,00            |
| 60        | 1,07     | 3,34            |
| 120       | 0,88     | 19,80           |
| 180       | 0,76     | 31,28           |
| 240       | 0,60     | 45,26           |

- Καταλύτης Tronox AK1

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,66     | 0,00            |
| 0         | 0,74     | 0,00            |
| 60        | 0,42     | 43,22           |
| 120       | 0,42     | 43,04           |
| 180       | 0,31     | 58,17           |
| 240       | 0,30     | 59,23           |

- Καταλύτης Millennium PC 50

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,66     | 0,00            |
| 0         | 0,80     | 0,00            |
| 60        | 0,42     | 48,03           |
| 120       | 0,30     | 62,42           |
| 180       | 0,21     | 73,90           |
| 240       | 0,17     | 79,32           |

- Καταλύτης Millennium PC 100

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,66     | 0,00            |
| 0         | 0,70     | 0,00            |
| 60        | 0,46     | 34,27           |
| 120       | 0,35     | 49,66           |
| 180       | 0,34     | 51,30           |
| 240       | 0,35     | 50,03           |

- **Καταλύτης Aldrich**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,67     | 0,00            |
| 0         | 0,79     | 0,00            |
| 60        | 0,56     | 28,86           |
| 120       | 0,36     | 54,11           |
| 180       | 0,22     | 71,83           |
| 240       | 0,19     | 76,00           |

- **Καταλύτης Millennium PC 105**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,67     | 0,00            |
| 0         | 0,79     | 0,00            |
| 60        | 0,71     | 9,47            |
| 120       | 0,43     | 45,71           |
| 180       | 0,28     | 64,71           |
| 240       | 0,34     | 56,23           |

- **Καταλύτης Millennium PC 500**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,67     | 0,00            |
| 0         | 1,02     | 0,00            |
| 60        | 0,46     | 55,07           |
| 120       | 0,38     | 62,48           |
| 180       | 0,36     | 64,59           |
| 240       | 0,32     | 68,80           |

**Επαναληπτικά πειράματα με Degussa P25**

- **Πείραμα 1**

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,54     | 0,00            |
| 0         | 1,14     | 0,00            |
| 15        | 0,67     | 41,12           |
| 30        | 0,55     | 51,50           |
| 45        | 0,47     | 58,67           |
| 60        | 0,37     | 67,85           |
| 120       | 0,23     | 79,51           |

- Πείραμα 2

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,82     | 0,00            |
| 0         | 0,82     | 0,00            |
| 15        | 0,54     | 33,98           |
| 30        | 0,46     | 43,89           |
| 60        | 0,38     | 53,78           |
| 90        | 0,26     | 68,77           |
| 180       | 0,24     | 71,23           |

- Πείραμα 3

| Time, min | TOC, ppm | % TOC reduction |
|-----------|----------|-----------------|
| initial   | 0,72     | 0,00            |
| 0         | 0,87     | 0,00            |
| 15        | 0,50     | 41,87           |
| 30        | 0,36     | 58,85           |
| 45        | 0,27     | 68,31           |
| 60        | 0,24     | 71,89           |
| 90        | 0,21     | 76,11           |
| 120       | 0,11     | 87,74           |
| 180       | 0,05     | 94,07           |
| 240       | 0,04     | 94,83           |

### Πειράματα σε HPLC με Degussa P25

- Πείραμα 1

| time (min) | C, ppb  | % Reduction - HPLC |
|------------|---------|--------------------|
| Initial    | 1027,25 | 0,00               |
| 0          | 800,60  | 0,00               |
| 15         | 342,61  | 57,21              |
| 30         | 153,01  | 80,89              |
| 45         | 58,39   | 92,71              |
| 60         | 13,42   | 98,32              |

- Πείραμα 2

| time (min) | C, ppb | % Reduction - HPLC |
|------------|--------|--------------------|
| Initial    | 967,53 | 0,00               |
| 0          | 794,12 | 0,00               |
| 15         | 290,80 | 63,38              |
| 30         | 119,19 | 84,99              |
| 45         | 23,49  | 97,04              |