ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

"Ηλιακή φωτοκαταλυτική απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών παρουσία ZnO ακινητοποιημένου σε γυάλινο υπόστρωμα"

ΕΚΠΟΝΗΣΗ: **ΚΟΥΤΑΝΤΟΥ ΒΙΡΓΙΝΙΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: **ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ**

Χανιά, 2012

Περιεχόμενα

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική διατριβή, με θέμα "Ηλιακή φωτοκαταλυτική απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών παρουσία ZnO ακινητοποιημένου σε γυάλινο υπόστρωμα" εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος και την άριστη συνεργασία μας καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς την Βασιλεία Δασκαλάκη και προς την Δρ. Ευθαλία Χατζησυμεών για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Συγκεκριμένα, η βοήθεια της Δρ. Ευθαλίας Χατζησυμεών και η συμμετοχή της στην διεκπεραίωση της εργασίας ήταν πολύτιμη και για το λόγο αυτό θέλω να την ευχαριστήσω ιδιαιτέρως.

Ακόμη ευχαριστώ πολύ την Maria-Liliana Saru για την βοήθεια της σε κάποιες αναλυτικές μετρήσεις στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω, την οικογένεια μου για την ψυχική προσφορά τους, καθώς και τους ανθρώπους που υπήρξαν κοντά μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση της 17α-αιθινυλοιστραδιόλης (ΕΕ2), η οποία απαντάται σε επιφανειακά νερά και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Η ΕΕ2 είναι συνθετική ορμόνη που χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2 χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ακινητοποιημένο επάνω σε ένα γυάλινο υπόστρωμα, ο οποίος μελετήθηκε ως προς την απόδοση του όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2, καθώς και άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών, .οπως της δισφαινόλης. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών με το χρόνο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτές φθορισμού.

Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO πάνω σε γυάλινα πλακίδια, τα οποία κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμικής επεξεργασίας. Φτιάχτηκαν 7 γυάλινα υποστρώματα στα οποία τοποθετήθηκαν 7 διαφορετικές συγκεντρώσεις μάζας ZnO. Επιλέχτηκε ως πιο αντιπροσωπευτικός στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2 ο καταλύτης Θ2 με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα περισσότερα πειράματα. Μελετήθηκαν διάφορες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκατάλυσης προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2 ήταν η μεγαλύτερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2, η επίδραση της υδατικής μήτρας, η σταθερότητα και η φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη ZnO και η επίδραση της παρουσίας άλλων ανταγωνιστικών ουσιών, όπως η δισφαινόλη (ΒΡΑ) στην διάσπαση της ΕΕ2. Παράλληλα, εκτελέστηκαν και πειράματα όπου ο καταλύτης βρισκόταν υπό μορφή αιωρήματος μέσα στο υδατικό διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι η χρήση του καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος, δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε μικρότερο χρονικό διάστημα διεξαγωγής του πειράματος

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι οι διάφοροι καταλύτες ZnO επιτυγχάνουν πολύ ικανοποιητική αποδόμηση της ΕΕ2, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα

υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης που επετεύχθησαν στην περίπτωση της παρουσίας ZnO σε μορφή αιωρήματος ήταν ενθαρρυντικά ωστόσο δεν μπορεί να παραβλεφθεί ότι χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία για την ανάκτηση του καταλύτη μετά την φωτοκαταλυτική διεργασία.

Εισαγωγή

Το νερό κυριαρχεί στην καθημερινότητα των ζωντανών οργανισμών και ιδιαίτερα του ανθρώπου ως ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες ζωής και επιβίωσης, καθιστώντας έτσι τη διαχείριση, την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση του ενέργειες απαραίτητες τόσο για την δημόσια υγεία όσο και για το περιβάλλον.

Ωστόσο πολλές φορές οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (βιολογικοί καθαρισμοί) δεν επαρκούν για την απομάκρυνση ορισμένων ουσιών, με αποτέλεσμα η διοχέτευση τους στους υδάτινους αποδέκτες να προκαλεί σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Πρόσφατα, υπήρξαν εντατικές προσπάθειες για την ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση της επίμονης ρύπανσης από μικρο-ρυπαντες. Οι απορρίψεις από σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) περιέχουν συνήθως ένα ευρύ φάσμα των ενώσεων αυτών στα ng / L-μg / L επίπεδα που έχουν μόνο εν μέρει αφαιρεθεί από τη βιολογική επεξεργασία.

Μια σημαντική κατηγορία τέτοιων ρύπων είναι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), ουσίες όπως φυσικά οιστρογόνα, συνθετικά οιστρογόνα, φυτο-οιστρογόνα και ξενο-οιστρογόνα, που εισβάλλουν στο ενδοκρινικό σύστημα ενός οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία αυτού. Συγκεκριμένα οι ενδοκρινικοί διαταράκτες(EDCs) είναι μια πιθανή αιτία για τις επιπλοκές στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού. Ακόμη έχει διαπιστωθεί ότι οι ενώσεις αυτές συνιστούν δυνητικό κίνδυνο για τα ψάρια και άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Έτσι, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν νέες και αξιόπιστες στρατηγικές επεξεργασίας για να αφαιρεθούν από τα υγρά απόβλητα και κατ' επέκταση από τους υδατικούς αποδέκτες.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση ανήκει στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης και έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή για την αντιμετώπιση των διαφόρων κατηγοριών των οργανικών ρύπων που βρέθηκαν στα νερά και υγρά απόβλητα. Στην εργασία αυτή διερευνάται η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του συνθετικού οιστρογόνου 17α-ethynylestradiol (EE2) η οποία ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες, και αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό των αντισυλληπτικών χαπιών. Η ΕΕ2 θεωρείται υπεύθυνη για το πρόβλημα της θηλυκοποίησης των αρσενικών ψαριών, για προβλήματα στο αναπαραγωγικό τους σύστημα, καθώς και για αλλαγές στο ανοσοποιητικό σύστημα θαλάσσιων θηλαστικών. Η ανάγκη αντιμετώπισης αυτών των επιπτώσεων έδωσε το έναυσμα για την ανάπτυξη της ετερογενής φωτοκατάλυσης την οποία θα χρησιμοποιήσουμε, παρουσία προσομοιωμένου ηλιακού φωτός και με την χρήση του ακινητοποιημένου καταλύτη ZnO, για τη διάσπαση της ΕΕ2 στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

Κάθε ζωντανός οργανισμός όπως τα φυτά και τα ζώα έχουν ένα σύστημα χημικών ''αγγελιοφόρων'' το ενδοκρινές σύστημα. Αποτελείται από ένα σύστημα οργάνων που είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο μίας πληθώρας βασικών λειτουργιών του οργανισμού, όπως είναι ο έλεγχος της αναπαραγωγής, του μεταβολισμού, της ανάπτυξης κλπ. . Στα φυτά και στα ζώα ο έλεγχος των διαφόρων λειτουργιών πραγματοποιείται με έκκριση κατάλληλων χημικών ουσιών (ορμόνες) που δρουν ως αγγελιοφόροι, οι οποίες παράγονται από ειδικά όργανα που λέγονται ενδοκρινείς αδένες. Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την πρόκληση μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs). Ο ακριβής ορισμός ενός "ενδοκρινικού διαταράκτη" που προτάθηκε στην ημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία και στην άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως "Weybridge" και είναι ο εξής:

Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι μια εξωγενής υπόσταση, η οποία προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού ή στους απογόνους του ως επακόλουθο των αλλαγών στην ενδοκρινή λειτουργία.
Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη:
Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή

εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης και / ή συμπεριφοράς.

Ο ορισμός της EPA εκφράζει την ευρεία ποικιλία των μηχανισμών που πρόκειται απευθείας να εμπλακούν στη διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος.

Οι EDCs μπορούν να εκδηλώσουν οιστρογονικότητα (estrogenic activity) ή ανδρογονικότητα (androgenic activity). Ως οιστρογόνα (estrogens), ορίζονται "οι ορμόνες οι οποίες παράγονται από τις ωοθήκες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση και ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου" (Birkett and Lester, 2003). 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.

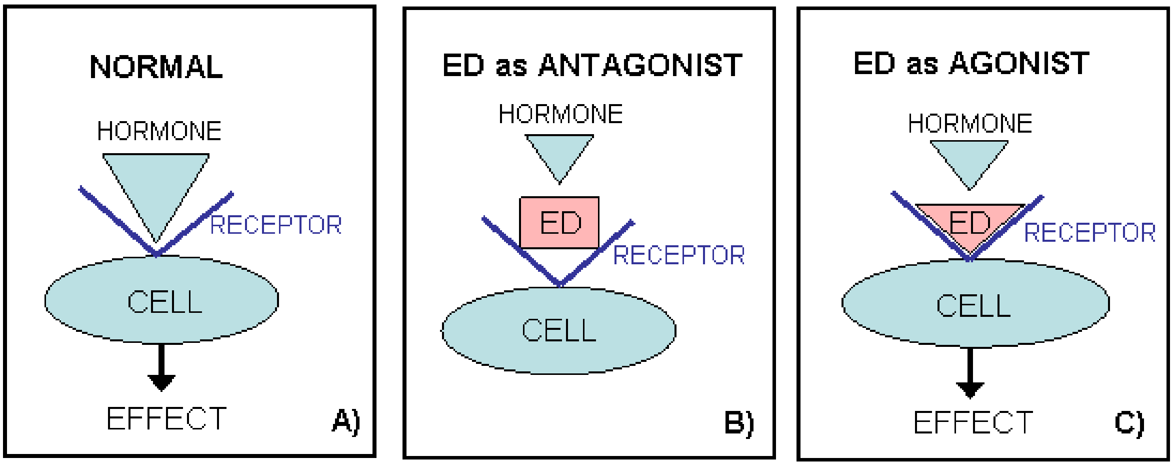
- Προϊόντα που προέρχονται από μύκητες και είναι γνωστά ως μυκοοιστρογόνα.

Ανεπιθύμητα οιστρογόνα προερχόμενα από θηλαστικά δεν είναι απαραίτητα στεροειδή (Δραγανίγος, 2009).

Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου " (Birkett and Lester, 2003).

1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα

Σε όλους τους πολυκύτταρους οργανισμούς είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί και να ολοκληρωθεί η λειτουργικότητα των κυττάρων. Την επιτέλεση αυτής της διαδικασίας καλείται να κάνει το ενδοκρινικό , σε συνδυασμό με το νευρικό σύστημα. Το ενδοκρινικό σύστημα είναι σημαντικό τόσο στα φυτά όσο και τους οργανισμούς διότι αυτό είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη, αναπαραγωγή, συντήρηση και τον μεταβολισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 1997). Σε διαφορετικές περιοχές του σώματος αρκετοί αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα παράγουν ορμόνες με διαφορετικές λειτουργίες (Birkett and Lester, 2003). Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλεννογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Στη συνέχεια αυτές οι ορμόνες μεταφέρονται δια μέσου της κυκλοφορίας του αίματος στα όργανα στόχους όπου χρησιμοποιούνται για να υλοποιήσουν μια φυσική αντίδραση. Αυτά τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια “θέση πρόσδεσης” (binding site) (δέκτης) και μια “θέση επηρεαστή” (effector site) (Birkett and Lester, 2003). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στο δέκτη η “θέση επηρεαστή” εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 1.1α). Κάποια μόρια “ελεύθερων” ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως από το ήπαρ και τους νεφρούς, σε μια διαδικασία που αποκαλείται "μεταβολική απέκκριση". Αυτή η διαδικασία διαφέρει ανάλογα με το είδος των ορμονών. Η διάρκεια ζωής μιας ορμόνης στο σώμα ποικίλει καθώς κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Κατά συνέπεια εάν ο ρυθμός μεταβολικής απέκκρισης είναι χαμηλός η ορμόνη παραμένει στο σώμα περισσότερο άρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε τα μόρια των ορμονών έχουν γενικά μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα εξαιτίας των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Παρόλα αυτά, όταν οι EDCs είναι παρούσες αυτοί οι μηχανισμοί μπορεί να μην εφαρμοστούν οδηγώντας έτσι σε βιοσυσσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



Σχήμα 1.1. Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση (Φροντιστής, 2011).

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστικότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως "η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα" (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1β και 1.1γ. Η χημική ουσία μπορεί να προσδεθεί στο δέκτη και να ενεργοποιήσει μια αντίδραση και για αυτό το λόγο να δράσει σαν "μίμος" ορμόνης. Αυτό ορίζεται ως αγωνιστική επίδραση (agonistic effect) (Σχήμα 1.1γ). Εάν η χημική ουσία (σε αυτή την περίπτωση παρεμποδιστής ορμόνης) προσδεθεί σε ένα δέκτη χωρίς να δημιουργηθεί αντίδραση αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαμβάνεται η φυσική ορμόνη από αλληλεπίδραση και αυτό εκφράζεται ως ανταγωνιστική επίδραση (antagonistic effect) (Σχήμα 1.1β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως "μιμούνται" ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Φροντιστής, 2011).

1.3 Προέλευση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προέρχονται από αρκετές πηγές. Οι ρυπαντές αυτοί μπορεί να έχουν επίδραση στην ανθρώπινη έκθεση, καθώς και την πανίδα, αλλά και επίδραση στην συσσώρευση τους στο περιβάλλον. Γενικά αρκετοί EDCs ανιχνεύονται σχεδόν παντού στο περιβάλλον. Οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

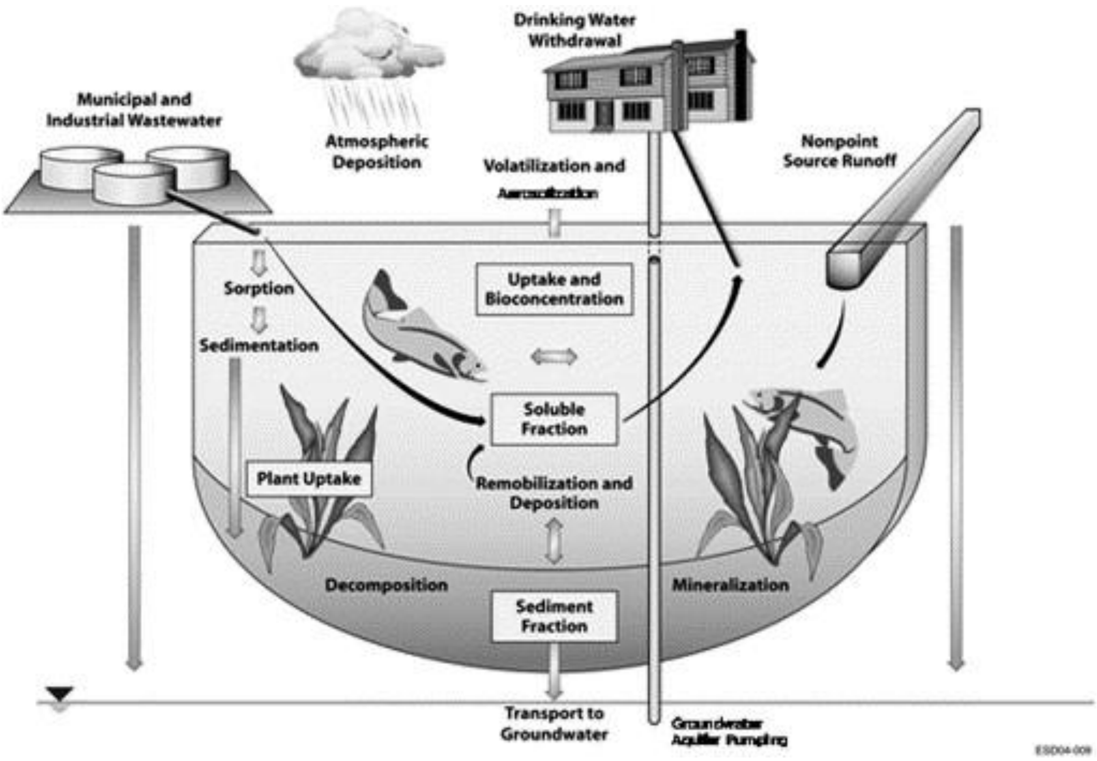
1.3.1. Σημειακές πηγές

Ως σημειακή πηγή ορίζεται ένα αδιαμφισβήτητο σημείο εισόδου του ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως υδατικό πόρο). Θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχείλιση (πλημμύρα), ή ένα γνωστό σημείο όπου πετάγονται κατ'επανάληψη απορρίμματα. Οι σημειακές πηγές είναι ευκολότερο να ελέγχουν από τις μη σημειακές με αποτέλεσμα επομένως, όποτε αυτό είναι εφικτό, οι μη σημειακές πηγές μετατρέπονται σε σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή (Φροντιστής, 2011).

1.3.2. Μη σημειακές πηγές

Ως μη σημειακές πηγές (μερικές φορές καλούνται και πηγές διάχυσης) ορίζονται αυτές που δεν έχουν ένα καθορισμένο σημείο εισόδου. Παραδείγματα μη σημειακών πηγών είναι η ατμοσφαιρική κατακάθιση και η απορροή. Το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η είσοδος του ρύπου εξαρτάται από τον τύπο της πηγής, την τοποθεσία και τη φυσική μορφή του ρύπου. Αν οι ρύποι είναι διαλυτοί, μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις με το νερό, ενώ κατά την διάρκεια καταιγίδων μεγάλα σωματίδια στα οποία έχουν προσροφηθεί ρύποι, π.χ. φυτοφάρμακα μπορούν να ξεπλυθούν από το έδαφος στους υδατικούς αποδέκτες (Φροντιστής, 2011).

Στο Σχήμα 1.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών, καθώς και η τύχη τους στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον.

Πίνακας 1.1. *Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών.Όξινοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη A (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστέρες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη A, (TBBA), τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριομένα διβενζοφουράνια (PCDFs).*

Πηγή EDCs	**Υδατικοί αποδέκτες**	**Τύπος πηγής**	**Τύπος Ε.Δ.**
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, PAEs, BPA
Χρώματα για πλοία	Επιφανειακά νερά	Σημειακός	TBT
Γεωργικές απορροές (ζώα)	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα
Αστικές απορροές	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Φυτοφάρμακα, PAHs
Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs,PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοφαιρική εναπόθεση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs,PCBs, PCDDs, PCDFs,

			PBDEs,TBBA, φυτοφάρμακα
Φύση	Επιφανειακά νερά	Μη σημειακή	PAHs, ορμόνες
	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	

1.4. Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο

Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20ου αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του ’90. Ο λόγος που ήλθε στο προσκήνιο ήταν ότι μελέτες αποκάλυψαν πως οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού (Birkett and Lester, 2003).

Σε μελέτη των Carlsen et al. (1992) που βασίστηκε σε 61 προγενέστερες μελέτες εξετάστηκε η ποιότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών και διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μια μείωση στην ποιότητα και στην ποσότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Παράλληλα από τη δεκαετία του ’50 υπάρχουν ενδείξεις για ορμονικές διαταραχές στα συστήματα αναπαραγωγής κυρίως της άγριας πανίδας που προκύπτουν από την έκθεση της σε περιβαλλοντικούς ρύπους (π.χ. λεπτό κέλυφος αυγών εξαιτίας μικροβιοκτόνων και οιστρογόνων) (Birkett and Lester, 2003). Από τη δεκαετία του ΄40 έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών παραγομένων από τον άνθρωπο. Η γενιά μεταξύ 1950 και 1960 ήταν η πρώτη που υπέφερε από την έκθεση ρύπων (που ήταν συσσωρευμένοι στον παχύ μητρικό ιστό) καθώς αναπτύσσονταν στη μήτρα. Βέβαια, μετά το 2020 θα διαπιστωθεί πραγματικά κατά πόσο αυτές οι χημικές ουσίες επηρεάζουν την υγεία των παιδιών που συλλαμβάνονται σήμερα τότε δηλαδή που εκείνα θα ενηλικιωθούν. Πολυάριθμες μελέτες στα θηλαστικά, πουλιά και ψάρια υποδεικνύουν πιθανές ορμονικές διαταραχές, η πλειονότητα των οποίων περιλαμβάνουν ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη (Φροντιστής, 2011). Οι ερευνητές αλλά και η κοινή γνώμη έστρεψαν την προσοχή τους στην δυσμενή δράση των ενδοκρινικών διαταρακτών όταν έγινε ή σύνδεση μεταξύ του αντισυλληπτικού χαπιού (που περιέχει την συνθετική ορμόνη αιθινυλοοιστραδιόλη) και της τοξικής επίδρασης του στα ψάρια. Ωστόσο, ο συσχετισμός μεταξύ της έκθεσης στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και της υγείας της άγριας ζωής και το ανθρώπου καθώς και οι πιθανές μακροπρόθεσμες συνέπειες είναι μια πολύπλοκη και αμφιλεγόμενη υπόθεση (Chang et al., 2009). Οι επιπτώσεις που έχουν καταγραφεί είναι μείωση της ευθραυστότητας των αυγών σε πτηνά ψάρια και χελώνες, θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών, προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, ερπετών ,πτηνών και θηλαστικών καθώς και αλλαγές στο ανοσοποιητικό σύστημα θαλάσσιων θηλαστικών. Σε κάποιες περιπτώσεις ,οι παραπάνω επιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν και μείωση στους διάφορους πληθυσμούς (Esplugas et al., 2007).

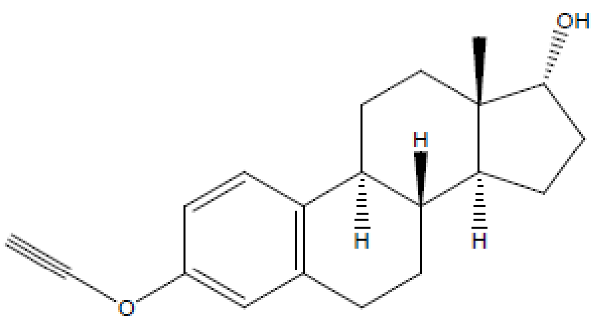
Ήδη από τη δεκαετία του 1930 ήταν γνωστό ότι ορισμένες ανθρωπογενείς χημικές ουσίες που εκλύονταν στο περιβάλλον μπορούσαν να μιμηθούν τα οιστρογόνα. Κατά τη δεκαετία του 1970, παρατηρήθηκαν στις ΗΠΑ δυσλειτουργίες στο ενδοκρινικό σύστημα πτηνών οι οποίες αποδόθηκαν στην έκθεση σε χημικές ουσίες. Στις δεκαετίες του 1980 και του 1990, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μελετών επί του θέματος που έδειξαν ότι η έκθεση σε περιβαλλοντικές χημικές ουσίες προκαλούσε διαταραχές στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη πολλών και διαφόρων ειδών άγριας πανίδας σε όλο τον κόσμο. Σε αυτά τα είδη ζώων περιλαμβάνονταν τα θαλάσσια μαλάκια (Ευρώπη), τα ψάρια (του γλυκού και του αλμυρού νερού, ΗΠΑ και Ηνωμένο Βασίλειο), οι βάτραχοι (ΗΠΑ), οι αλιγάτορες (ΗΠΑ) και τα θηλαστικά (ΗΠΑ και Ευρώπη). Τα περισσότερα από τα προσβεβλημένα είδη άγριας πανίδας ζούσαν σε υδρόβιο περιβάλλον ή είχαν στενή σχέση με αυτό. Οι λόγοι για τους οποίους τα υδρόβια είδη άγριας πανίδας έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση στις ενδοκρινικές διαταραχές μπορεί να είναι ότι το περιβάλλον του γλυκού και του αλμυρού νερού λειτουργεί ως χώρος εναπόθεσης μεγάλων όγκων χημικών ουσιών, ότι η πρόσληψη αυτών των ουσιών σε πολλά υδρόβια ζώα γίνεται μέσω των βραγχίων και του δέρματος, καθώς και με τη διατροφή, και τα αβγά (και μεταγενέστερα έμβρυα) που εναποτίθενται στο υδρόβιο περιβάλλον εκτίθενται στις ουσίες αυτές σε ευπαθή στάδια της ζωής τους. Οι περισσότερες επιτόπιες έρευνες σχετικά με τις ενδοκρινικές διαταραχές έχουν διεξαχθεί σε “χημικά θερμά σημεία”, δηλαδή σε περιοχές που είναι γνωστό ότι έχουν μολυνθεί σε μεγάλο βαθμό με απορριφθείσες χημικές ουσίες. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες σε ψάρια ποταμών του Ηνωμένου Βασιλείου έδειξαν ότι η εμφάνιση διαταραχών στη σεξουαλική ανάπτυξη, ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε αποχετευτικά λύματα, είναι ευρέως διαδεδομένη στο ποτάμιο περιβάλλον (Δρ. Charles Tyler).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – ΕΕ2

2.1.1. Χημικές ιδιότητες

Η χημική δομή της συνθετικής ορμόνης 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – ΕΕ2 αποτελείται από τρείς εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή.



Εικόνα 2.1. Δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – ΕΕ2 (Δραγανίγος, 2009).

Ο χημικός της τύπος είναι : $C_{20}H_{24}O_2$

Η αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο. Δεν εμφανίζει μεγάλες τιμές διαλυτότητας (9.20 ±0.04 mg/L) και το σημείο τήξεως κυμαίνεται στους 182-183 ^oC.

2.1.2. Σύνθεση και χρήσεις

Η 17α-αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα από τα πιο κοινά φάρμακα και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση γυναικολογικών προβλημάτων όπως τη θεραπεία του καρκίνου του στήθους και της οστεοπόρωσης. Ωστόσο η σημαντικότερη χρήση της είναι για την παρασκευή των αντισυλληπτικών χαπιών. Το πρώτο συνθετικό στρεροειδές 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.

2.1.3. Μηχανισμός δράσης

Η EE2 απορροφιέται 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 στην 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.

2.1.4. Νομοθεσία

Για τα περισσότερα από τα οιστρογόνα έχουν προσδιοριστεί τιμές συγκεντρώσεων οι οποίες δεν θεωρείται ότι προκαλούν επιδράσεις σε ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε αυτές. Για την ΕΕ2 είναι 0,1ng/L.

2.1.5. Παρουσία στο περιβάλλον και επιπτώσεις

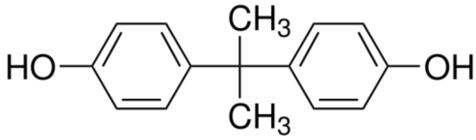
Τα οιστρογόνα καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον από τις απεκκρίσεις των ανθρώπων και των ζωών. Κυρίως απεκκρίνονται από τα ούρα και τα κόπρανα επομένως τα οικιακά απόβλητα είναι μια σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Παράλληλα είναι δυνατόν στα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής συνθετικών στεροειδών να περιέχονται τέτοιες ενώσεις. Τέλος προστίθεται η συνεισφορά των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων που περιέχουν στεροειδείς ενώσεις και απορρίπτονται στο περιβάλλον από τους καταναλωτές, είτε γιατί έχει περάσει η ημερομηνία λήξης τους είτε γιατί δεν έχει γίνει χρήση τους (Φροντιστής, 2011).

Παρόλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η ΕΕ2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις 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 (Δραγανίγος, 2009).

2.2. Δισφαινόλη Α (Bisphenol – A, BPA)

2.2.1. Χημικές ιδιότητες

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών (bisphenols) αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους, οι οποίοι ενώνονται με ένα γεφυρωμένο άτομο άνθρακα.



Εικόνα 2.2. Χημική δομή της BPA.

Οι υδροξυλιωμένες δισφαινόλες, με την ομάδα του υδροξυλίου και με μια γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου. Η χαμηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού ($logK_{OW}$) υποδηλώνει λιποφιλικότητα της συγκεκριμένης ένωσης και την τάση της να προσδένεται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα. Συνεπώς είναι πιθανή η κατανομή σε φάση ιζήματος και για αυτό η BPA έχει προσδιοριστεί σε ιζήματα κόλπων (Birkett and Lester, 2003).

Η BPA εμφανίζει επίσης μέτρια υδατοδιαλυτότητα 120 mg/L και χαμηλή πτητικότητα (Staples et al., 1998), ενώ είναι σχεδόν απίθανο να υποστεί υδρόλυση και φωτόλυση (Birkett and Lester, 2003). Η οιστρογενής δραστηριότητα των υδροξυλιωμένων δισφαινολών επηρεάζεται από το μέγεθος και τη χημική φύση των υποκαταστατών στο κεντρικό γεφυρωμένο άτομο του άνθρακα (Birkett and Lester, 2003) με την πιο ενεργή ένωση να περιέχει δύο προπυλο – αλυσίδες στο γεφυρωμένο άνθρακα. Μια πρόσφατη μελέτη των Chen et al. (2002) έδειξε πως και άλλες υδροξυλιωμένες δισφαινόλες, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, είναι ελαφρώς οιστρογενείς. Εκτός από την ασθενή οιστρογονική συμπεριφορά, η BPA έχει παρουσιάσει και κάποια αντί – ανδρογενή δραστηριότητα (Birkett and Lester, 2003).

2.2.2. Προέλευση και χρήση της BPA

Η παραγωγή της BPA βρίσκεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, με ένα πολύ μεγάλο ποσοστό, άνω του 90%, να χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών και επιβραδυντικών φλόγας. Η χρήση αυτών των πλαστικών γίνεται σε συσκευασίες ποτών και τροφίμων, για παράδειγμα στην εσωτερική επένδυση μεταλλικών κονσερβών φαγητού, στα καπάκια μπουκαλιών και σε αγωγούς ύδρευσης. Κάποιες άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν προσθετικά σε θερμαντικό χαρτί, χρώματα σε σκόνες, καθώς και ως αντιοξειδωτικά σε πλαστικά. Η Ευρωπαϊκή Ένωση κατέχει το 30% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής BPA. Από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει προκύψει ότι όταν υπάρχει η BPA στην εσωτερική επένδυση σε κονσέρβες φαγητού, υπάρχει περίπτωση να περάσει στο προϊόν και κατά συνέπεια αυτό να αποκτήσει οιστρογενή δράση. Στις κονσέρβες που περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε BPA, έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση στο περιεχόμενο της κονσέρβας ανέρχεται σε 80 μg/kg. Οι πειραματικές αυτές τιμές βρίσκονται κάτω από το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, που είναι 3 mg/kg για τις συγκεντρώσεις της BPA σε κονσέρβες φαγητού. Η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να βρίσκεται τόσο στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, όσο και στα επεξεργασμένα απόβλητα και την επεξεργασμένη ιλύ. Για τα επιφανειακά νερά έχουν αναφερθεί χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων (0.0005 – 0.41 μg/L) και για τα ιζήματα (0.01 – 0.19 mg/kg). Η BPA μπορεί να καταλήξει στο περιβάλλον και κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, αλλά και από τη διαρροή της από τα τελικά προϊόντα. Ως σημαντική πηγή της BPA που υπάρχει στο περιβάλλον, μπορούν να θεωρηθούν τα διασταλλάγματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, καθώς έχουν μετρηθεί μέσες συγκεντρώσεις 269 μg/L. Ωστόσο, οι βιομηχανικές πηγές είναι αυτές που θεωρούνται ως η κύρια πηγή της BPA (Φροντιστής, 2011).

2.2.3. Συγκεντρώσεις της BPA στο υδατικό περιβάλλον

Με βάση τη χημική ανάλυση E-screen οι συγκεντρώσεις BPA από 2 έως 5 μg/L προκαλούν ορμονικές επιπτώσεις. Η BPA είναι μετρίως τοξική στα ψάρια, με τιμές LC_{50} (Lethal Concentration) και EC_{50} (Effective Concentration), που κυμαίνονται από 1.1 και 10 mg/L αντίστοιχα. Έχει παρατηρηθεί ότι η BPA σε συγκεντρώσεις 640 g/L, που παρέχονται μέσω του νερού, μπορεί να προκαλέσει αναπαραγωγικές διαταραχές σε χονδροκέφαλο μικρό ψάρι. Συγκέντρωση BPA 16 g/L σε αρσενικό χονδροκέφαλο μικρό ψάρι, υποδηλώνει αναστολή της σπερματογένεσης. Τα επίπεδα της BPA σε επιφανειακά νερά είναι από μια έως αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερα, σε σύγκριση με αυτά που παρατηρούνται στους εξεταζόμενους οργανισμούς (Φροντιστής, 2011).

2.2.4. Βιοαποδόμηση της BPA

Οι χρόνοι ημιζωής για την BPA κυμαίνονται από 1 μέχρι 180 ημέρες για το έδαφος, από 0.74 μέχρι 7.4 ώρες για την ατμόσφαιρα, από 3 μέχρι 360 ημέρες για τα υπόγεια νερά και από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Groshart et al., 2001). Όταν η BPA βρεθεί στο έδαφος, παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα, ενώ είναι πιθανό να αποδομηθεί υπό αερόβιες συνθήκες. Όσον αφορά στη μικροβιακή αποδόμηση της BPA, υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποδομήσουν. Οι μελέτες όμως που αφορούν τη βιοαποδόμησή της, είναι αντικρουόμενες. Ορισμένες χαρακτηρίζουν την BPA ως βιοαποδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες. Άλλες μελέτες υποστηρίζουν, ότι η βιοαποδόμησή της πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς ή δεν συμβαίνει καθόλου (Groshart et al., 2001). Όσον αφορά τις αναερόβιες συνθήκες δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Τα διαφορετικά και αντικρουόμενα αποτελέσματα που αφορούν τη βιοαποδόμηση της BPA, είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, που εξετάστηκαν, καθώς υπάρχουν διαφορές στην ποσότητα και το είδος των μικροοργανισμών, όπως και στη συγκέντρωση της BPA. Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της BPA μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να περιορίζουν ή να αναστέλλουν τη μικροβιακή αποδόμηση. Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η παρουσία οξυγόνου είναι παράγοντες, που επηρεάζουν σημαντικά τη βιοαποδόμηση της BPA. Συνεπώς σε συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστέθηκε BPA, η αποδόμηση είναι πιθανό να λάβει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής της BPA σε υδατικά συστήματα, που κυμαίνονται από 24 ώρες έως και 6 μήνες. Αντίθετα, σε υδατικά συστήματα, στα οποία σταδιακά προστέθηκε η ένωση, η αποδόμηση πραγματοποιείται με γρηγορότερους ρυθμούς. Σ’αυτή την περίπτωση, οι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από 2.5 έως 4 ημέρες. Τέλος, η απουσία οξυγόνου φαίνεται να επηρεάζει την αποδόμηση, καθώς οι χρόνοι ημιζωής σε υδατικά συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστίθεται η BPA υπό αναερόβιες συνθήκες, κυμαίνονται από 96 ώρες μέχρι 24 μήνες (Groshart et al., 2001).

2.2.5. Ενδοκρινική και τοξική δράση της BPA

Η BPA έχει την ικανότητα να μιμείται τη δράση ενδογενών ορμονών και να επηρεάζει την ενδοκρινική λειτουργία των οργάνων, για το λόγο αυτό έχουν γίνει αρκετές μελέτες που αφορούν την ορμονική της δράση. Η ορμονική δράση της BPA συνίσταται στην ικανότητά που παρουσιάζει να συνδέεται με τους υποδοχείς οιστρογόνων στη θέση της 17β – οιστραδιόλης, προκαλώντας ορμονικές διαταραχές, ενώ εμφανίζει 10000 – 100000 φορές ασθενέστερη ορμονική δράση σε σχέση με το φυσικό οιστρογόνο 17β – οιστραδιόλη. Επίσης δεν θεωρείται καρκινογόνος ουσία. Από μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την τοξικότητα της BPA, προκύπτει ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 mg/kg bw/day μπορούν να έχουν επιδράσεις στους οργανισμούς. Αναφορικά με τα θηλαστικά, τοξικές επιδράσεις μπορεί να προκληθούν και με μικρότερες δόσεις BPA (2 – 20 μg/kg bw/day), συγκεντρώσεις δηλαδή που συναντώνται στο περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η επίδραση της BPA στα ζώα και τον άνθρωπο δεν τεκμηριώνεται πλήρως, καθώς πολλές φορές τα αποτελέσματα των δοκιμών δεν επαναλαμβάνονται. Από άλλες μελέτες προέκυψε ότι η συγκέντρωση της BPA για την οποία δεν παρατηρούνται επιπτώσεις (NOAEL, no-observed-adverse-effect-level) σε ποντίκια, είναι ίση με 5 mg/kg bw/day. Με βάση αυτήν την τιμή και χρησιμοποιώντας την τιμή 100 ως παράγοντα αβεβαιότητας (10 για διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα είδη και 10 για διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα άτομα του ίδιου είδους), η ανεκτή τιμή καθημερινής πρόσληψης από τον άνθρωπο υπολογίστηκε ίση με 0.05 mg/kg bw/day. Η ίδια τιμή προτάθηκε και από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος βασισμένη σε μείωση του βάρους του σώματος που παρατηρήθηκε σε ποντίκια μετά τη χορήγηση 5 mg/kg bw/day BPA για 103 εβδομάδες και χρησιμοποιώντας κατάλληλο συντελεστή αβεβαιότητας (Φροντιστής, 2011).

2.2.6. Έκθεση του ανθρώπου

Η BPA παρουσιάζει πολύ χαμηλή τάση ατμών, συνεπώς το ποσοστό έκθεσης του ανθρώπου μέσω της εισπνοής είναι πολύ μικρό. Επίσης η πρόσληψη μέσω του δέρματος, δε θεωρείται συνηθισμένη, με εξαίρεση τους ανθρώπους που εργάζονται σε εργοστάσια παραγωγής BPA, καθώς και προϊόντων της. Παράλληλα η χρήση της BPA σε οδοντικά σφραγίσματα θεωρείται πηγή έκθεσης για τον ανθρώπινο οργανισμό, ωστόσο λαμβάνει χώρα για μικρό χρονικό διάστημα. Η κυριότερη οδός πρόσληψής της BPA θεωρείται η διατροφή και τα τρόφιμα που καταναλώνει ο άνθρωπος. Η έκθεση του ανθρώπου στη BPA οφείλεται σε μεταφορά της ένωσης από τα υλικά συσκευασίας. Από μελέτες εκτίμησης κινδύνου, η έκθεση του ανθρώπου στη BPA μέσω της τροφής υπολογίζεται να κυμαίνεται από 0.02 μg/kg bw/day έως 59 μg/kg bw/day στους ενήλικες. Άμεση χημική ανάλυση των τροφίμων σε συνδυασμό με τους δείκτες κατανάλωσης έδειξαν, ότι η ημερήσια πρόσληψη BPA κυμαίνεται από 0.005 έως 0.37 μg/kg bw/day. Γενικά, η πρόσληψη της BPA είναι μικρότερη από 1 μg/kg bw/day. Θεωρώντας ότι η πρόσληψη της BPA πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει ειδικό όριο «μετανάστευσης» (Specific Migration Limit – SML) της BPA από το δοχείο αποθήκευσης στην τροφή, το οποίο είναι ίσο με 3 mg/kg τροφής (Φροντιστής, 2011).

2.3. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.3.1. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας τις τελευταίες δεκαετιες έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και ακολούθως στο περιβαλλον. Η ανάγκη της προστασίας του περιβάλλοντος και της αρμονικής συνύπαρξης του ανθρώπινου είδους με τους λοιπούς έμβιους οργανισμούς οδήγησε στην ανάγκη ερευνάς και ανάπτυξης νέων μεθόδων αντιρρύπανσης, δεδομένου ότι οι συμβατικές (π.χ. βιολογικές) μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να αντιμετωπίσουν το ζήτημα της καταστροφής των τοξικών και μη-βιοαποδομήσιμων ρύπων

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη χρήση των λεγόμενων «Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Με τον όρο αυτό ορίζονται οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλα όχι αποκλειστικά ,στη δημιουργία 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 .

Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι ο οζονισμός (O_3, O_3/UV-B, O_3/H_2O_2), H_2O_2/UV-B, η φωτόλυση (UV-B,C), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση η χρήση υπερήχων κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία 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

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων (Φροντιστής, 2011).

Οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^{\bullet}$) με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 2.1), ενώ παράλληλα δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 2.1. *Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών.*

Χημικό είδος	**Δυναμικό οξείδωσης, V**
Φθόριο (F_2)	3.05
Ρίζες υδροξυλίου ($HO^{\bullet}$)	**2.80**
Όζον (O_3)	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου ($HO_2^{\bullet}$)	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα. (MnO^{-}_4)	1.507
Υποχλωριώδες οξύ (HClO)	1.482
Χλώριο (Cl_2)	1.36
Οξυγόνο (O_2)	1.229

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 H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O 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 (Πούλιος, 2007).

2.3.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Προηγμένων 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 OH• 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 βιοαποκοδομήσιμων 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 προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι:

• Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.

• Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Πούλιος).

2.3.3. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Ως πιο αντιπροσωπευτικός ορισμός της φωτοκατάλυσης αναφέρεται ως 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. Προκειται για μια μεθοδο που πρακτικά μιμείται τη φύση δηλαδή τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμου με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός (Πούλιος, Gaya and Abdulah 2008).

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως $OH^{\bullet}$) 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 (TiO_2, ZnO, WO_3, CdS, $BiVO_4$) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος 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 (Μάνιος, 2003).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική (Πούλιος).

Τα τελευταία χρόνια η φωτοκατάλυση αναπτύχθηκε ραγδαία ως μέθοδος αντιρρύπανσης, λόγω του ότι πρόκειται για μία διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον (Φροντιστής, 2011).

Πλεονεκτήματα της μεθόδου (Χατζησυμεών, 2009):

- Χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, με αποτέλεσμα τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου, καθώς και την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα με ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

2.3.4. Το 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 μοντέλου 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 ιδιότητές 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 ημιαγώγιμων 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 (Παλαιολόγου, 2007).

2.3.5. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

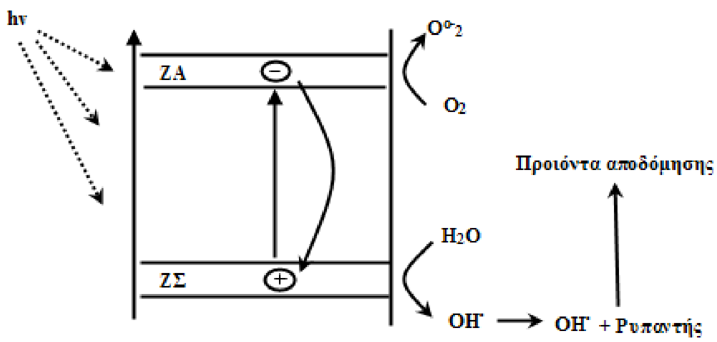
Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων, όπως αναφέρεται και παραπάνω, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι HO• αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Πούλιος, 2007).

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων 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 Eg.

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($hv>Eg$) 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 ($hv \geq Eg$) και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 2.2.). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη:

$h\nu \rightarrow e^- + h^+$



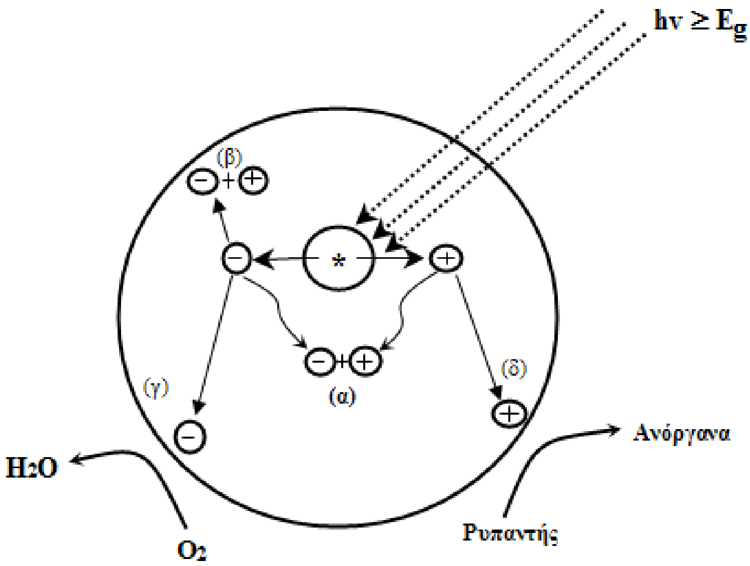
Εικόνα 2.2. Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκό-νης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) (Parsons, 2004).

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 (Parsons, 2004).

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 (Ξυνίδης, 2009).

Η ενεργειακή διαφορά Eg καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, 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 (Τσίμας, 2007).

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγώγιμο φωτοκαταλημμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου φαίνονται στην Εικόνα 2.3. (Parsons, 2004).



Εικόνα 2.3. Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτο-ηλεκτροχημικό στοιχείο (Parsons, 2004).

(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 ενδιάμεσου από τις αυτοδημιουργημένες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας προφανώς στην ελαχιστοποίησή του.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης είναι οι εξής (Ξεκουκουλωτάκης, 2008) :

Ακτινοβόληση καταλύτη ZnO και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:

$ZnO + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$

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 OH^- με τις οπές σε αλκαλικό περιβάλλον:

$h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$

$h_{vb}^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$

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

Οργανικό μόριο + $h_{vb}^+ \rightarrow$ Προϊόντα οξείδωσης

Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2, προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί ως δέκτης e^- :

$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet\,-}$

$O_2^{\bullet\,-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$

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

Οργανικό μόριο + $e_{cb}^- \rightarrow$ Προϊόντα Αναγωγής

Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών :

$e_{cb}^- + h_{vb}^+ \rightarrow$ Θερμότητα + $h\nu'$

Ετερογενής ZnO φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες ZnO:

Ρίζες ($OH^\bullet$, $HO_2^\bullet$) + Οργανικά συστατικά $\rightarrow$ Προϊόντα Αποδόμησης

Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, ZnO και ακτινοβόληση του διαλύματος η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

Οργανικές ενώσεις + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ + Ανόργανα ιόντα

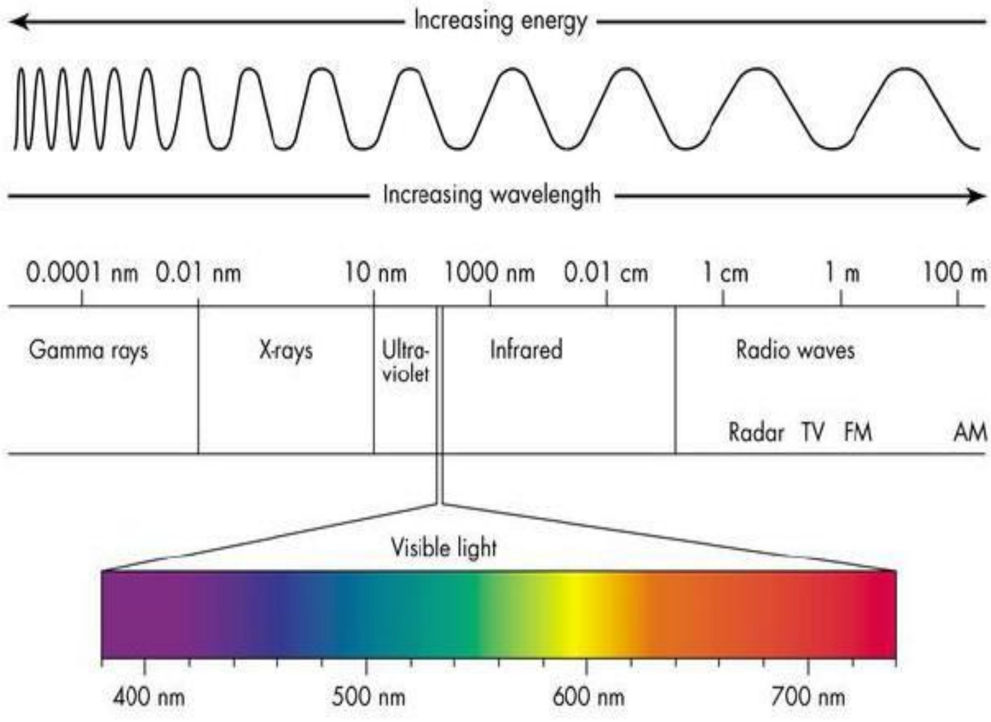
2.3.6. Ημιαγώγιμοι καταλύτες

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 $BiVO_4$. (Παλαιολόγου, 2007),

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 (Parsons, 2004). Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) 'ημιαγωγός n-τύπου', ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων.

Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπρόσθετα είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντίθετα το ZnO, αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό κενό μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας (E_g=3.2 eV), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm (Σχήμα 2.4) έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%-6%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή. (Parsons, 2004).



Σχήμα 2.4.Φάσμα ακτινοβολίας.

Ημιαγωγοί όπως το CdS, CdSe, Si, κ.α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{+2}, SeO_3^{-2}).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης, όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό την μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσης του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό εντατικές είναι οι προσπάθειες για ανάπτυξη αντιδραστήρων, όπου ο καταλύτης χρησιμοποιείται υπό μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα, ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσης του. Η ακινητοποίηση του καταλύτη και η χρήση του ως λεπτού υμενίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος, λόγω σημαντικής μείωσης της ενεργού επιφάνειας m^2/g, καθώς και την απενεργοποίηση του μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. (Πούλιος, 2007).

2.3.6. Παράγοντες που επιδρούν στην φωτο -ενεργοτητα

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 ιδιαιτέρως σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβόληση γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) (Malato, 2004).

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστικότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλει 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 (Gogate et al., 2004).

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:

Οργανικός ρύπος + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ + Ανόργανα οξέα

Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία 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 (Malato, 2004).

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 pH< pHpzc η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για pH>pHpzc 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 (Dutta et al, 2004).

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 (Τσίμας, 2007).

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. 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 (Gogate et al, 2004).

Τύπος του αντιδραστήρα

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την 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 ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

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 $OH^{\bullet}$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των $OH^{\bullet}$ 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 $OH^{\bullet}$. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $OH^{\bullet}$ 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 (Konstantinou and Albanis, 2004).

Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις (0–20 mW/cm^2), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 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 (Gogate et al., 2004).

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 CO^{3-}, HC^{3-} (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και 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 (Gogate et al., 2004).

2.3.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- **Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση.** Η δράση των υδροξυλίων, που παράγονται κυρίως από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς την 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** .Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα περιέχουν πολλές φορές, πέρα από παθογόνους μικροοργανισμούς και οργανικά μόρια (φυτοφάρμακα), τα οποία είναι τοξικά τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον. Συνεπώς, η φωτοκατάλυση βοηθάει στην καταστροφή των οργανικών αυτών μορίων, κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.
- **Χαμηλό κόστος.** Γνωρίζοντας ότι οι φωτοκαταλύτες έχουν σχετικά μικρό κόστος και ότι σε διάφορες μονάδες χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας, το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά χαμηλό. Παράλληλα η δυνατότητα για ανάκτηση και επαναχρησιμοποιήση των φωτοκαταλυτών, συνεπάγεται περαιτέρω μείωση του κόστους στην εφαρμογή της μεθόδου, ενώ δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον με επιπλέον χημικούς ρύπους. (Μανιός, 2003).
- Η απαίτηση σε O_2 της διεργασίας της φωτοκατάλυσης ικανοποιείται από την αφθονία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα.
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης, ιδιαίτερα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Λειτουργεί σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.

- ❖ Μπορεί να εφαρμοστεί και για χαμηλές συγκεντρώσεις ενός ρύπου.
- ❖ Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).

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

- Σε μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την ψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να αλλοιωθούν πολύ γρήγορα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός, με αποτέλεσμα να χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Ένα σημαντικό πρόβλημα για τον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας αποτελεί το γεγονός, ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, λόγω της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό.
- Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός, ότι στην περίπτωση που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μια δαπανηρή, αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

Αξίζει να αναφερθεί ότι μελετούνται τρόποι, για να αλλάξουν οι μαγνητικές ιδιότητες του μορίου καταλυτών, ώστε να είναι ευκολότερο να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στέρεες επιφάνειες, όπως οι ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός (Κωσταδήμα, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματική Διαδικασία

3.1. Παρασκευή καταλυτών

3.1.1. Ακινητοποιημένοι καταλύτες ZnO σε γυάλινο υπόστρωμα

Για την σύνθεση καταλυτών ZnO σε γυάλινο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η θερμική μέθοδος. Υδατικό διάλυμα ZnO παρασκευάστηκε αρχικά με την προσθήκη 4 gr ZnO (Fluka, ZnO amorphous καθαρότητας ≥ 99%) σε ένα λίτρο απεσταγμένου ύδατος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάδευση του διαλύματος με τη βοήθεια υπερηχητικής ακτινοβολίας (T460H, Windaus) με συχνότητα 80 kHz για 120 λεπτά για να αυξηθεί η διασπορά του ZnO στο νερό. Κόπηκαν δεκαεπτά γυάλινες αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου σε κατάλληλες διαστάσεις (1.5 cm×1.5 cm) , οι οποίες αρχικά τοποθετήθηκαν σε αραιωμένο διάλυμα 40% HF για 90 min με σκοπό να καθαριστούν πλήρως και να γίνει τραχιά η επιφάνεια τους. Στην συνέχεια έγινε ξέπλυμα με υδατικό διάλυμα NaOH (0,01M) έτσι ώστε να αυξηθεί ο αριθμός των OH ομάδων (Behnajady et al., 2007). Στο στάδιο αυτό το υδατικό διάλυμα 4 g/L ZnO τοποθετήθηκε με την χρησιμοποίηση πιπέτας σε όλες γυάλινες πλάκες. Παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα με διαφορετικές ποσότητες διαλύματος ZnO τοποθετημένο πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα, οι οποίες φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 3. Στην συνέχεια τα γυάλινα πλακίδια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 120^{0}C για 60 min για ξήρανση. Αμέσως μετά οι γυάλινες πλάκες ψήθηκαν στους 500^0 C για 3 h έτσι ώστε να γίνει καλά η επαφή του τοποθετημένου διαλύματος πάνω στην γυάλινη πλάκα. Τέλος, οι γυάλινες πλάκες ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό για να αφαιρεθούν τα σωματίδια ZnO που δεν προσκολλήθηκαν επαρκώς στο γυαλί και τοποθετήθηκαν στους 100 ^{o}C για 30 λεπτά, ώστε να ξηρανθούν.

.

Πίνακας 3.1 Καταλύτες ZnO ακινητοποιημένοι πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Διακυμάνσεις των παραμέτρων παρασκευής τους.

Όνομα καταλύτη	**Μάζα ZnO που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mg)**	**Θερμοκρασία πυρακτώσεως (^oC) - Χρόνος πυράκτωσης (h)**
B1	1,2	500^0 C - 3 h
B2	1	500^0 C - 3 h
B3	0,2	500^0 C - 3 h
B4	1,9	500^0 C - 3 h
B5	3,7	500^0 C - 3 h
B6	15,3	500^0 C - 3 h
B7	1,4	500^0 C - 3 h
B8	11,5	500^0 C - 3 h
B9	0,6	500^0 C - 3 h
B10	0,8	500^0 C - 3 h
B11	0,2	500^0 C - 3 h
B12	0	500^0 C - 3 h
B13	0	500^0 C - 3 h
B14	0,1	500^0 C - 3 h
B15	17,5	500^0 C - 3 h
B16	0	500^0 C - 3 h
B17	4,8	500^0 C - 3 h
Θ2	3,7	500^0 C - 3 h

Έπειτα από επιλογή χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα οι πιο αντιπροσωπευτικές γυάλινες πλάκες. Οι υπόλοιπες απορρίφθηκαν λόγω της πολύ μικρής μάζας του καταλύτη που ακινητοποιήθηκε πάνω τους, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα της διαδικασίας ή του παρατηρητή. Έτσι επιλέχτηκαν οι παρακάτω πλάκες.

Πίνακας 3.2. Καταλύτες ZnO ακινητοποιημένοι πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα που τελικά χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Διακυμάνσεις των παραμέτρων παρασκευής τους.`

Όνομα καταλύτη	**Μάζα ZnO που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mg)**	**Θερμοκρασία πυρακτώσεως (^oC) - Χρόνος πυράκτωσης (h)**
B1	1,2	500^0 C - 3 h
B2	1	500^0 C - 3 h
B7	1,4	500^0 C - 3 h
B10	0,8	500^0 C - 3 h
B15	17,5	500^0 C - 3 h
B17	4,8	500^0 C - 3 h
Θ2	3,7	500^0 C - 3 h

3.1.2. Υδατική μήτρα

- **Υπερκάθαρο νερό (ultrapure water) :** Συλλέχθηκε από ένα σύστημα καθαρισμού του νερού (EASYpureRF - Barnstead / Thermolyne, ΗΠΑ), Millipore σε pH = 6,1 που βρίσκεται στο εργαστήριο.

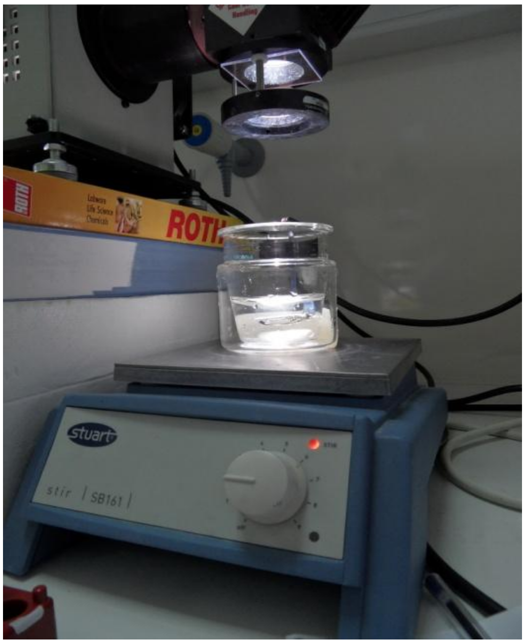
- **Απόβλητο:** Συλλέχθηκε από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του δήμου Χανίων. Χαρακτηριστικά του αποβλήτου που μετρήθηκαν είναι → COD=7,8 mg / L , TSS=0.02 gr/L ,pH=8 και η αγωγιμότητα του ήταν 820 μS / cm..

3.2. Πειραματικός Εξοπλισμός

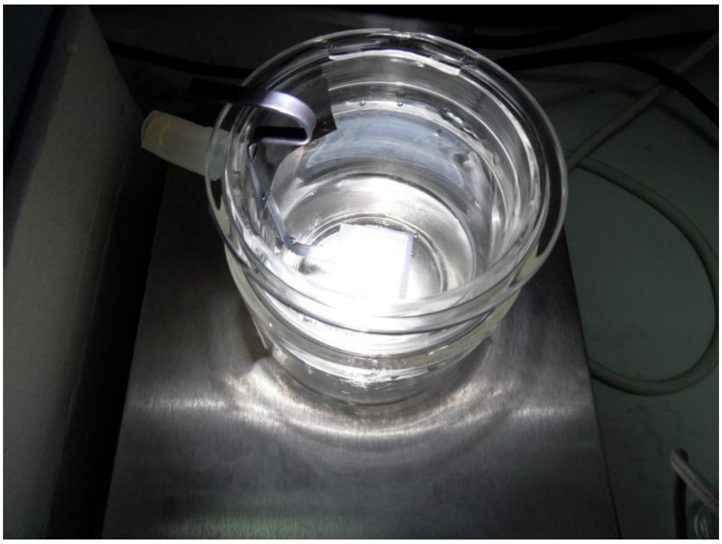
Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

Τα πειράματα διεξήχθηκαν σε έναν φωτοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), χωρητικότητας 150 mL, εργαστηριακής κλίμακας. Αυτός ο αντιδραστήρας θεωρείται ως κλειστό σύστημα γιατί κατά την διάρκεια της λειτουργίας του δεν υπάρχουν εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κυλινδρικό ποτήρι ζέσεως, με εσωτερικό διπλό γυάλινο τοίχωμα Ace Glass (Vineland, NJ, USA). Το ποτήρι αυτό τοποθετείται πάνω σε μια μαγνητική πλάκα και με τη βοήθεια ενός μαγνήτη, επιτυγχάνεται πλήρης ανάδευση, ώστε το διάλυμα να θεωρείται ομοιογενές ως προς τη συγκέντρωση καθ΄όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150W. Με την χρήση της λάμπας η οποία προσομοίωντας την ηλιακή ακτινοβολία καταφέρνουμε να διασπαστεί ο οργανικός ρύπος 17α-Αιθινυλοιστραδιολη. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που θα εξερχόταν από τον αντιδραστήρα.

Ο προσδιορισμός της ροής φωτονίων κατά την ακτινοβόληση διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την ακτινομετρική μέθοδο με χρήση νιτροβενζαλδεΰδης (NBA) η οποία μετατρέπεται φωτοχημικά σε 2 – νιτροβενζοϊκό οξύ (Allen et al., 2000; Galbavy et al., 2010). Η ροή των φωτονίων υπολογίστηκε ίση με 9 10^{-5} einstein/(L s) ή 2 W/m^2, για τον αντιδραστήρα των 64 mL που χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα πειράματα αυτής της εργασίας (Φροντιστής, 2011).



Εικόνα 3.1.: πειραματική διάταξη φωτοαντιδραστήρα



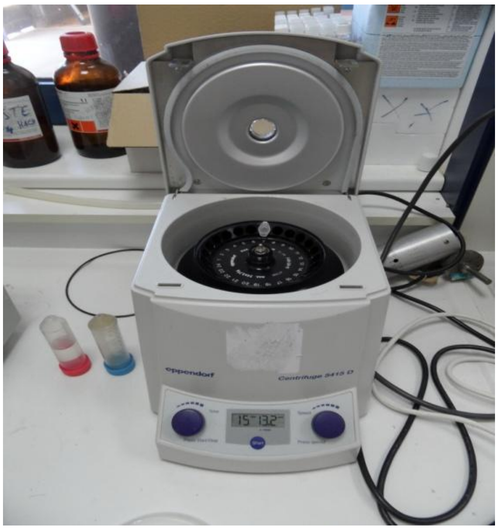
Εικόνα 3.2.: πειραματική διάταξη φωτοαντιδραστήρα

Ζύγιση

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιήθηκε σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

Φυγοκέντριση

Στο τέλος κάθε πειράματος της φωτοκατάλυσης, όπου ο καταλύτης που χρησιμοποιούταν ήταν υπό μορφή κόνεως ή η υδατική μήτρα ήταν υγρό αποβλητο δευτεροβάθμιας εκροής έπρεπε να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα σωματίδια, για να μην προκύψουν εσφαλμένα αποτελέσματα στις μετρήσεις που θα ακολουθούσαν στον χρωματογράφο. Για το λόγο αυτό γινόταν φυγοκέντριση των δειγμάτων, που λαμβάνονταν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για 15 min και με ταχύτητα 13200 rpm. Για την φυγοκέντριση χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf.



Εικόνα 3.3.: Φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D (Eppendorf).

pH

Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε κάνοντας χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments.

Υγρή χρωματογραφία

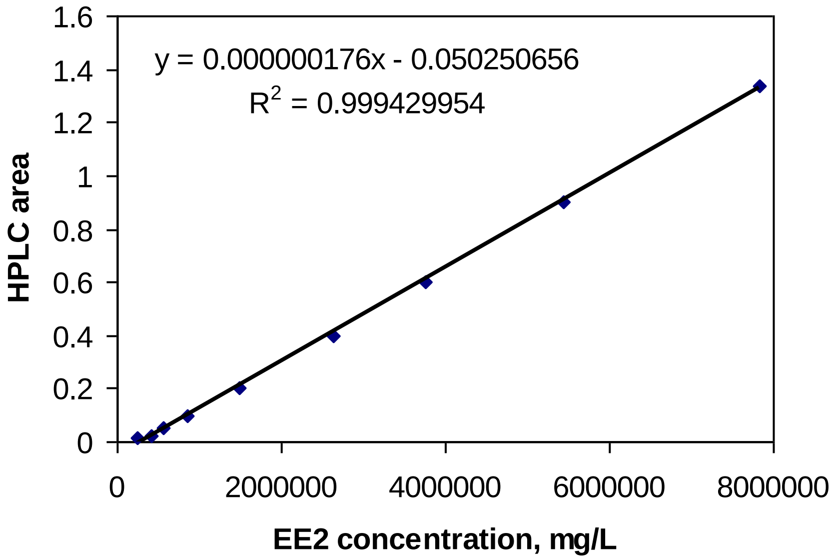
Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού και φθορισμού (High Performance Liquid Chromatogaphy – UV/Vis Diode Array/Fluorescence, HPLC – DAD/Fluorescence). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C_{18} με διαστάσεις 250×4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ΄ όγκο, με ροή 1 mL/min. Η ένωση ΕΕ2 ανιχνεύτηκε με τον ανιχνευτή φθορισμού, στον οποίο το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ήταν 305 nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 7 λεπτά. Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης, πρότυπα διαλύματα της ουσίας ΕΕ2 συγκέντρωσης 100 mg/L σε ακετονιτρίλιο αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 1 έως 480 μg/L. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρων των δύο τιμών. Στον Πίνακα 3.2.4 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών, t_R, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των οιστρογόνων και της BPA. Επιπλέον, στο Σχήμα 3.2.5 δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για την ΕΕ2 (Φροντιστής, 2011).

Εικόνα 3.4.: Χρωματογράφος τύπου Alliance 2690

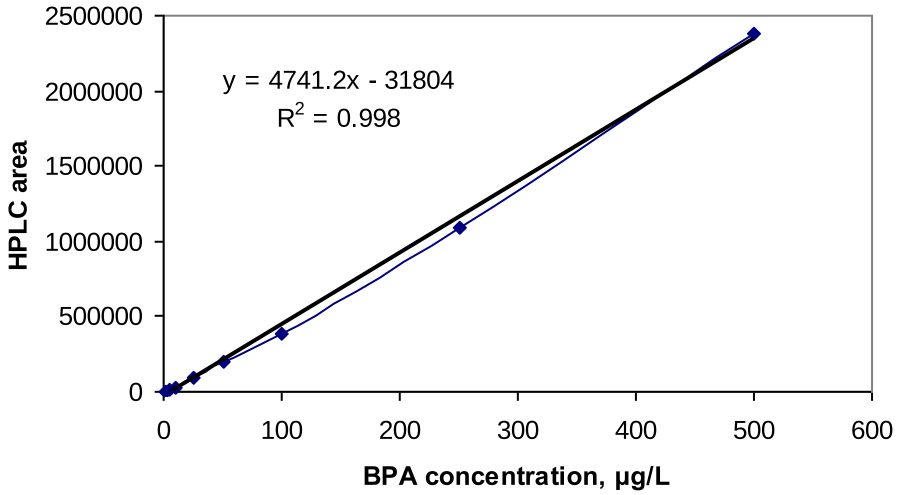
Πίνακας 3.3. Χρόνοι συγκράτησης, t_R, όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών (Φροντιστής, 2011).

	17α – Αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2)	**Δισφαινόλη A (BPA)**
t_R, λεπτά	5.126	4.334
LOD, μg/L	2.11	2.32
LOQ, μg/L	0.63	0.68

(α)



(β)



Σχήμα 3.1.:Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2 και (β) Δισφαινόλη (BPA).

3.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά παρασκευαζόταν διάλυμα 64 mL με συγκέντρωση αιθινυλοιστραδιόλης σε [EE2]=100μg/L. Για την παρασκευή 64 mL προσθέτονταν 1.28 mL αρχικού διαλύματος [EE2] =5000μg/L και 62.72 mL υπερκάθαρου νερού.

Το διάλυμα αυτό αναδευόταν μαγνητικά καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος χωρίς να γίνεται διαβίβαση αέρα. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε (ZnO) βρισκόταν ακινητοποιημένος πάνω σε υπόστρωμα υάλου, με εξαίρεση κάποια πειράματα στα οποία τοποθετήθηκε υπό μορφή αιωρήματος (κονιάματος) , με σκοπό την σύγκριση των δύο αυτών μεθόδων. Όσον αφορά στον ακινητοποιημένο καταλύτη πάνω στο υπόστρωμα υάλου, η τοποθέτηση του στο διάλυμα γινόταν με ένα υποστηρικτικό μέταλλο τιτανίου, το οποίο το κρατούσε σταθερό. Το διάλυμα αναδευόταν μαγνητικά για 10 min με απουσία ακτινοβολίας, στο σκοτάδι, με σκοπό να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπίας προσρόφησης των μορίων της ΕΕ2 στην επιφάνεια του καταλύτη. Μετά τα 10 min άρχιζε η ακτινοβόληση του διαλύματος και ξεκινούσε η διαδικασία της φωτοκατάλυσης, με αυτή να είναι η χρονική στιγμή t=0 min για το πείραμα. Σε κάθε πείραμα λαμβάνονταν δείγματα ανά χρονικά διαστήματα, τα οποία ήταν 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75 και 90 min. Στα πειράματα που ο καταλύτης τοποθετήθηκε υπό μορφή αιωρήματος, γινόταν πάλι μαγνητική ανάδευση 10 min στο σκοτάδι. Μετά τα 10 min ξεκινούσε η ακτινοβόληση του διαλύματος, και τα δείγματα λαμβάνονταν ακριβώς όπως περιγράφηκε παραπάνω. Στην περίπτωση του αιωρήματος τα δείγματα φυγοκεντρίζονταν στις 13200 rpm για 15 min, ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης από αυτά. Μετά την φυγοκέντριση τα δείγματα που λαμβάνονταν στα παραπάνω χρονικά διαστήματα χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ενδοκρινικών διαταρακτών με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας.

Σημειώνεται ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, με σταθερή θερμοκρασία 25 ^{o}C. Επίσης ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν πάνω στην μαγνητική πλάκα με τέτοιο τρόπο, ώστε να δέχεται σε κάθε πείραμα την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας. Τέλος όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, καθαρίζονταν και ξεπλένονταν προσεκτικά μόνο με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

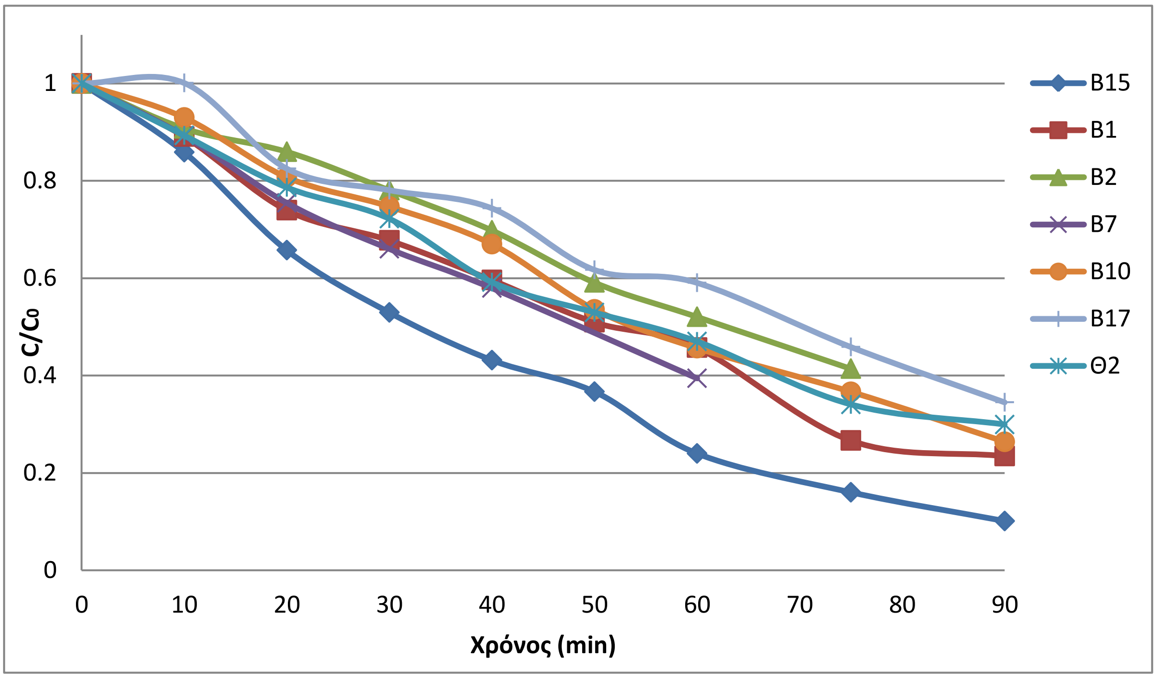
Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 7 ακινητοποιημένοι καταλύτες ZnO, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στους παραπάνω πίνακες 3.1 και 3.2. αντίστοιχα. Μελετήθηκε η επιδράση διάφορων λειτουργικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, με στόχο να διαπιστωθεί, σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2 εμφανιζόταν υψηλότερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη, η επίδραση του καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2,η σταθερότητα του ZnO, η επίδραση της υδατικής μήτρας και τέλος η αλληλεπίδραση της συγκέντρωσης των ουσιών ΕΕ2-BPA κατά τη δημιουργία μιγμάτων.

4.1. Επίδραση της ποσότητας του ακινητοποιημένου καταλύτη (ZnO)

Μελετήθηκε η επίδραση της ακινητοποιημένης μάζας του ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα με την πραγματοποίηση 7 πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μάζες του καταλύτη ZnO σε διάλυμα 100 μg/L ΕΕ2 σε υπερκάθαρο νερό .

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.1., παρουσία του καταλύτη Β15 παρατηρήθηκε 90% διάσπαση της ΕΕ2 σε χρόνο 90 min. Έπειτα ακολουθούν οι καταλύτες Β1, Β10, Θ2 και Β17 με ποσοστά απομάκρυνσης 77%, 74%, 70% και 66%, αντίστοιχα. Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του Β15 αποδίδεται στη διαφορά ποσότητας ZnO που έχει ακινητοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια των γυάλινων υποστρωμάτων. Συγκεκριμένα, στον καταλύτη Β15 έχουν ακινητοποιηθεί 17,5 mg ZnO. Στη συνέχεια, ακολουθούν οι καταλύτες Β1 με 1.2 mg, Β2 με 1 mg, Β10 με 0,8 mg , Β7 με 1.4 mg, Β17 με 4.8 mg και Θ2 με 3,7 mg. Ο καταλύτης B2 παρουσιάζει απομάκρυνση 60%, στην προκειμένη περίπτωση όμως αυτό το ποσοστό απομάκρυνσης αντιστοιχεί σε χρόνο 75 min, καθώς κατέστει αδύνατη η μέτρηση στα 90 min. Το ίδιο συνέβη και με το καταλύτη B7 που όμως επιτυγχάνει το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης (60%) αλλά ταχύτερα στα 60 min.

Επομένως παρατηρούμε ότι σε ένα εύρος από 0,8 έως 4,8 mg ακινητοποιημένης μάζας καταλύτη ZnO πάνω στο γυάλινο πλακίδιο το ποσοστό της απομάκρυνσης της EE2 κυμαίνεται στο 70% (66%-74%) περίπου, ενώ καθώς αυξάνουμε την μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του καταλύτη B15. Ωστόσο ο καταλύτης B15 με την μεγαλύτερη ποσότητα μάζας ακινητοποιημένου ZnO ίση με 17,5 mg ZnO αν και προκάλεσε την υψηλότερη αποδόμηση της EE2 σε σχέση με τους υπόλοιπους, θεωρήθηκε αναξιόπιστος λόγω της μεγάλης αρχικής ξέπλυσης του καταλύτη στο υγρό διάλυμα και της ανάμειξης του με την υδατική μήτρα. Αναλυτικότερα, η ποσότητα του ZnO που αποκολλήθηκε από το γυαλί ήταν τόσο μεγάλη ώστε ο στερεός αιωρούμενος καταλύτης ήταν καθαρά ορατός ακόμα και με γυμνό ματί μέσα στο υγρό απόβλητο. Επομένως, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι το πείραμα γίνεται με καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος (βλέπε παράγραφος 4.2) και αυτό επιδρά ισχυρά στην απόδοση της διεργασίας.



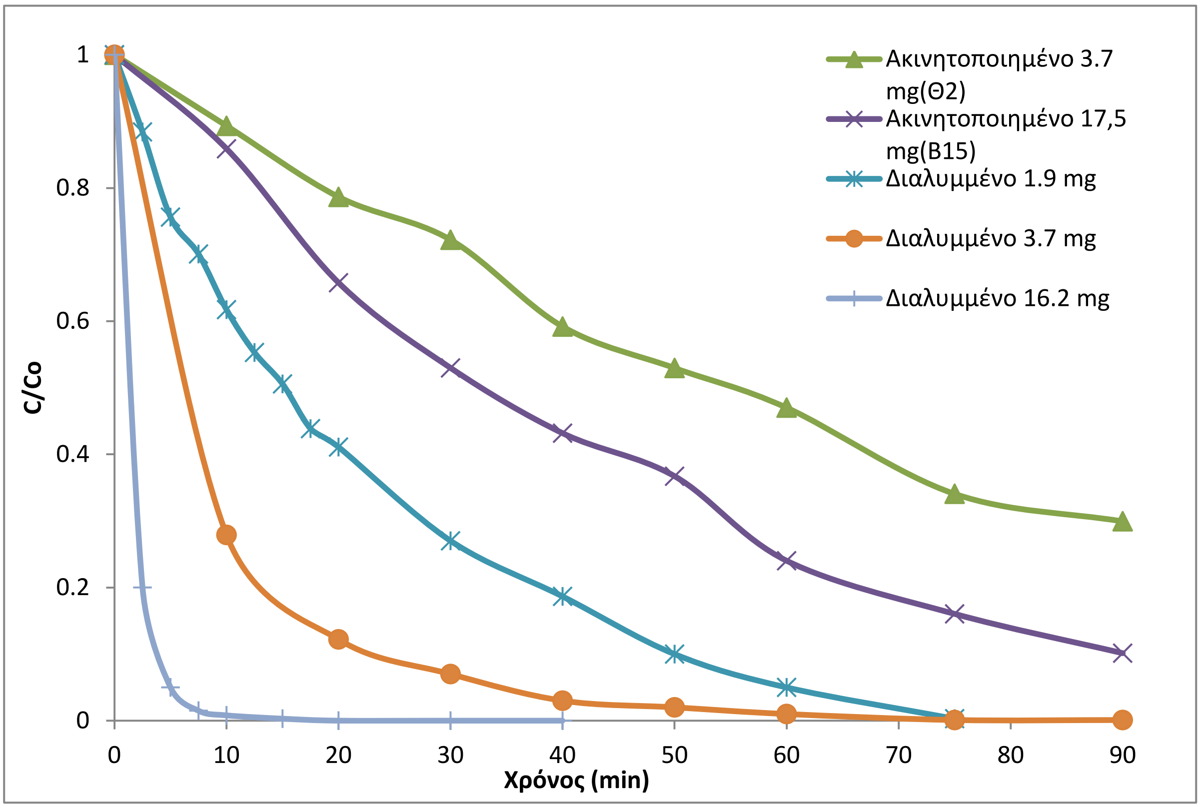
Διάγραμμα 4.1 *Επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [ΕΕ2] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C. Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζες των ακινητοποιημένων καταλυτών [B1]=1.2 mg, [B2]=1 mg, [B10]=0,8 mg [B7]=1.4 mg, [B15]= 17.5 mg, [B17]= 4.8mg, [Θ2]= 3,7 mg*

4.2. Σύγκριση ακινητοποιημένου και υπό μορφή αιωρήματος καταλύτη

Μελετήθηκε η επίδραση της ακινητοποιημένης μάζας του ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα σε σύγκριση με την προσθήκη αιωρήματος της ιδιας και της μισής ποσότητας καταλύτη ZnO με την πραγματοποίηση 3 περαιτέρω πειραμάτων (υπό μορφή αιωρήματος).

Συγκρίνουμε τη δραστηριότητα μεταξύ ακινητοποιημένου ZnO και κόνεως ZnO σε ποσότητα 1.9 mg, 3.7 mg και 17.5 mg διαλυμένη μέσα σε υδατικό διάλυμα με υπερκάθαρο νερό στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Πλήρης αποδόμηση της ΕΕ2 επιτεύχθηκε μετά από περίπου 60, 40 και 5 λεπτά για 1.9, 3.7 και 16.3 mg ZnO, αντίστοιχα. Αντίθετα, η αποδόμηση της ΕΕ2 δεν υπερβαίνει το 70-90% μετά από 90 λεπτά της αντίδρασης με τα αντίστοιχα πλακιδια με ακινητοποιημένο ZnO.

Τα υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης επετεύχθησαν στα πειράματα που υπηρχε παρουσία ZnO σε μορφή αιωρήματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις καλύτερες συνθήκες ανάμειξης όπου επιτυγχάνεται η όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή των μορίων της ΕΕ2 με τον καταλύτη, σε σύγκριση με την περίπτωση όπου ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Ακόμη μπορεί να αποδοθεί στα υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης των οργανικών ουσιών στην καταλυτική επιφάνεια αφού η προσφερόμενη επιφάνεια όπου προσροφούνται και αντιδρούν τα μόρια της ΕΕ2 είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του αιωρήματος. Ωστόσο, παρά τα υψηλά και γρήγορα ποσοστά αποδόμησης της ΕΕ2 με καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος, το σημαντικό πλεονέκτημα των ακινητοποιημένων καταλυτών, δηλαδή το γεγονός ότι δεν χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία για την ανάκτηση του καταλύτη μετά την φωτοκαταλυτική διεργασία, δεν μπορεί να παραβλεφθεί. Ειδικότερα, στις περιπτώσεις όπου βασικός στόχος των ερευνών είναι η εφαρμογή της επεξεργασίας σε μεγάλη κλίμακα.



Διάγραμμα 4.2. *Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα και σε μορφή αιωρήματος. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Ποσότητες σε αιώρημα 16,2 mg, 3.7 mg και 1.9 mg ZnO, [Θ2]=3.7 mg, [B15]= 17.5 mg.*

4.3.Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2 παρουσία του καταλύτη Θ2. Για αυτό τον σκοπό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη μισή ποσότητα (50 μg / L) της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2 (100μg/L) και με τα ¾ της ποσότητα αυτής (75 μg / L) για να διαπιστωθεί σε ποια περίπτωση η φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας ήταν πιο ικανοποιητική.

Μετά από 90 min επεξεργασίας γίνεται διάσπαση της ΕΕ2 σε ποσοστό 83%, 75% και 71% στα 100, 75 και 50 μg / L αντίστοιχα.

Ενώ στο διάστημα των 50min επεξεργασίας έχουμε διάσπαση 58%, 52% και 45%.

Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης της ΕΕ2 από τα 50 στα 75 μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση της διάσπασης κατά 4%. Ωστόσο, η αύξηση από τα 50 στα 100 μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια πιο αισθητή αλλα εξίσου μικρή αυξηση του ποσοστού διάσπασης της ΕΕ2 κατα 12%.

Η σχεδόν σταθερή μετατροπή της ΕΕ2 ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση της δείχνει ότι η αποδόμηση της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, ως εξής:

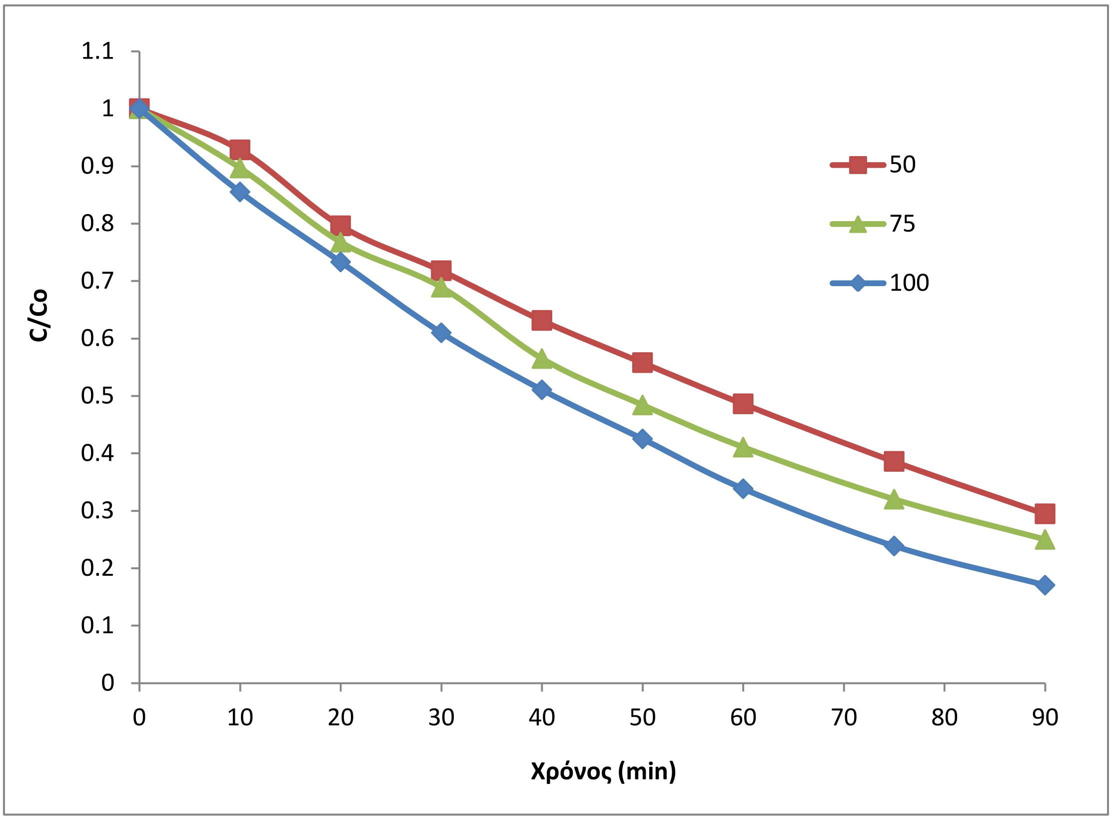
$$-\frac{d[EE2]}{dt} = k[EE2] \Leftrightarrow \ln\frac{[EE2]_o}{[EE2]} = kt \Leftrightarrow \ln(1-X) = -kt \qquad (1)$$

Όπου:

k είναι η σταθερά της ταχύτητας

X είναι η μετατροπή της ΕΕ2 ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση της $[EE2]_0$.

Για μια σταθερή μάζα καταλύτη, η απόδοση θα καθορίζεται από τον λόγο των κέντρων του καταλύτη ως προς τα μόρια της ουσίας. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις τα σωματίδια του καταλύτη είναι σε περίσσεια επομένως μπορούν να προσροφηθούν εκεί όλα τα μόρια της EE2 (Φροντιστής, 2011).



Διάγραμμα 4.3 *Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2. Αρχική συγκέντρωση [ΕΕ2] = 100 μg/L, [ΕΕ2] = 75 μg/L, [ΕΕ2] = 50 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg*

4.4. Σταθερότητα του ZnO

Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι η σταθερότητα του ZnO μπορεί να επηρεαστεί από φωτο-διάβρωση, καθώς και διάλυση χημικών, εξαιτίας π.χ. των χαμηλών τιμών pH (Φροντιστής, 2011). Υπό αυτό το πρίσμα, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα για να αξιολογηθεί τόσο η φωτοκαταλυτική δράση του όσο και η σταθερότητα του ZnO κατά την επαναλαμβανόμενη χρήση του.

Αρχικά, ένα ''καινούριο'' πλακίδιο (Θ2) με ποσότητα ακινητοποιημένου ZnO ίση με 3.7 mg χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση τριών συνεχόμενων πειραμάτων για την διάσπαση της EE2 σε υπερκάθαρο νερό. Το πλακίδιο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε σε πολλά επόμενα πειράματα φωτοκατάλυσης και σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένων και πειραμάτων όπου η υδατική μήτρα ήταν απόβλητο από δευτεροβάθμια επεξεργασία βιολογικού καθαρισμού. Μετά από εκτεταμένη χρήση, δηλαδή 20 πειράματα συνολικής διάρκειας 30 ωρών, το ίδιο πλακίδιο χρησιμοποιήθηκε πάλι με υπερκάθαρο νερό (21η χρήση) υπό τις ίδιες συνθήκες που επικρατούσαν στις 1η, 2η και 3η χρήση του. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων φαίνονται στο διάγραμμα 4.4.

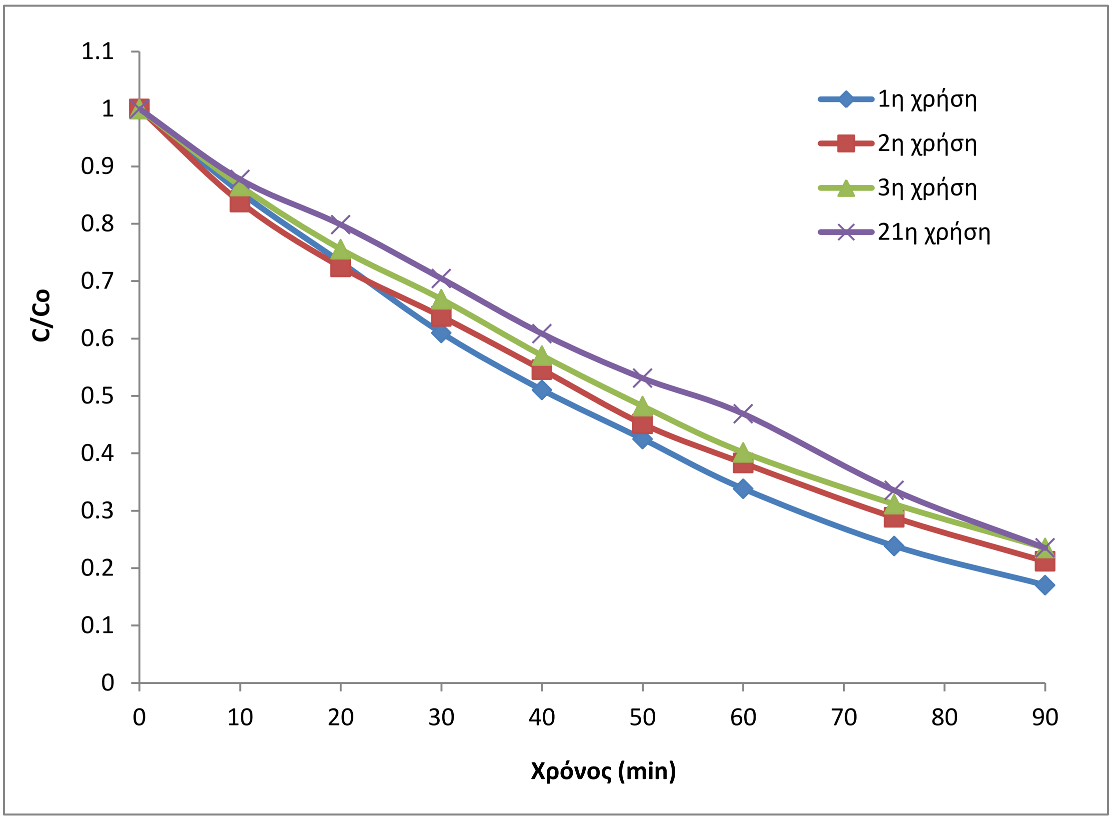
Σύμφωνα με αυτό, το πρώτο πείραμα παρουσιάζει απομάκρυνση της τάξης του 83%, το δεύτερο της τάξης του 79%, και το τρίτο της τάξης του 77%. Παρατηρείται λοιπόν πολύ μικρή απόκλιση ανάμεσα στα τρία συνεχόμενα πειράματα, η οποία κυρίως οφείλεται στην έκπλυση που υπόκειται ο ακινητοποιημένος καταλύτης μέσω της ανάδευσης που πραγματοποιείται. Όπως φαίνεται καθαρά στο διάγραμμα 4.4, το ZnO διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος της φωτοκαταλυτικής του δραστικότητας κατά την συνεχόμενη χρήση του, καθώς το ποσοστό διάσπασης του κατά την 21η χρήση του ταυτίζεται με αυτό της 3ης.

Επιπλέον, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που έχει εκπλυθεί στην υγρή φάση μετρήθηκε με ICP-MS ανάλυση. Περίπου 1.4 mg / L εκπλυμένου ψευδαργύρου μετρήθηκε στο τέλος της πρώτης χρήσης και περίπου 0.7 mg / L στο τέλος της δεύτερης και της τρίτης.

Παρά την εξάντληση του ψευδαργύρου από την πλάκα, αξίζει να σημειωθεί ότι η φωτοκαταλυτική δράση παραμένει εξαιρετικά σταθερή γύρω στο 80% μετά από επαναλαμβανόμενη χρήση του ίδιου πλακιδίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται το γεγονός ότι :

- ο εναπομένων ακινητοποιημένος καταλύτης ZnO αρκεί για να προκαλέσει αντιδράσεις μιας και οι ποσότητες ακινητοποιημένου ZnO στο εύρος από 1.2 - 3.7 mg δεν επηρεάζουν την δραστικότητα του (βλέπε παράγραφο 4.1)

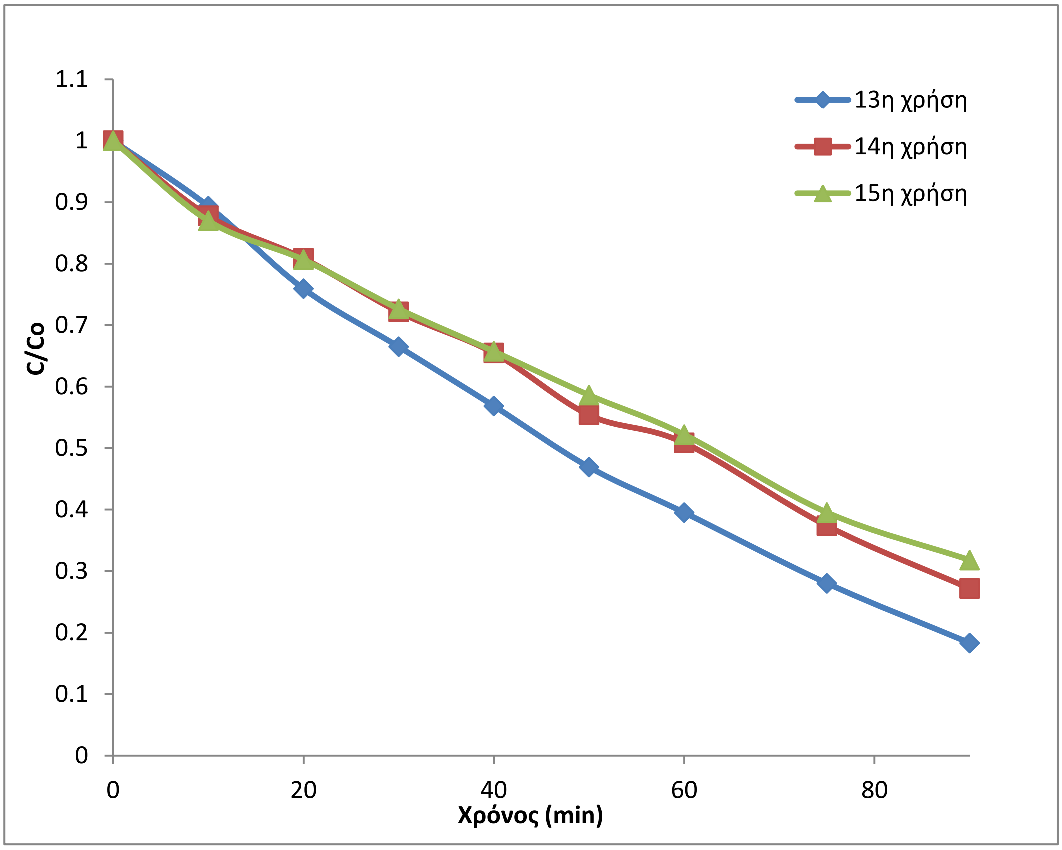
- ο διαλυμένος ψευδάργυρος ενεργοποιεί αντιδράσεις ομογενούς φωτοκατάλυσης. Για να δοκιμαστεί το τελευταίο, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με 1.4 mg / L Zn^{2+} υπό τις συνθήκες του πειράματος που φαίνεται στο διάγραμμα 4.4. Έπειτα από 90 min επεξεργασίας η μετατροπή ήταν 24% και αυτό υποδεικνύει ότι η συμβολή των ομογενών αντιδράσεων δεν μπορεί να αγνοηθεί.



Διάγραμμα 4.4. *Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg. Υδατική μήτρα: υπερκάθαρο νερό.*

Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν, έπειτα από εκτεταμένη χρήση του πλακιδίου Θ2, τρία ακόμη πειράματα σε σειρά, συγκεκριμένα πρόκειται για την 13^η, 14^η και 15^η χρήση του πλακιδίου. Σε αυτή την περίπτωση ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκε απόβλητο από δευτεροβάθμια επεξεργασία της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων του Δ. Χανίων. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.5 το πρώτο πείραμα (13^η χρήση) παρουσιάζει απομάκρυνση της ΕΕ2 της τάξης του 82%, το δεύτερο (14^η χρήση) της τάξης του 73%, και το τρίτο (15^η χρήση) της τάξης του 69%. Επομένως, παρατηρείται ότι η σταθερότητα του καταλύτη παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά την επαναλαμβανόμενη χρήση του, ακόμη και στην περίπτωση όπου ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκε απόβλητου δευτεροβάθμιας εκροής.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το πέρας της $13^{ης}$, $14^{ης}$ και $15^{ης}$ χρήσης μετρήθηκε η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που ξεπλύθηκε από το πλακίδιο και βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις ήταν περίπου 0.15 έως 0.2 mg / L. Παρατηρείται λοιπόν ότι παρά την έκπλυση του Zn η φωτοκαταλυτική δραστικότητα του καταλύτη μειώνεται ελάχιστα σε ποσοστό της τάξης του 10%. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι η έκταση της έκπλυσης του Zn μειώθηκε σε σύγκριση με τις πρώτες χρήσεις του πλακιδίου ($1^η$ χρήση σημειώθηκε 1.2 mg/L έκπλυση Zn), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα χαλαρά συγκρατημένα σωματίδια Zn τελικά έχουν αποκολληθεί από το πλακίδιο του ZnO.



Διάγραμμα 4.5. *Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Υδατική μήτρα: απόβλητο. Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg*

4.5.Επίδραση της υδατικής μήτρας

Ο ρόλος της υδατικής μήτρας είναι ζωτικής σημασίας, δεδομένου ότι έχει συνήθως αρνητικές επιπτώσεις στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, δηλαδή μειώνεται με την αύξηση της πολυπλοκότητας της μήτρας.

Η επίδραση της υδατικής μήτρας μελετήθηκε με πειράματα που έγιναν σε υπερκάθαρο νερό και απόβλητο από την δευτεροβάθμια εκροή για την διάσπαση δυο διαφορετικών ουσιών της ΕΕ2 και της ΒΡΑ.

Όσο αφορά στη ΕΕ2, όπως είναι αναμενόμενο, (διάγραμμα 4.7.) την μεγαλύτερη απομάκρυνση 80% παρουσίασε το υπερκάθαρο νερό και ακολούθησε το απόβλητο με απομάκρυνση 70%.

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Το γεγονός ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης κατά την επεξεργασία με απόβλητο είναι πιο μικρά, απ' οτι στο υπερκάθαρο νερό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη:

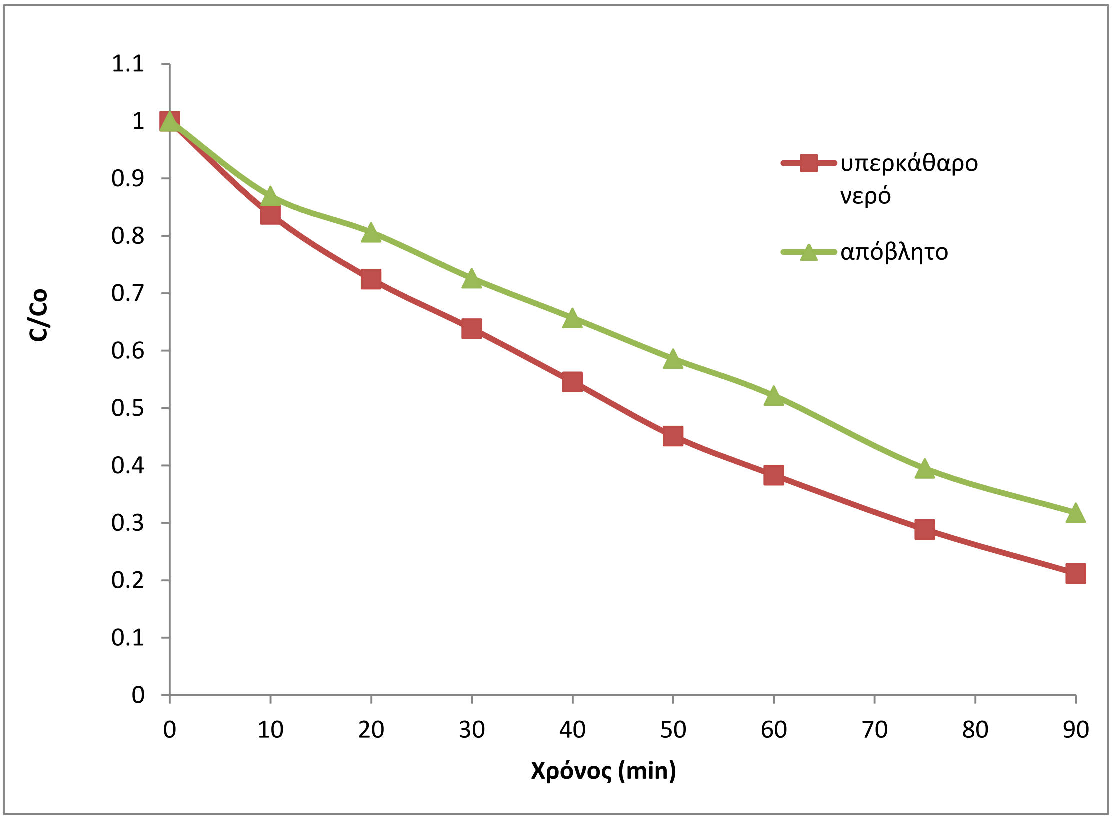
- την παρουσία τόσο του οργανικού υλικού όσο και των διττανθρακικών στα αστικά λύματα και των διττανθρακικών στην περίπτωση του πόσιμου νερού. Τα ανόργανα είδη άνθρακα, διττανθρακικά και ανθρακικά ιόντα είναι παγίδες των ριζών υδροξυλίου (Parsons, 2004) Έτσι λοιπόν τα οξειδωτικά είδη καταναλώνονται ανταγωνιστικά σε αντιδράσεις που αφορούν οργανικούς ρύπους (δηλαδή περίπου 8 mg / L DOC) όπου η παρουσία τους είναι εγγενής στη δευτεροβάθμια εκροή αλλά όχι στο υπερκάθαρο νερό. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + H_2O \quad k_{OH,HCO_3} = 1.5\times10^7\, M^{-1}s^{-1}$$

$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + OH^- \quad k_{OH,HCO^{2-}_3} = 4.2\times10^8\, M^{-1}s^{-1}$$

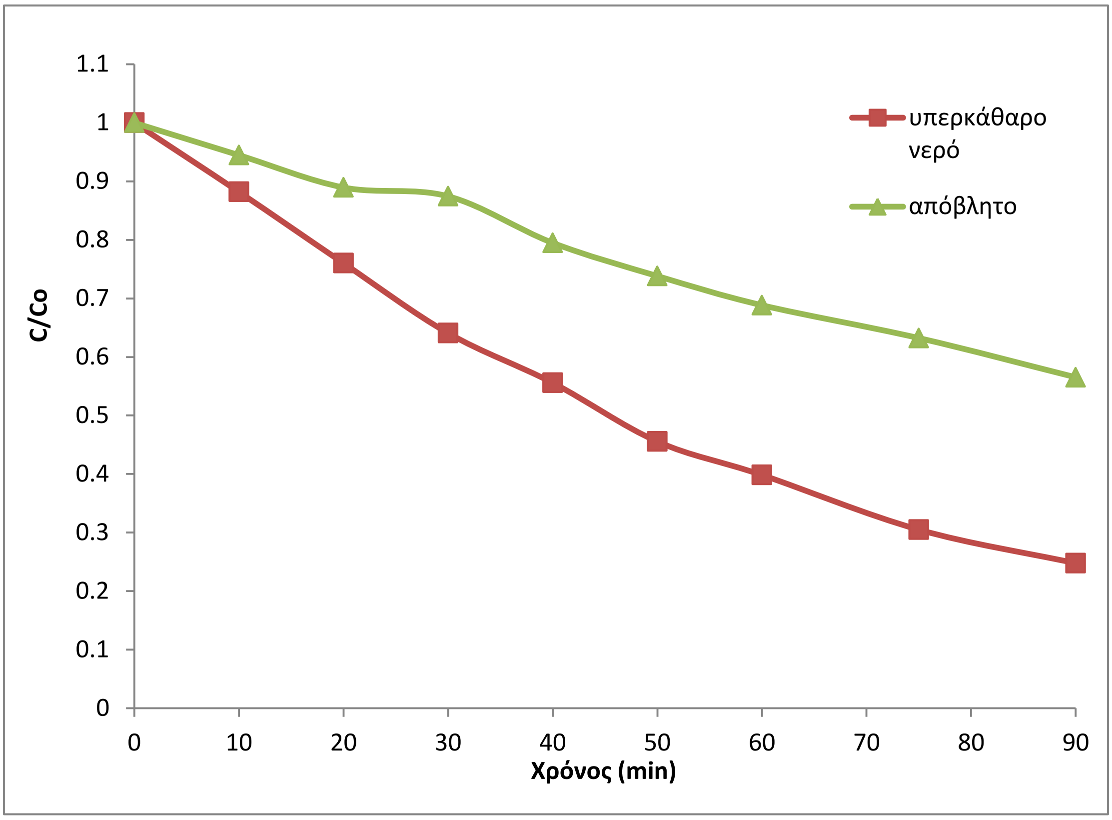
Δεδομένου ότι τα οργανικά είναι ανθεκτικά σε οξείδωση και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού περιεχομένου της μήτρας (δηλαδή 95-99% ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση EE2), τα φωτοπαραγωμενα οξειδωτικά είδη εν μέρει θα χαθούν αφού θα καταναλωθούν από αυτό τον παράγοντα.

- μπορεί ρίζες υδροξυλίου να καταναλωθούν από χλωριούχα και θειικά ιόντα τα οποία είναι παρόντα στο απόβλητο (η συγκέντρωσή τους είναι στο εύρος 50-250 mg / L).



Διάγραμμα 4.6. *Επίδραση της υδατικής μήτρας. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε ακόμη ενα πείραμα υπό τις ιδιες όπως και παραπάνω συνθήκες με τη διαφορά όμως ότι ως οργανικός ρύπος χρησιμοποιήθηκε η ουσία BPA. Παρατηρήθηκαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που προέκυψαν παρουσία της ΕΕ2, με τη διαφορά ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώνονται αισθητά. Συγκεκριμένα έχουμε 76% στο υπερκάθαρο νερό και 46 % στο απόβλητο. Αυτό που παρατηρούμε είναι η μεγάλη μείωση της διάσπασης της BPA στο απόβλητο και αυτό προφανώς οφείλεται στην μεγάλη ανταγωνιστικότητα που υπάρχει μεταξύ των μορίων της BPA και των οργανικών της δευτεροβάθμιας εκροής ως προς τις οξειδωτικές ρίζες (ρίζες υδροξυλίου). Επομένως, το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με την BPA ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου (Φροντιστής, 2011).



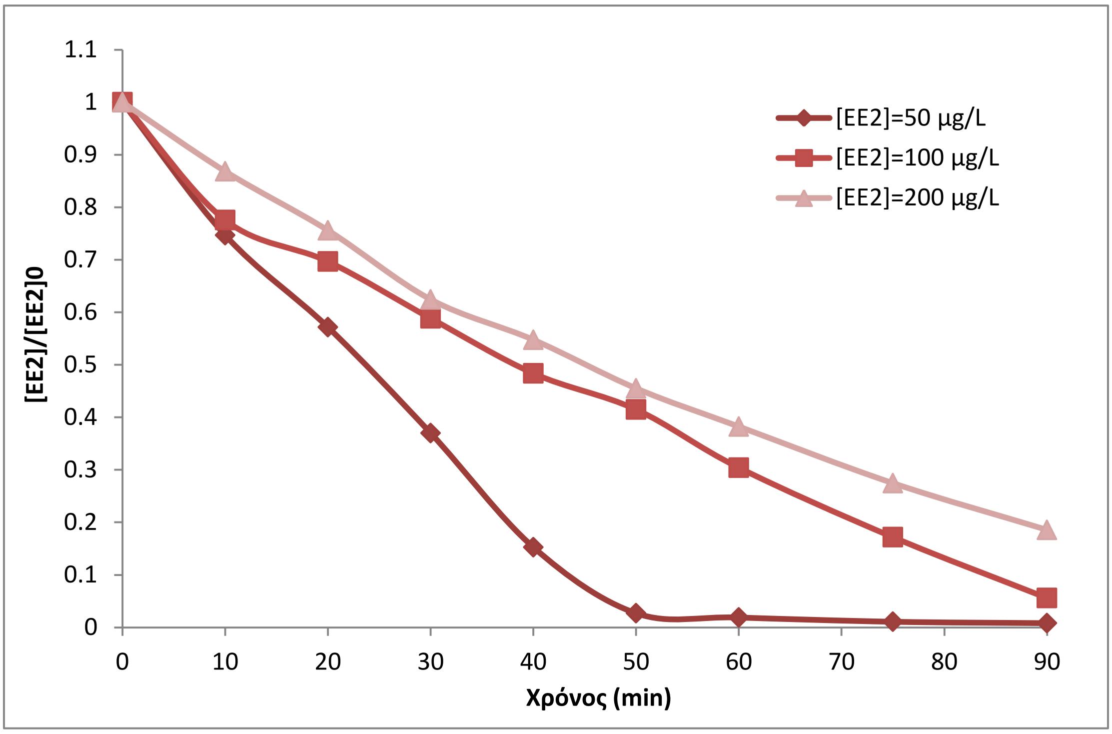
Διάγραμμα 4.7. *Επίδραση της υδατικής μήτρας. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*

4.6.Αποδόμηση μιγμάτων ΕΕ2 και BPA

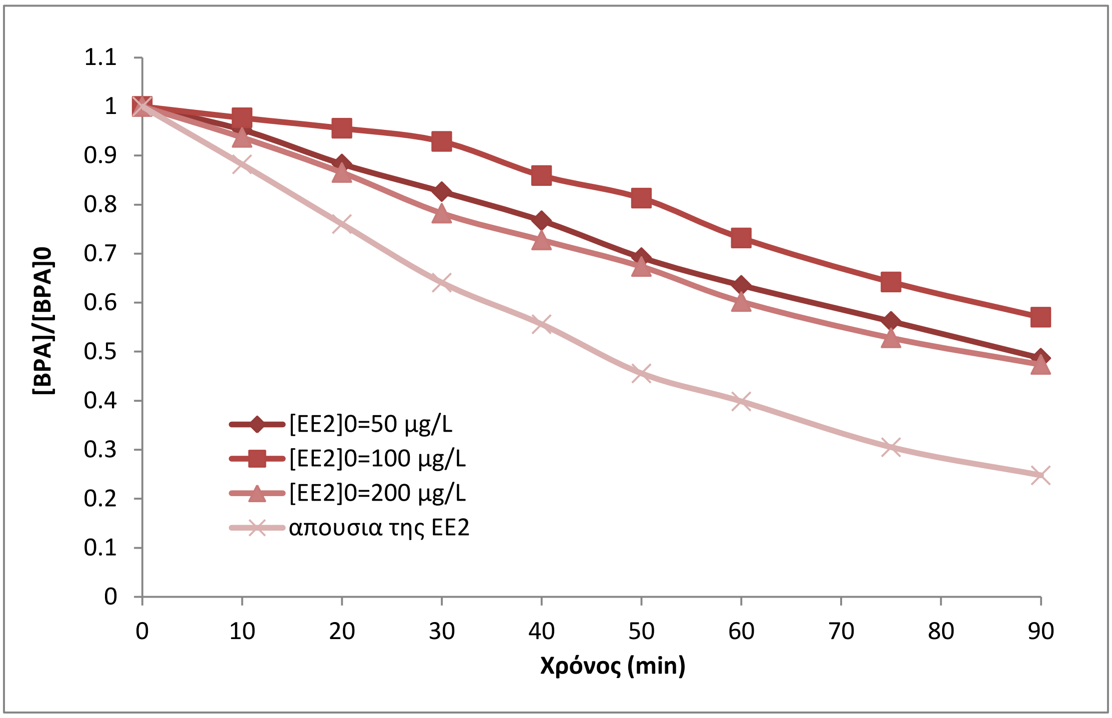
Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη διερεύνηση των πιθανών αλληλεπιδράσεων της ΕΕ2 με την BPA, ένα ξενο-οιστρογόνο που συνήθως χρησιμοποιείται στην παρασκευή διαφόρων χημικών προϊόντων και είναι γνωστό για την παρεμβολή του στο ενδοκρινικό σύστημα των έμβιων οργανισμών (Belgiorno, 2007) .

Αρχικά σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού 100 μg / L BPA προσθέτουμε 50 μg / L ,100 μg / L ,200 μg / L και 0 μg / L ουσίας ΕΕ2 σε διαδοχικά πειράματα. Στο διάγραμμα 4.8. φαίνεται η αποδόμηση της ΕΕ2 σε 3 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (50-100-200 μg / L αρχικής συγκέντρωσης) υπό την παρουσία των 100 μg / L της BPA. Αντίστοιχα, στο διάγραμμα 4.9. φαίνεται η αποδόμηση της BPA (100 μg / L αρχικής συγκέντρωσης) σε υπερκάθαρο νερό υπό την παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων της ΕΕ2 στην περιοχή 0-200 μg/L.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.8 βλέπουμε ότι η διάσπαση της ΕΕ2 δεν παρεμποδίζεται από την παρουσία της BPA αντιθέτως φτάνει σε πολύ υψηλά ποσοστά ακόμα και γρηγορότερα (στα 50 min επεξεργασίας) από ότι στην περίπτωση απουσίας της BPA. Από την άλλη πλευρά, στο διάγραμμα 4.9 φαίνεται η μείωση του ρυθμού διάσπασης της BPA από το 75% μετά από 90 λεπτά επεξεργασίας σε περίπτωση απουσίας του ΕΕ2, έως 48,5% παρουσία των 100 μg/L της ΕΕ2. Μια πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής αποδίδεται στις διαφορές στη χημική δομή των δύο οργανικών ουσιών. Η ΕΕ2 έχει μεγαλύτερη μοριακή αλυσίδα με πιο πολύπλοκη δομή από τη BPA και αυτό θα μπορούσε να την καταστήσει πιο εύκολα επιρρεπής στην οξειδωτική διάσπαση της. Επιπλέον, η ταυτόχρονη διάσπαση της BPA μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ενεργών ριζών τις οποίες θα ''εκμεταλλευτεί'' επίσης η ΕΕ2, διευκολύνοντας έτσι την διάσπασή της. Από την άλλη πλευρά, η ΕΕ2 μπορεί να λειτουργήσει ως ασπίδα για το μόριο της BPA και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της προσρόφησής της στην επιφάνεια του καταλύτη, μειώνοντας έτσι την ικανότητα της αποδόμησής της.



Διάγραμμα 4.8. *Επίδραση της παρουσιας BPA στην αποδόμηση της ΕΕ2. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, [EE2] =50 μg/L,[EE2] = 100 μg/L, [EE2] = 200 μg/L Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*



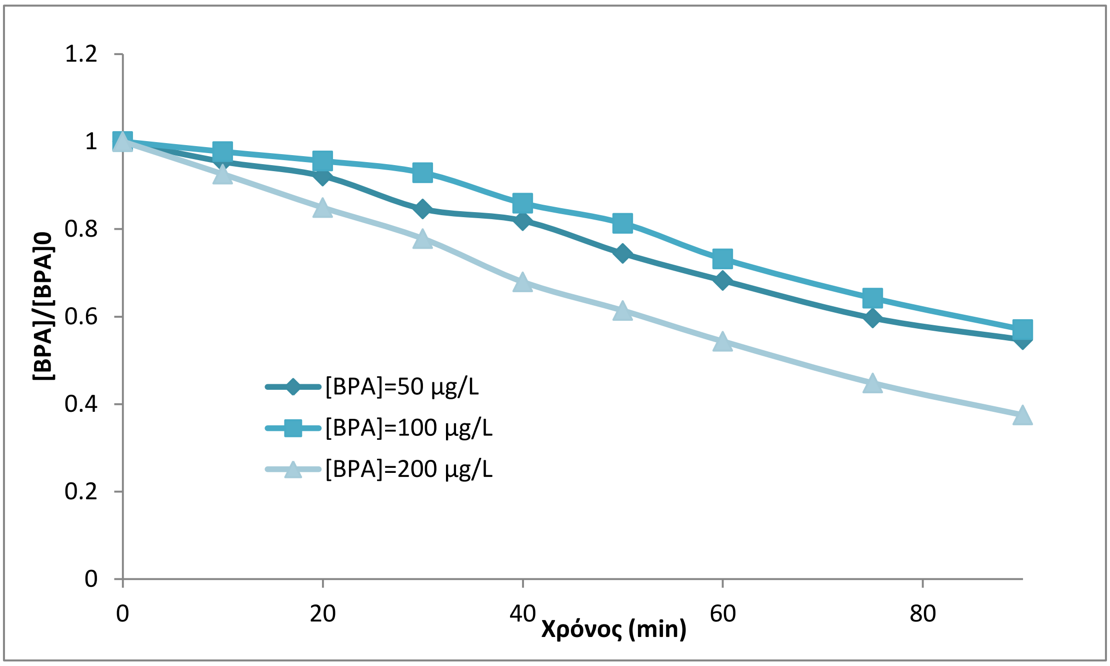
Διάγραμμα 4.9. *Επίδραση της παρουσιας EE2 στην αποδόμηση της BPA . Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, [EE2] =50 μg/L,[EE2] = 100 μg/L, [EE2] = 200 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*

Έπειτα σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού 100 μg / L EE2 προσθέτουμε 50 μg / L , 100 μg / L , 200 μg / L και 0 μg / L ουσίας BPA σε διαδοχικά πειράματα.

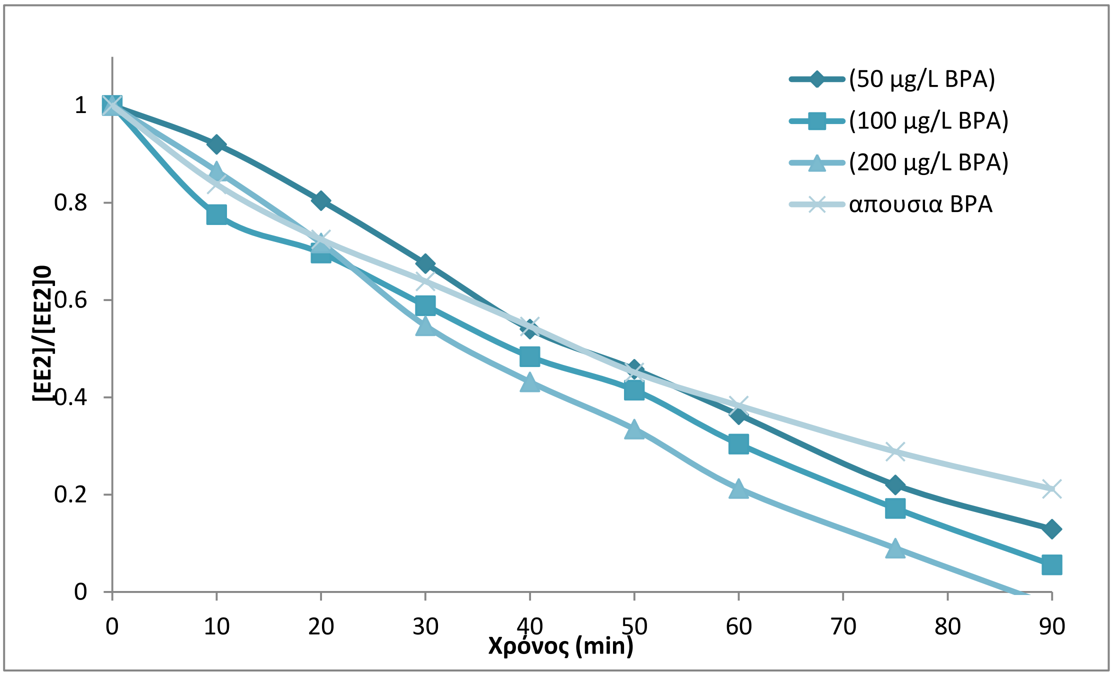
Στο διάγραμμα 4.10. φαίνεται η αποδόμηση της BPA σε 3 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (50-100-200 μg / L αρχικής συγκέντρωσης) υπό την παρουσία των 100 μg / L της EE2. Αντίστοιχα, στο διάγραμμα 4.11. φαίνεται η αποδόμηση της BPA (100 μg / L αρχικής συγκέντρωσης) σε υπερκάθαρο νερό υπό την παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων της EE2 στην περιοχή 0-200 μg/L.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσία της BPA στο διάλυμα παρατηρείται μεγάλη αύξηση του ποσοστού αποδόμησης της EE2 (διάγραμμα 4.11) δηλαδή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση (0-200 μg / L) της BPA τόσο παρατηρούμε να αυξάνεται και η διάσπαση της EE2. Αναμφισβήτητα, η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τα προηγούμενα συμπεράσματα (βλ. Διαγράμματα 4.8 και 4.9). όπου στο μίγμα EE2 και BPA, επιβραδύνεται η αποδόμηση της BPA. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα λοιπά οξειδωτικά σώματα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης θα «επιτεθούν» στα μόρια των άλλων οργανικών ενώσεων, δηλαδή στης EE2, που υπάρχουν στο διάλυμα. Για αυτό το λόγο παρατηρείται και αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της EE2 (Διάγραμμα 4.11).

Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η διάσπαση της BPA μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ενεργών ριζών τις οποίες θα ''εκμεταλλευτεί'' η EE2, διευκολύνοντας έτσι την διάσπασή της, εξηγείται το γεγονός ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση της BPA αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών ριζών (προερχόμενων από τη διάσπαση της BPA) που δημιουργούνται και επομένως αυξάνεται και ο ρυθμός διάσπασης της EE2.



Διάγραμμα 4.10. *Αποδόμηση της BPA παρουσία της EE2. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, [BPA] =50 μg/L,[BPA] = 100 μg/L, [BPA] = 200 μg/L Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*

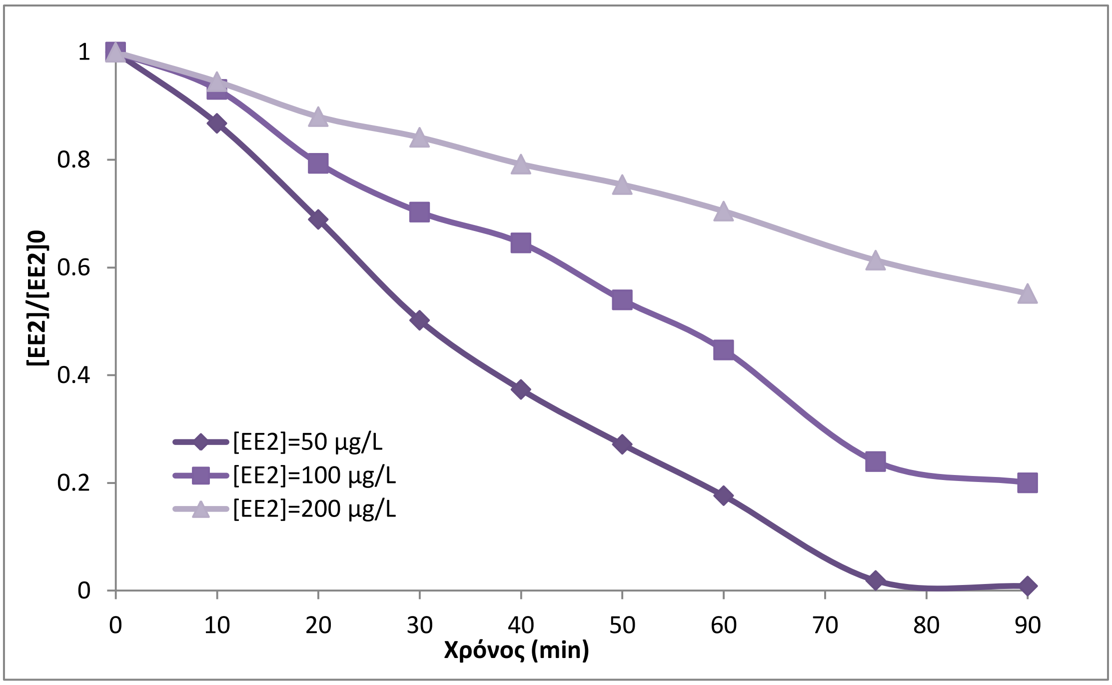


Διάγραμμα 4.11. *Επίδραση της παρουσιας BPA στην αποδόμηση της ΕΕ2. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, [BPA] =50 μg/L,[BPA] = 100 μg/L, [BPA] = 200 μg/L Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*

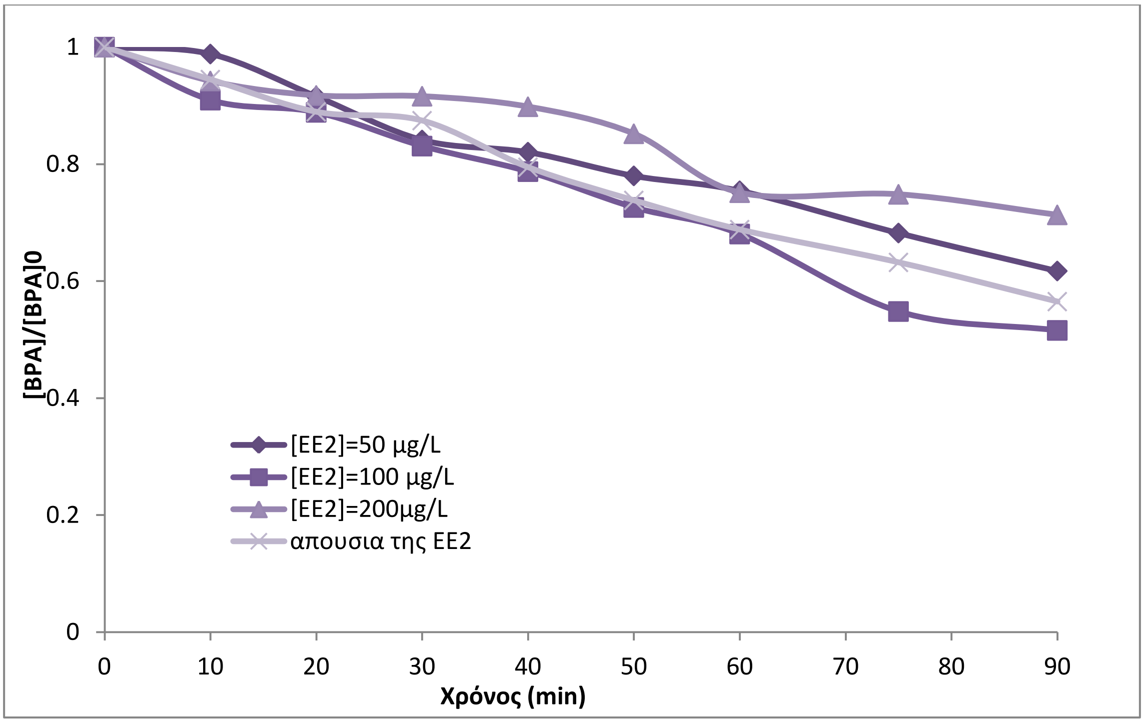
Στη συνέχεια έλαβαν χώρα πειράματα υπό τις ίδιες συνθήκες με παραπάνω με τη διαφορά ότι η υδατική μήτρα αυτήν τη φορά είναι απόβλητο δευτεροβάθμιας εκροής και τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα 4.12 – 4.15. Όπως και παραπάνω, σε διάλυμα 100 μg / L BPA και 100 μg / L EE2 προσθέτουμε τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις (0-200 μg / L) της EE2.

Παρατηρείτε ότι η διάσπαση της ΕΕ2 και πάλι ενισχύεται με την παρουσία της BPA, κάτι που συμβαίνει και στο υπερκάθαρο νερό όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 4.12. και 4.15.

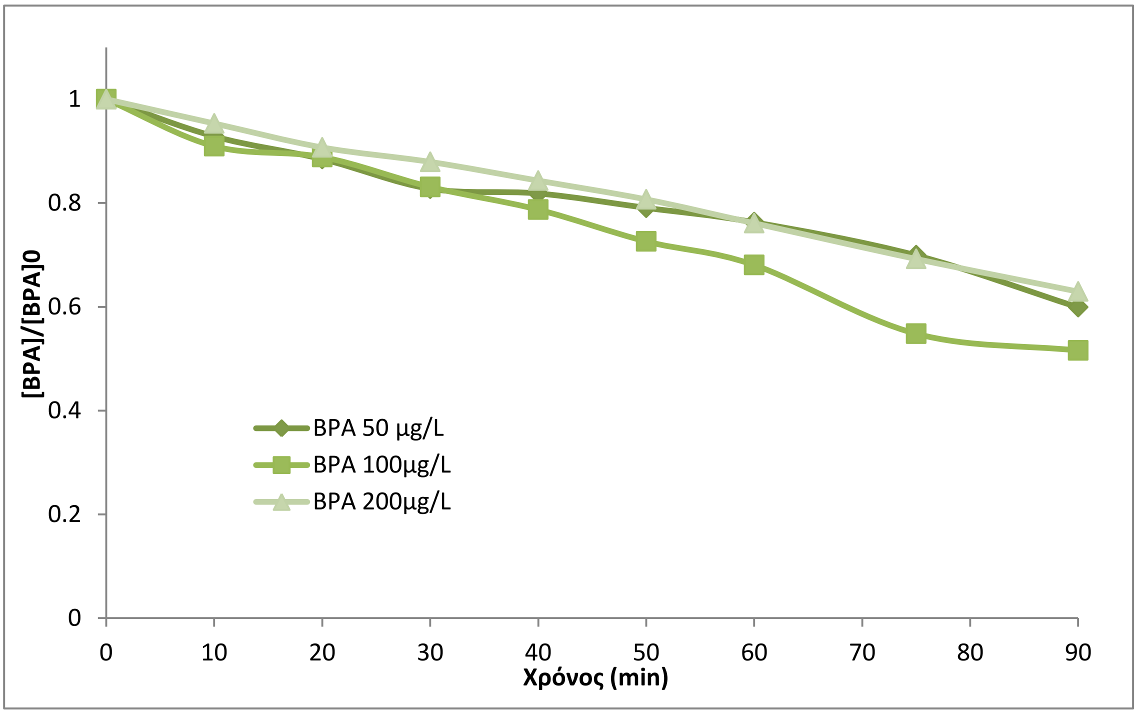
Αντίθετα, η επίδραση της EE2 στην BPA είναι λιγότερο έντονη (διάγραμμα 4.15) από ό, τι σε υπερκάθαρο νερό, αλλά αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μήτρα πραγματικού υγρού αποβλήτου είχε ήδη σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, για τους λόγους που εκτίθενται στην παράγραφο 4.2 της εν λόγω εργασίας (π.χ. κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της BPA απουσία της EE2 για 90 min, η διάσπαση της BPA μειώθηκε από 76% σε 45%, σε υπερκάθαρο νερό και σε απόβλητο δευτεροβάθμιας εκροής, αντίστοιχα).



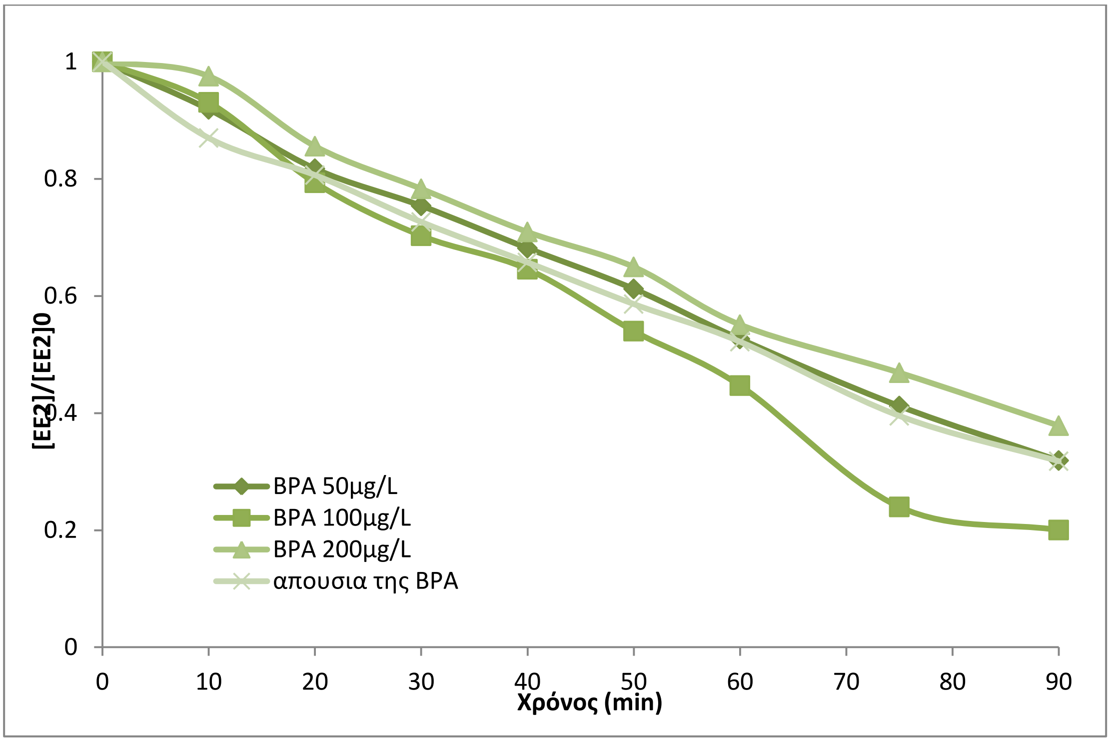
Διάγραμμα 4.12. *Επίδραση της παρουσιας BPA στην αποδόμηση της EE2. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, [EE2] =50 μg/L,[EE2] = 100 μg/L, [EE2] = 200 μg/L. Υδατική μήτρα: απόβλητο, Θερμοκρασία 25 ºC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*



Διάγραμμα 4.13. *Επίδραση της παρουσιας ΕΕ2 στην αποδόμηση της BPA. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, [EE2] =50 μg/L,[EE2] = 100 μg/L, [EE2] = 200 μg/L. Υδατική μήτρα: απόβλητο, Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*



Διάγραμμα 4.14. *Επίδραση της παρουσιας ΕΕ2 στην αποδόμηση της BPA. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, [BPA] =50 μg/L,[BPA] = 100 μg/L, [BPA] = 200 μg/L Υδατική μήτρα: απόβλητο , Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg.*



Διάγραμμα 4.15. *Επίδραση της παρουσιας BPA στην αποδόμηση της ΕΕ2. Αρχική συγκέντρωση [EE2] = 100 μg/L, [BPA] =50 μg/L,[BPA] = 100 μg/L, [BPA] = 200 μg/L. Υδατική μήτρα: απόβλητο, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Θ2]=3,7 mg*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η διάσπαση της συνθετικής ορμόνης (ΕΕ2) με φωτοκαταλυτική μέθοδο και τη χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας πάνω σε ακινητοποιημένο φωτοκαταλύτη ZnO. Τα συμπεράσματα που εξάγονται παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Η συνθετική ορμόνη 17-α Αιθινυλοιστραδιόλη (ΕΕ2), η οποία αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, τα ζώα και το περιβάλλον αποδείχθηκε πως μπορεί να διασπαστεί κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό (83% σε χρόνο 90min) και σε μερικές περιπτώσεις να διασπαστεί πλήρως με την μέθοδο της ηλιακής ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

2. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2. Διεξήχθησαν πειράματα με διαφορετικές ποσότητες του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένες πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα και πιο αντιπροσωπευτικός αποδείχθηκε ο καταλύτης Θ2, ο οποίος είχε ακινητοποιημένη μάζα ZnO ίση με *3,7 mg*. Παρουσία του καταλύτη ZnO παρατηρήθηκε διάσπαση της ουσίας κατά 83% στα 90 min επεξεργασίας. Ωστόσο, ο καταλύτης ZnO με την μεγαλύτερη ποσότητα μάζας ακινητοποιημένου ZnO ίση με 17,5 mg ZnO παρουσίασε την υψηλότερη αποδόμηση της ΕΕ2 σε σχέση με τους υπόλοιπους, αλλά θεωρήθηκε αναξιόπιστος λόγω της μεγάλης αρχικής έκπλυσης του καταλύτη και της ανάμειξης του με την υδατική μήτρα, προκαλώντας έτσι ετερογενής φωτοκατάλυση υπό μορφή αιωρήματος.

Με τη μελέτη διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων και παρουσία του καταλύτη ZnO παρατηρήθηκε κάτω υπό ποιες συνθήκες η διάσπαση της EE2 ήταν ικανοποιητικότερη. Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των επιδράσεων των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας:

- Στα πειράματα που υπήρχε παρουσία ZnO υπό μορφή αιωρήματος επιτεύχθηκε πλήρης αποδόμηση της EE2 μετά από περίπου 60, 40 και 5 λεπτά για 1.9, 3.7 και 16.3 mg ZnO, αντίστοιχα. Αυτό αποδίδεται στις καλύτερες συνθήκες ανάμειξης όπου επιτυγχάνεται η όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή των μορίων της EE2 με τον καταλύτη. Ωστόσο, παρ' ότι η αποδόμηση της EE2 είναι σημαντικά καλύτερη και ταχύτερη με καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος, χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη μετά την φωτοκαταλυτική διεργασία, κάτι το οποίο δεν μπορεί να παραβλεφθεί, ειδικά στην περίπτωση όπου προβλέπεται η εφαρμογή της διεργασίας σε μεγάλη κλίμακα.
- Η επίδραση της υδατικής μήτρας μελετήθηκε όσον αφορά στο υπερκάθαρο νερό και πραγματικό απόβλητο που προέρχεται από την έξοδο δευτεροβάθμιας εκροής, για την διάσπαση δυο διαφορετικών ουσιών της EE2 και της BPA. Γενικά, όσο πιο περίπλοκη είναι η υδατική μήτρα τόσο πιο αργή είναι η αποδόμηση της εκάστοτε ουσίας. Επομένως, όσον αφορά στην EE2, όπως είναι αναμενόμενο, την υψηλότερη απομάκρυνση 80% παρουσίασε το υπερκάθαρο νερό και ακολούθησε το απόβλητο με απομάκρυνση 70%. Όσο αφορά στην BPA τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώνονται. Συγκεκριμένα, σημειώθηκε 76% και 46% απομάκρυνση στο υπερκάθαρο νερό και στο απόβλητο, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεγάλη πτώση του ποσοστού αποδόμησης των οργανικών ουσιών σε υδατική μήτρα αποβλήτου οφείλεται στην μεγάλη ανταγωνιστικότητα που υπάρχει

μεταξύ των μορίων της BPA και των διαφόρων χημικών ενώσεων του αποβλήτου ως προς τις οξειδωτικές ρίζες (ρίζες υδροξυλίου).

- Μελετώντας την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2 παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση της ΕΕ2 από τα 50 στα 75 και έπειτα στα 100 μg/ L παρουσιάζεται μια πολύ μικρή αύξηση του ποσοστού της διάσπασης της ΕΕ2 περίπου 12% μετά από 90 min επεξεργασίας. Αυτό υποδεικνύει ότι η μετατροπή της ΕΕ2 παραμένει σχεδόν σταθερή ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση της, υποδεικνύοντας ότι η αποδόμησή της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως.

- Μια πολύ σημαντική παράμετρος που εξετάστηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν και η σταθερότητα και η φωτοκαταλυτική δράση του ZnO. Ο ZnO διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος της φωτοκαταλυτικής του δραστικότητας κατά την συνεχόμενη χρήση του καθώς το ποσοστό της απόκλισης που παρατηρείται έπειτα από συνεχόμενα πειράματα είναι πολύ μικρό της τάξης του 6%, η οποία κυρίως οφείλεται στην έκπλυση που υπόκειται ο ακινητοποιημένος καταλύτης μέσω της ανάδευσης που πραγματοποιείται. Ακόμη, σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε απόβλητο δευτεροβάθμιας εκροής με τη χρήση του ίδιου πλακιδίου έδειξαν τα ίδια αποτελέσματα αφού και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται ότι η σταθερότητα του καταλύτη παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά την επαναλαμβανόμενη χρήση του. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που ξεπλύθηκε από το πλακίδιο ήταν περίπου 1.4 mg / L και 0.7 mg / L στο πρώτο επαναλαμβανόμενο σετ πειραμάτων και στο δεύτερο (έπειτα από αρκετές χρήσεις) βρέθηκε 0.15 έως 0.2 mg / L περίπου εκπλυμένου ψευδαργύρου. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι παρά την έκπλυση του Zn η φωτοκαταλυτική δραστικότητα του καταλύτη μειώνεται ελάχιστα σε ποσοστό της τάξης του 10%. Ακόμη, χρειάζεται να αναφερθεί ότι η μερική έκπλυση μετάλλων συμβάλει μερικώς στην αποδόμηση καθώς ο διαλυμένος ψευδάργυρος ενεργοποιεί αντιδράσεις ομογενούς φωτοκατάλυσης.

- Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα των δύο ενδοκρινικών διαταρακτών EE2 και BPA στο ίδιο διάλυμα σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε ότι:

    - Υπό την παρουσία της BPA στο διάλυμα σημειώνεται μεγάλη αύξηση του ποσοστού αποδόμησης της EE2 εως και 100% με αρχική συγκέντρωση EE2 ίση με 200 μg/L, τόσο στο υπερκάθαρο νερό όσο και στο απόβλητο δευτεροβάθμιας εκροής.

    - Η παρουσία της EE2 προκαλεί τη μείωση του ρυθμού διάσπασης της BPA από 75% (απουσία EE2) σε 48,5% (100 μg/L.). Μια πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής αποδίδεται στις διαφορές στις χημικές δομές των δύο οργανικών ουσιών.

    - Η επίδραση της EE2 στη διάσπαση της BPA είναι λιγότερο έντονη στο απόβλητο από ό, τι σε υπερκάθαρο νερό αφού η διάσπαση της μειώθηκε από 75% σε υπερκάθαρο νερό σε 45% σε δευτεροβάθμια εκροή. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη ανταγωνιστικότητα που υπάρχει μεταξύ των μορίων της BPA και των χημικών ενώσεων του αποβλήτου ως προς τις οξειδωτικές ρίζες (ρίζες υδροξυλίου).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός, Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Δραγανίγος Β., Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης ΕΕ2 στο νερό, Μάρτιος 2009.

Κωσταδήμα Μ., Ηλιακή φωτοκατάλυση οιστρογόνων: Σύγκριση ενεργότητας ημιαγωγών, Χανιά 2011.

Μανιός Θ., Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, Μάιος 2003.

Μπόκαρη Φ., Μεταπτυχιακή Διατριβή, Προηγμένη οξείδωση οργανικού φορτίου εκροής, Χανιά 2010.

Ξεκουκουλωτάκης Ν., Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Μάρτιος 2008.

Ξυνίδης Ν., Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Του Αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη σε υδατικά διαλύματα, 2009.

Παλαιολόγου Α., Εφαρμογές των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην απολύμανση του νερού, 2007.

Πούλιος Ι, Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, http:/web.auth.gr/aop/research.html

Τσίμας Μ., Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ταυτόχρονη Επεξεργασία As(III) και Χουμικών Οξέων με χρήση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Χανιά 2007.

Φροντιστής Ζ., Διδακτορική Διατριβή, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Χανιά 2011.

Χατζησυμεών Ε., Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών, διδακτορική διατριβή, Χανιά 2009.

Ξένη Βιβλιογραφία

Allen J.M., Allen S.K., Baertschi S.W., 2-Nitrobenzaldehyde: a convenient UV-A and UV-B chemical actinometer for drug photostability testing. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 24(2), 167-178, 2000.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M., Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. Journal of Hazardous Materials 140, 257-263, 2007.

V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolaou, V. Naddeo, S. Meric, Desalination 215 (2007) 166-176.

Birkett J.W. and Lester J.N., Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes, CRC, 2003.

Chen M.Y., Ike M., Fujita M., Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol A and other bisphenols. Journal of Environmental Toxicology 17(1), 80-86, 2002.

Dalrymple O.K., Yeh D.H. and Trotz M.A., Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82(2), 121-134, 2007.

Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C., 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 209(2-3), 186-192, 2010.

Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions. Journal of Advances in Environmental Research 8 (3-4), 501–551, 2004.

Groshart C., Okkerman P. and Pijnenburg A. Chemical study on bisphenol A, 2001.

Chang H.S., Choo K.H., Lee B., Choi S.J., The methods of identification, analysis and renoval of endocrine disrupting compounds (EDC's) in water. Journal of Hazardous Materials 172, 1-12, 2009.

Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan, I.G., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Journal of Applied Catalysis B: Environmental 29, Issue 3,1, 167–176, 2001.

Malato S., Platforma Solar de Almeria, The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica, February 2004.

Mehrotra K., Yablonsky G.S., Ray A.K., Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. Journal of Chemosphere 60(10), 1427-1436, 2005.

Parsons S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iwa Publishing, 2004.

Pereira R.O., de Alda M.L., Daniel L.A., Barcelo D., Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. Journal of Chemosphere 82(6), 789-799, 2011.

Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M., Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDC's) and pharmaceuticals and personal care products (PPCP's) in water effluents. Journal of Hazardous Materials 149(3), 631-642, 2007.