ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΣΕ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ BPA ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

ΣΥΝΤΑΞΗ: ΖΑΧΑΡΑΚΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ, 2012

Περιεχόμενα

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική διατριβή, με θέμα «Ακινητοποιήση φωτοκαταλυτών σε κατάλληλα υποστρώματα για τη διάσπαση BPA με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας» 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 υπόδειξη του θέματος και την άριστη συνεργασία μας καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Δρ. Χημικού Νίκο Ξεκουκουλωτάκη 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 λόγω αυτό θέλω να την ευχαριστήσω ιδιαιτέρως.

Σημαντική ήταν και η βοήθεια του Ζαχαρία Φροντιστή και της Κατερίνας Δρόσου στο εργαστήριο και τους ευχαριστώ γι’αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω, για την στήριξη τους αυτά τα 5 χρόνια, την οικογένεια μου στην οποία άλλωστε αφιερώνεται και αυτή η εργασία.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης ενός αντιπροσωπευτικού ενδοκρινικού διαταράκτη, της δισφαινόλης Α (bisphenol-A, BPA), μιας χημικής ουσίας που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών και δοχείων αποθήκευσης τροφίμων. Η BPA 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.

Για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες ZnO και TiO_2, σε διάφορες ποσότητες, ακινητοποιημένοι πάνω σε υποστρώματα υάλου και εκτιμήθηκε η απόδοση τους ως προς την απομάκρυνση της BPA. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA με το χρόνο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτές φθορισμού.

Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καταλύτες τόσο ZnO όσο και TiO_2, οι οποίοι κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμικής επεξεργασίας. Συγκρίνοντας το είδος των καταλυτών προέκυψε ότι ο καταλύτης TiO_2 είναι πιο αποτελεσματικός από τον ZnO. Ωστόσο, διερευνήθηκε σε μεγαλύτερη έκταση η απόδοση των καταλυτών ZnO, για τους οποίους μελετήθηκαν διάφορες επιδράσεις, προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA ήταν η μεγαλύτερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA, η σταθερότητα του ZnO, η επίδραση του είδους και της έντασης της ακτινοβολίας, η επίδραση της υδατικής μήτρας, καθώς και η επίδραση της προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2. 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 λοιπόν, τα αποτελέσματα της απόδοσης του ακινητοποιημένου καταλύτη ZnO στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA ήταν πολύ ικανοποιητικά, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Εισαγωγή

Σε οποιαδήποτε δραστηριότητα του ανθρώπου, το νερό κυριαρχεί ως ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στην καθημερινότητα του, 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 και στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Τέτοιες ουσίες είναι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), που δύσκολα διασπώνται κατά την επεξεργασία τους στον βιολογικό καθαρισμό, λόγω των πολύπλοκων μορίων τους, και ως συνέπεια εισβάλλουν στο ενδοκρινικό σύστημα ενός οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του.

Το ενδοκρινικό σύστημα είναι το σύστημα οργάνων ενός οργανισμού, που είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο μιας πληθώρας λειτουργιών του οργανισμού, όπως είναι ο έλεγχος της αναπαραγωγής, του μεταβολισμού και της ανάπτυξης. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι παράγοντες που επηρεάζουν (διαταράσσουν) τη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος. Προκαλούν διαταραχές στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, ενώ θεωρούνται ύποπτες για ορισμένες μορφές καρκίνων.

Όπως αναφέρθηκε οι EDCs μπορούν να απομακρυνθούν μερικώς από τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ παράλληλα ερευνητές αναφέρουν την ύπαρξη EDCs και στις εκροές βιολογικών καθαρισμών σε συγκεντρώσεις που θεωρούνται κρίσιμες για το περιβάλλον. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να χρειάζεται και επιπλέον επεξεργασία, ώστε να απομακρύνονται από τις δευτεροβάθμιες εκροές αυτές οι ουσίες, με σκοπό την ασφαλή διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον. EDCs παρατηρούνται επίσης σε εκροές βιομηχανικών λυμάτων, σε γεωργικές απορροές, στα διασταλλάγματα των Χ.Υ.Τ.Α. και γενικότερα στη φύση λόγω της ατμοσφαιρικής κατακάθισης και απορροής.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης ενός αντιπροσωπευτικού ενδοκρινικού διαταράκτη, της δισφαινόλης Α (BPA), μιας χημικής ουσίας που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών και δοχείων αποθήκευσης τροφίμων, με τη χρήση της ετερογενής φωτοκατάλυσης. Έχουν βρεθεί υψηλά ποσοστά της BPA σε νερά ποταμών, λιμνών, αλλά και στη θάλασσα. Η BPA 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. Για την αντιμετώπιση λοιπόν αυτών των προβλημάτων, αναπτύχθηκαν οι εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης στις οποίες ανήκει και η ετερογενής φωτοκατάλυση, την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για τη διάσπαση της BPA στην παρούσα εργασία.

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

2.1.1. Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών

Οι ζωντανοί οργανισμοί όπως είναι τα ζώα και τα φυτά, έχουν ένα σύστημα χημικών αγγελιοφόρων «ενδοκρινικό σύστημα», το οποίο είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο βασικών λειτουργιών. Τέτοιες λειτουργίες είναι η αναπαραγωγή, η ανάπτυξη και η συντήρηση του οργανισμού. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται οι χημικοί αγγελιοφόροι (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στα διάφορα όργανα του σώματος. Κάποιες κύριες χημικές ουσίες έχουν την ικανότητα να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα και να προκαλούν μια ανεπιθύμητη αντίδραση ή διαταραχή, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ορμονικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs).

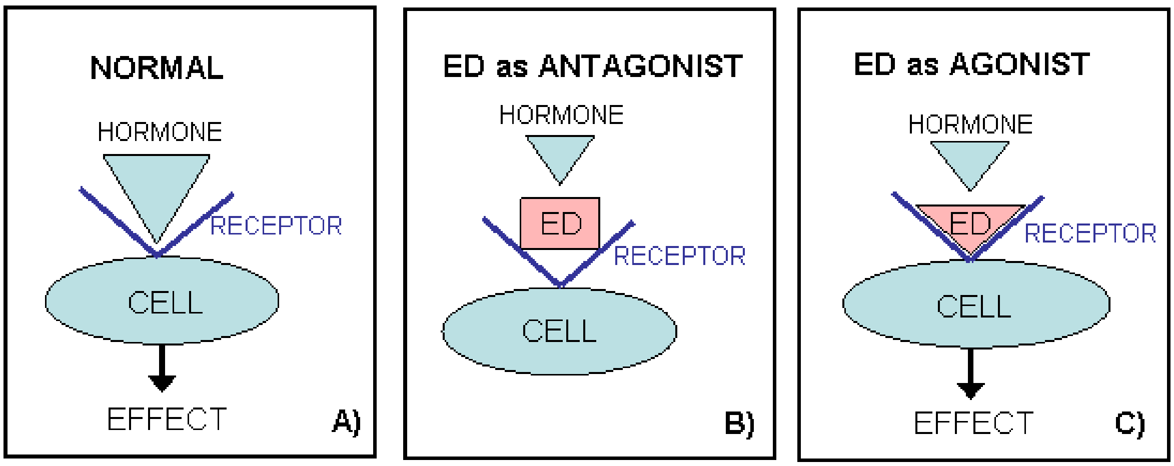
Ο ακριβής ορισμός ενός “ενδοκρινικού διαταράκτη” που προτάθηκε στην ημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία και στην άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως “Weybridge” και είναι ο εξής: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι 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 πιο 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.*

Οι EDCs είναι υπεύθυνες για την εκδήλωση οιστρογονικότητας (estrogenic activity) ή ανδρογονικότητας (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"*. Ενώ αντίστοιχα ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται *"οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου"*.

2.1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα

Σε όλους τους πολυκύτταρους οργανισμούς ένα από τα συστήματα που είναι υπεύθυνο για την λειτουργικότητα των κυττάρων, είναι το ενδοκρινικό σύστημα. Αυτό είναι που ρυθμίζει την ανάπτυξη, την αναπαραγωγή, την συντήρηση και τον μεταβολισμό. Οι αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα και βρίσκονται σε διάφορα σημεία του σώματος, είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή ορμονών με διαφορετικές λειτουργίες. Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλεννογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Μετά την παραγωγή τους οι ορμόνες αυτές μεταφέρονται μέσω της κυκλοφορίας του αίματος στα αντίστοιχα όργανα στόχους, όπου και χρησιμοποιούνται για την υλοποιήση μιας φυσικής αντίδρασης. Τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια “θέση πρόσδεσης” (binding site) και μια “θέση επηρεαστή” (effector site). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στη θέση πρόσδεσης, τότε η “θέση επηρεαστή” εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 2.1α). Κάποια μόρια “ελεύθερων” ορμονών δεν φτάνουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, η οποία πραγματοποιείται από το ήπαρ και τα νεφρά, με τη διαδικασία που αποκαλείται “μεταβολική απέκκριση” και 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 και άρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες, καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις. Γενικά τα μόρια των ορμονών έχουν μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα, λόγω των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Ωστόσο, όταν οι EDCs είναι παρούσες, αυτοί οι μηχανισμοί ενδέχεται να μην εφαρμοστούν, οδηγώντας έτσι σε βιοσυσσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



Σχήμα 2.1. *Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση.*

Τελικά οι EDCs αλληλεπιδρούν 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 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 παρουσιάζεται όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών, μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Υπάρχουν δύο είδη διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα. 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 2.1γ). 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 2.1β). Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως "μιμούνται" ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Φροντιστής, 2011).

2.1.3. Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών

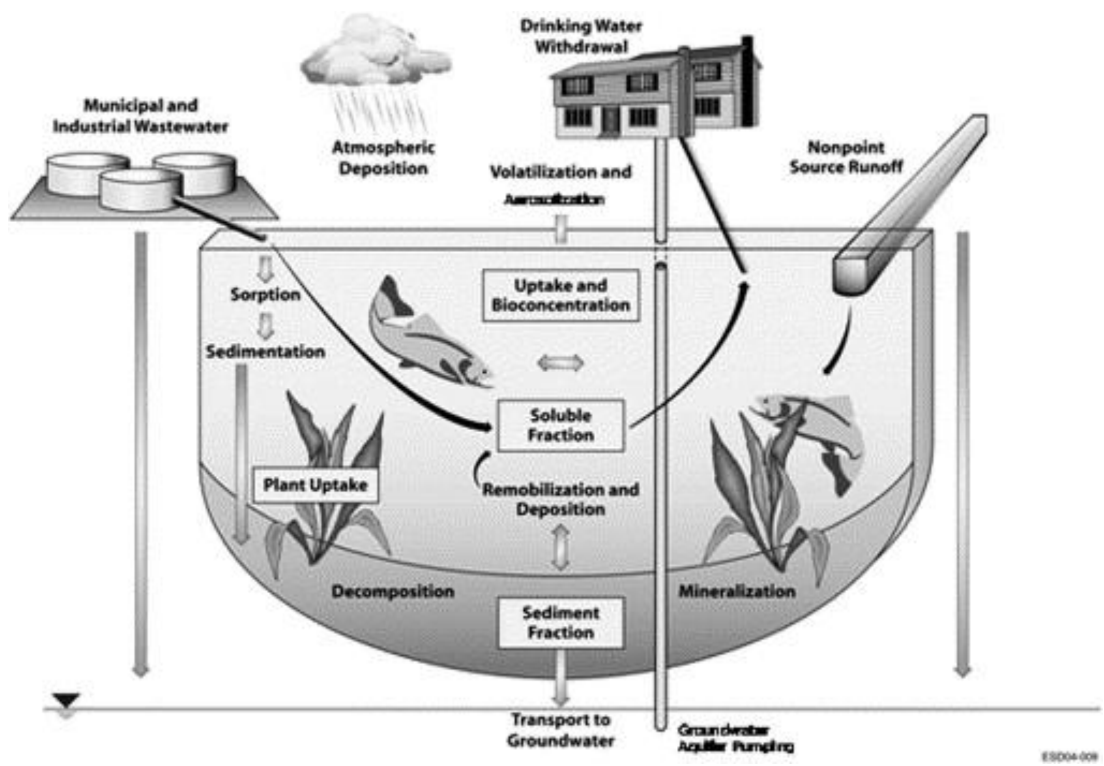
Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προέρχονται από αρκετές πηγές. Οι ρυπαντές αυτοί μπορεί να έχουν επίδραση στην ανθρώπινη έκθεση, καθώς και την πανίδα, αλλά και επίδραση στην συσσώρευση τους στο περιβάλλον. Γενικά αρκετοί EDCs ανιχνεύονται σχεδόν παντού στο περιβάλλον. Οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

2.1.3.1.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 ελέγχονται πιο εύκολα από τις μη σημειακές με αποτέλεσμα, όποτε αυτό είναι εφικτό, οι μη σημειακές πηγές να μετατρέπονται σε σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή (Φροντιστής, 2011).

2.1.3.2.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 2.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών, καθώς και η τύχη τους στο περιβάλλον.



__Σχήμα 2.2.__ Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον.

Πίνακας 2.1. *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).

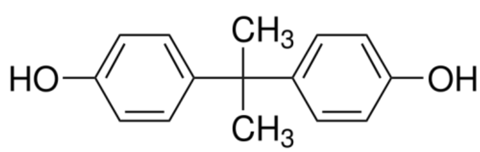
Πηγή EDCs	**Υδατικοί αποδέκτες**	**Τύπος πηγής**	**Τύπος Ε.Δ.**
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, 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	

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.



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 απορριμάτων, καθώς έχουν μετρηθεί μέσες συγκέντρωσεις 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. Εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων, διότι σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν αποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές χρωστικές ουσίες, απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας νερού και στα υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες και οργανικούς μικρορύπους (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, φαρμακευτικές ενώσεις κ.τ.λ.) (Ince et al., 2000).

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρυμένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα (Δραγανίγος, 2009).

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3, O_3/UV-B, O_3/H_2O_2), H_2O_2/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία 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 (Κωσταδήμα, 2011).

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 2.2), ενώ παράλληλα δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 2.2. *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/Μειονεκτήματα προηγμένων διεργασιών οξείδωσης

Πίνακας 2.3. *Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης.*

Πλεονεκτήματα	***Μειονεκτήματα***
Επιλύουν και δεν μεταφέρουν το πρόβλημα.	Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.	Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.
Μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα την εφαρμογή τους σχεδόν σε όλων 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.	
Καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης με προεπεξεργασία των λυμάτων.	
Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.	
Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.	
Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.	

2.3.3. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Φωτοκατάλυση ορίζεται ως η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη. Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται.

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσε να οριστεί ως 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 (Κωσταδήμα, 2011).

Αποτελεί μια διεργασία ετερογενής, διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή. (Πούλιος, 2007).

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). Παράλληλα η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Πλεονεκτήματα της μεθόδου (Χατζησυμεών, 2009):

- Χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, με αποτελέσμα 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

Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Αποτελεί έναν τρόπο μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Γενικά ορίζεται ως το φαινόμενο εκείνο, όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρουσιάζονται παρακάτω ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, καθώς η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.

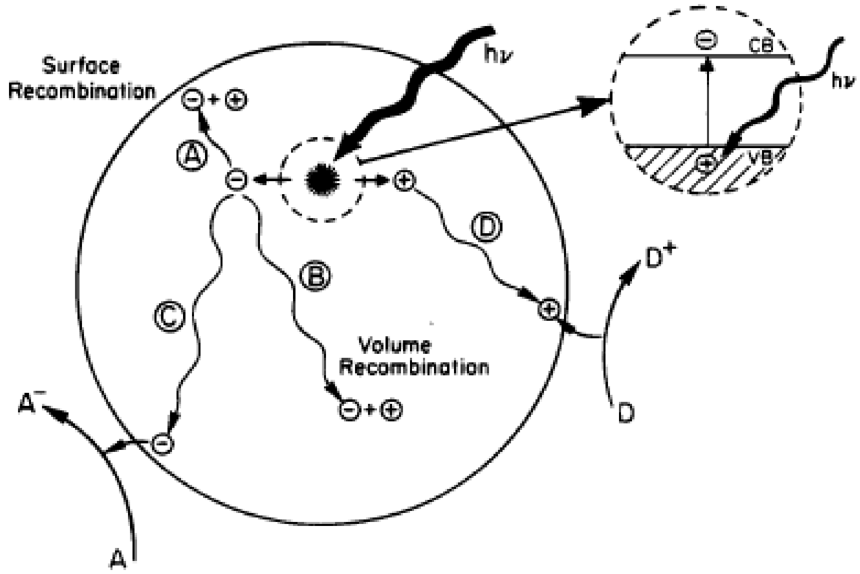
Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης, από τη θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών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

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ οι ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. 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. (Πούλιος, 2007).

2.3.5. Λειτουργία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι $HO^{\bullet}$ 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.
Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Κατά τον φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ΖΣ (e^-) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($hv \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ΖΑ (Σχήμα 2.3) δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h^+) στην ΖΣ (Πούλιος, 2007),

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



Σχήμα 2.3. *Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης κόνεως, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία* $h\nu \geq E_g$*: (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Χατζησυμεών, 2009).*

Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός ν – τύπου ημιαγωγού, *όπως το* TiO_2, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-παραγόμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα HO^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (Σχήμα 2.5), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$

$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet$

Οργανικές ενώσεις + $h^+ \rightarrow$ Προϊόντα οξείδωσης

$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$

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

Οργανικές ενώσεις + $e^- \rightarrow$ Προϊόντα αναγωγής

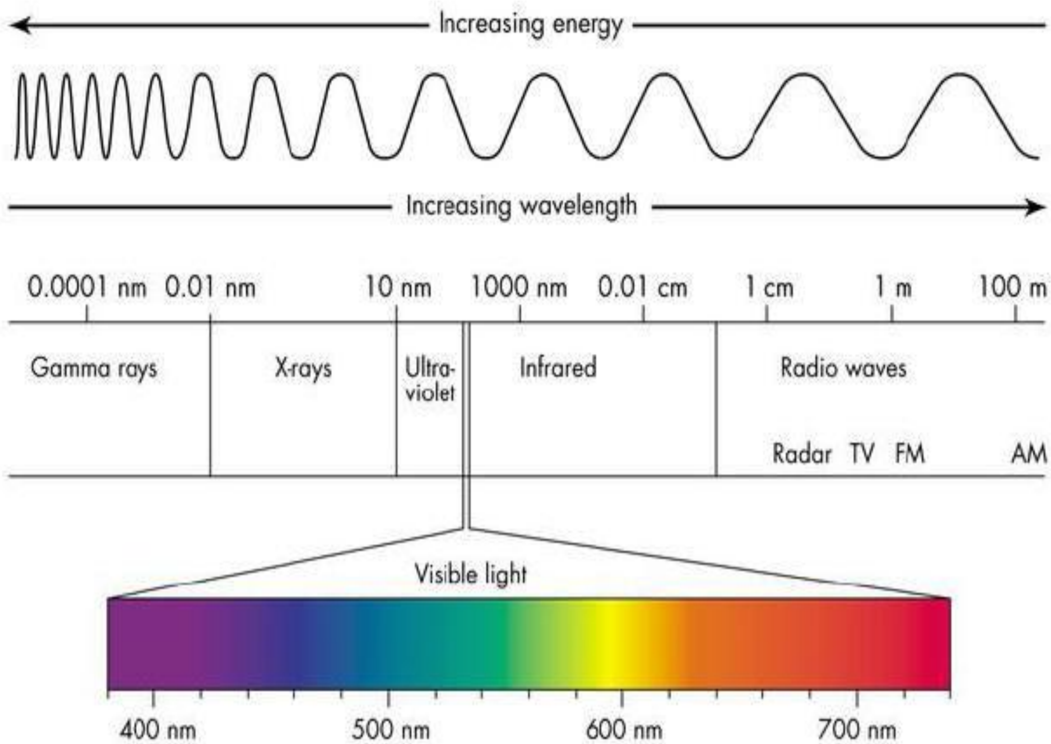
Ακολούθως, οι ρίζες υδροξυλίου και υπερυδροξυλίου δύνανται να ανοργανοποιήσουν τις περισσότερες εκ των οργανικών ενώσεων συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά στην μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων.

Ρίζες ($HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$) + Οργανικές ενώσεις→ Προϊόντα ανοργανοποίησης

2.3.6. Ημιαγώγιμα υλικά – Καταλύτες

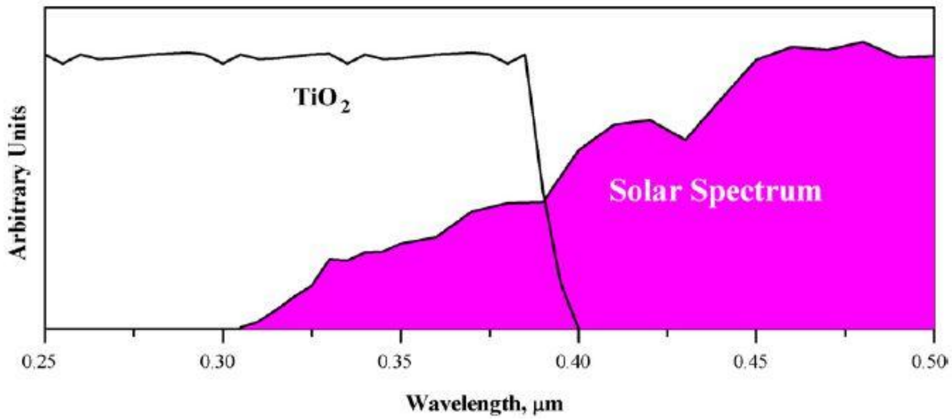
Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες, όσο και οι φυσικοχημικές αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές τόσο στον περιβαλλοντικό, όσο και ενεργειακό τομέα είναι οι ακόλουθες: TiO_2, ZnO, $SrTiO_3$, WO_3, Fe_2O_3, ZnS, CdS. 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 τόσο του TiO_2, όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα (E_g=3.2 eV), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm (Σχήμα 2.4) έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.



Σχήμα 2.3. *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}). Από τις 3 μορφές του TiO_2 δηλαδή του *anatase, rutile* και του *brookite* εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ (Πούλιος, 2007).



Σχήμα 2.4.*Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Rincon and Pulgarin, 2005).*

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. Μια προσπάθεια να υπερκεραστεί αυτό το φαινόμενο είναι η συνδυαστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με κάποια άλλη μέθοδο (Πούλιος, 2007).

Ένας τρόπος με τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί η αντιστάθμιση του προβλήματος αυτού είναι η διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος, διαμέσου των λεπτών υμένων του καταλύτη, τα οποία λειτουργούν ως άνοδοι ενός γαλβανικού στοιχείου. Η εφαρμογή ενός μικρού θετικού δυναμικού στον καταλύτη μέσω μιας κατάλληλης φωτοηλεκτροχημικής διάταξης, έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση ως μέθοδος καταστροφής επιτυγχάνει, συγκριτικά με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση, τουλάχιστον τριπλασιασμό της καταστροφής διάφορων οργανικών μορίων, τόσο παρουσία τεχνητού, όσο και ηλιακού φωτός, ενώ δεν χρειάζεται το επιπλέον στάδιο της διήθησης (Πούλιος, 2007).

Ο φωτοηλεκτρικός αντιδραστήρας, εντός του οποίου λαμβάνει χώρα η οξείδωση των οργανικών ρύπων, λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, όπου ως άνοδος χρησιμοποιείται το επικαλυμμένο με τον καταλύτη υπόστρωμα, ενώ ως κάθοδος κάποιο αδρανές μέταλλο (π.χ. ανοξείδωτος χάλυβας ή γραφίτης). Ο φωτισμός της ανόδου με τεχνητό ή ηλιακό φωτισμό δημιουργεί κατά τρόπο ανάλογο με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, ο αριθμός των οποίων είναι κατά πολύ μεγαλύτερος λόγω της εφαρμοζόμενης εξωτερικά διαφοράς δυναμικού μεταξύ της φωτοανόδου και της καθόδου.

2.3.7. Παράγοντες που επιδρούν στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Συγκέντρωση καταλύτη

Όσον αφορά τον καταλύτη έχει αποδειχτεί, ότι η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερα σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης αυτού. Επιπλέον το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία, στην περίπτωση που η ακτινοβολία προέρχεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία). 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 (Κωσταδήμα, 2011).

Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιείται η ετερογενής φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησης τους περιγράφεται από την αντίδραση:

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

Δεδομένης της στοιχειομετρίας της παραπάνω αντίδρασης, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2.
Η παρουσία αέριου ρεύματος παρέχει επίσης 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 διαλύματος

Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον, επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, μιας και αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και την ισορροπία προσρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Φροντιστής, 2011).
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 $pH < pH_{pzc}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $pH > pH_{pzc}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Κωσταδήμα, 2011).

Θερμοκρασία

Τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν συνήθως 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 ^oC, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής (Τσίμας, 2007).

Μήκος κύματος ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Gogate et al, 2004).

Τύπος αντιδραστήρα

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. Αυτο μπορεί να προκαλέσει σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα, ιδιαίτερα 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 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. Στην περίπτωση που έχουμε εκροές υψηλής συγκέντρωσης, ενδέχεται να μην παρατηρηθεί καμία απολύτως μείωση του ρυπαντικού φορτίου, με αποτέλεσμα η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση να είναι απαραίτητη (Κωσταδήμα, 2011).

Ένταση 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. Πρέπει να σημειωθεί 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. Αντίθετα, 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).

2.3.8. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Πλεονεκτήματα:

- 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.
- 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.
- Ο φωτοκαταλύτης TiO_2 που συνήθως χρησιμοποιείται δεν είναι τοξικός, ενώ παρουσιάζει χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- 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 ετερογενής φωτοκατάλυση είναι αποτελεσματική 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).
- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση, καθώς 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 (Μάνιος, 2003).

Μειονεκτήματα:

- 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).

2.4. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης ενός αντιπροσωπευτικού ενδοκρινικού διαταράκτη, της δισφαινόλης Α (BPA), μιας χημικής ουσίας που χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανική παραγωγή.

Η καινοτομία της παρούσας εργασίας έγκειται στα εξής:

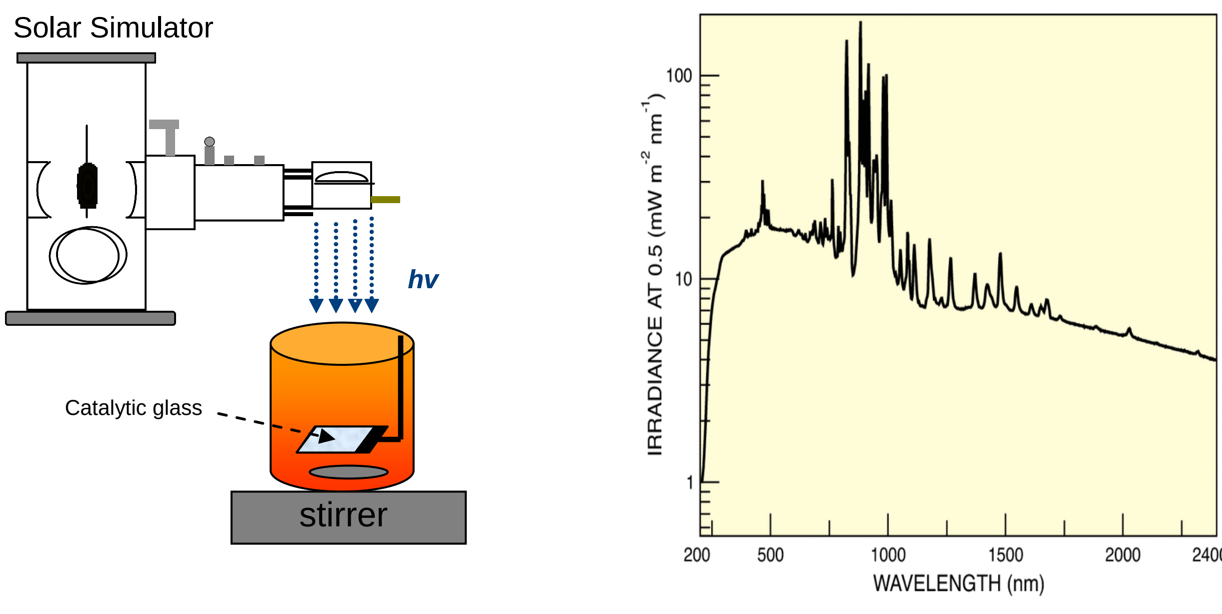
1. Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης ακινητοποιήθηκε πάνω σε στερεό υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο δεν απαιτείται το στάδιο διαχωρισμού και επεξεργασίας του φωτοκαταλύτη όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις που αυτός βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος στο απόβλητο.
2. Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης διενεργήθηκε με τη χρήση λάμπας ηλιακής ακτινοβολίας. Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που υπάρχει άφθονη στην Κρήτη για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
3. Παράλληλα, πρέπει να σημειωθεί, ότι δεν έχει διερευνηθεί η χρήση αυτών των καταλυτών, οι οποίοι κατασκευάστηκαν με συγκεκριμένο τρόπο (περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.2.), για τη διάσπαση της BPA.

3. Πειραματική διαδικασία

3.1. Εξοπλισμός

3.1.1. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης UVA πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου, χωρητικότητας 160 mL, εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου η προμήθεια έγινε από την Metrohm (Switzerland) Σχήμα 3.1. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κυλινδρικό ποτήρι ζέσεως, με εσωτερικό διπλό γυάλινο τοίχωμα. Το ποτήρι αυτό τοποθετείται πάνω σε μια μαγνητική πλάκα και με τη βοήθεια ενός μαγνήτη, πραγματοποιείται πλήρης ανάδευση, καθ΄όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια στο διάλυμα ως προς τη συγκέντρωση. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150W. Το εξωτερικό τοίχωμα του δοχείου καλύπτεται με αλουμινόχαρτο με σκοπό την ανάκλαση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά φίλτρα στην λάμπα, όπως φίλτρο που λειτουργεί μόνο στο ορατό φάσμα και φίλτρα διαφορετικής ισχύος, ώστε να γίνει διάκριση στις διαφορές των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.1. *Φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 W και πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.*

3.1.2. Ζύγιση

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

3.1.3. pH

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

3.1.4. H_2O_2

Η συγκέντρωση του H_2O_2 μετρήθηκε με ειδικές ταινίες της εταιρίας Merck (peroxide test strips) στην περιοχή των 0 – 25 και 0 – 100 mg/L.

3.1.5. COD

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειϊκού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους 150 ^oC και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 mL κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο (0 – 150 mg/L), εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρεία Hach – Lange, που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 ^oC για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας Hach, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραίωση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια, ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0 – 150 mg/L (Φροντιστής, 2011).

3.1.6. TSS

Η μέτρηση των ολικών στερεών πραγματοποιήθηκε μετά από διήθηση συγκεκριμένου όγκου του υγρού διαλύματος και ξήρανση του στερεού υπολείμματος στους 100 ^oC για 60 λεπτά. Η ποσότητα των στερεών που παραμένουν στο φίλτρο υποδηλώνει και την περιεκτικότητα του διαλύματος σε ολικά αιωρούμενα στερεά.

3.1.7. Φυγοκέντριση

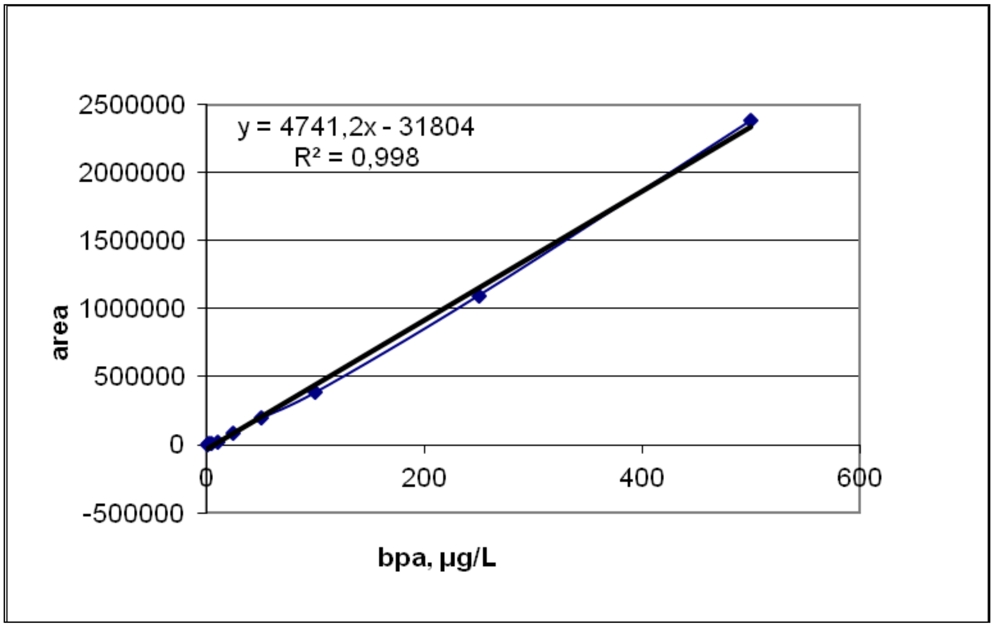
Στο τέλος κάθε πειράματος φωτοκατάλυσης, στις περιπτώσεις που ο καταλύτης βρισκόταν υπό μορφή κόνεως, ήταν απαραίτητη η απομάκρυνση του, ώστε να μην προκύψουν εσφαλμένα αποτελέσματα στις μετρήσεις από τον χρωματογράφο. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούσαμε φυγοκέντριση των δειγμάτων, που λαμβάνονταν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για 10 min και με ταχύτητα 13200 rpm. Για την φυγοκέντριση χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf.

3.1.8. 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 ºC 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 BPA 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 των καμπυλών βαθμονόμησης, πρότυπα διαλύματα της BPA παρασκευάστηκαν σε υπερκαθάρο νερό στο εύρος 1 έως 500 μg/L, ύστερα από ζύγιση 5 mg/L της ουσίας BPA. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν τρεις φορές και λήφθηκε ο μέσος όρων των τριών τιμών. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών, t_R, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των οιστρογόνων και της BPA, ενώ στο σχήμα 3.2. δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για την BPA.

Πίνακας 3.1. *Χρόνοι συγκράτησης, t_R, όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών (Φροντιστής, 2011).*

	Δισφαινόλη Α (BPA)
t_R, λεπτά	4.334
LOD, μg/L	2.32
LOQ, μg/L	0.68



__Σχήμα 3.2.__ Καμπύλη βαθμονόμησης BPA.

3.2. Παρασκευή καταλυτών

3.2.1. Ακινητοποιημένοι καταλύτες ZnO σε υπόστρωμα υάλου

Για την σύνθεση καταλυτών ZnO σε υπόστρωμα υάλου χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Υδατικό διάλυμα ZnO παρασκευάστηκε αρχικά με την προσθήκη 4 gr ZnO (Fluka, ZnO amorphous) σε ένα λίτρο απεσταγμένου ύδατος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάδευση του διαλύματος με τη βοήθεια υπερηχητικής ακτινοβολίας (T460H, Windaus) με συχνότητα 30 kHz για 2 h, για να αυξηθεί η διασπορά του ZnO στο νερό. Κόπηκαν γυάλινες αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου, σε κατάλληλες διαστάσεις (2 x 2 cm^2), οι οποίες αρχικά τοποθετήθηκαν σε αραιωμένο διάλυμα 0.5% HF για 24 hours με σκοπό να καθαριστούν πλήρως. Στην συνέχεια πλύθηκαν με υδατικό διάλυμα NaOH (0,01M), έτσι ώστε να αυξηθεί ο αριθμός των $OH^{\bullet}$ ομάδων. Στο στάδιο αυτό το υδατικό διάλυμα 4 g/L ZnO τοποθετήθηκε, με την βοήθεια πιπέτας, στις γυάλινες πλάκες. Παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα με διαφορετικές ποσότητες διαλύματος ZnO, τοποθετημένα πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα και παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2. Στην συνέχεια οι γυάλινες πλάκες τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά σε φούρνο στους 120 ^oC για ξήρανση. Αμέσως μετά οι γυάλινες πλάκες ψήθηκαν στους 500 ^oC 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 και τοποθετήθηκαν στους 100 ^oC για 30 λεπτά, ώστε να ξηρανθούν.

Πίνακας 3.2. *Καταλύτες ZnO ακινητοποιημένοι πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.*

Όνομα καταλύτη	**Μάζα ZnO που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mg)**	**Θερμοκρασία πυρακτώσεως (^oC) - Χρόνος πυράκτωσης (h)**
Z1	1.2	500 ^oC - 3 h
Z2	2.7	500 ^oC - 3 h
Z3	2.7	500 ^oC - 3 h
Z4	1.2	500 ^oC - 3 h
Z5	16.2	500 ^oC - 3 h
Z6	5.6	500 ^oC - 3 h
Z7	15.3	500 ^oC - 3 h
Z8	3.7	500 ^oC - 3 h

3.2.2. Ακινητοποιημένοι καταλύτες TiO_2 σε υπόστρωμα υάλου

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών TiO_2 (Degussa P25), είναι ίδια με αυτή που περιγράφεται παραπάνω για την κατασκευή καταλυτών ZnO. Και σε αυτή την περίπτωση παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα με διαφορετικές ποσότητες διαλύματος TiO_2, τοποθετημένα πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα και παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. *Καταλύτες TiO_2 ακινητοποιημένοι πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.*

Όνομα καταλύτη	**Μάζα TiO_2 που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mg)**	**Θερμοκρασία πυρακτώσεως (^oC) - Χρόνος πυράκτωσης (h)**
T1	81.28	500 ^oC - 3 h
T2	339.2	500 ^oC - 3 h
T3	101.76	500 ^oC - 3 h
T4	152.32	500 ^oC - 3 h

3.2.3. Υδατική μήτρα

- *Υπερκάθαρο νερό:* Συλλέχθηκε από την συσκευή Direct – Q3, Millipore που βρίσκεται στο εργαστήριο.

- *Νερό βρύσης:* Συλλέχθηκε στο εργαστήριο από το σύστημα ύδρευσης του Πολυτεχνείου Κρήτης.

- *Απιονισμένο νερό:* Συλλέχθηκε από την στήλη νερού που υπάρχει στο εργαστήριο.

- *Απόβλητο:* Συλλέχθηκε από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του δήμου Χανίων. Χαρακτηριστικά του αποβλήτου που μετρήθηκαν είναι → COD=17 mg/L, pH=6.99 και TSS=0.002 gr/L. Για τα TSS το βάρος του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε πριν και μετά φαίνεται στον πίνακα 3.4.

__Πίνακας 3.4.__ Βάρος του φίλτρου πριν και μετά την ξήρανση του φίλτρου διήθησης. Η μέτρηση αφορά σε 100 mL αποβλήτου που συλλέχθηκε από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Δ. Χανίων.

	Βάρος πριν, (g)	**Βάρος μετά, (g)**
Φίλτρο διήθησης, 11 μm	0.082	0.084

- <u>*Εμφιαλωμένο νερό:*</u> Το εμφιαλωμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν της φίρμας Eviva και έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά → pH=7.7, Αγωγιμότητα=329 μs/cm 25^oC, Σκληρότητα=160 mg/L ως $CaCO_3$, Κατιόντα (mg/L): Ca^{++} =63.7 Mg^{++} <1.0 και Na^+ =1.5 K^+ <0.4 NH_4^+ <0.26, Ανιόντα (mg/L): HCO_3^- =192 Cl^- <5.0 SO_4^{--} <5.0 και NO_3^- <5.0 NO_2^- <0.09.

3.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά παρασκευαζόταν διάλυμα 64 mL συγκέντρωσης σε [BPA]=100 ppb. Για αυτό τον σκοπό στα 64 mL προσθέτονταν 1.28 mL αρχικού διαλύματος [BPA]=5000 ppb και 62.72 mL υπερκάθαρου νερού. Καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος γινόταν μαγνητική ανάδευση του διαλύματος. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε βρισκόταν ακινητοποιημένος πάνω σε υπόστρωμα υάλου, με εξαίρεση κάποια πειράματα στα οποία τοποθετήθηκε υπό μορφή αιωρήματος, 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 χωρίς ακτινοβολία, στο σκόταδι, με σκοπό να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπίας προσρόφησης των μορίων της BPA 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. Σημειώνεται ότι σε μερικά πειράματα έγινε χρήση φίλτρων, τα οποία είτε λειτουργούν μόνο στο ορατό φάσμα είτε μειώνουν την ένταση της

ακτινοβολίας που καταλήγει στον αντιδραστήρα. 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, όμως τα δείγματα λαμβάνονταν στα κάτωθη χρονικά διαστήματα 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 30 και 40 min. Ο χρόνος διάρκειας του πειράματος μειώθηκε στην δεύτερη περίπτωση, διότι κατά την εκτέλεση του πειράματος για 1.5 ώρα παρατηρήθηκε, ότι η BPA είχε διασπαστεί σχεδόν όλη στα πρώτα 30 λεπτά. Στην περίπτωση του αιωρήματος τα δείγματα φυγοκεντρίζονταν στις 13200 rpm για 10 min, ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης από αυτά. Μετά την φυγοκέντριση μετρήθηκαν τα δείγματα με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της BPA.
Σημειώνεται ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, με σταθερή θερμοκρασία 25 ^{o}C. Επίσης ο αντδραστήρας 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.

4. Συζήτηση – Αποτελέσματα

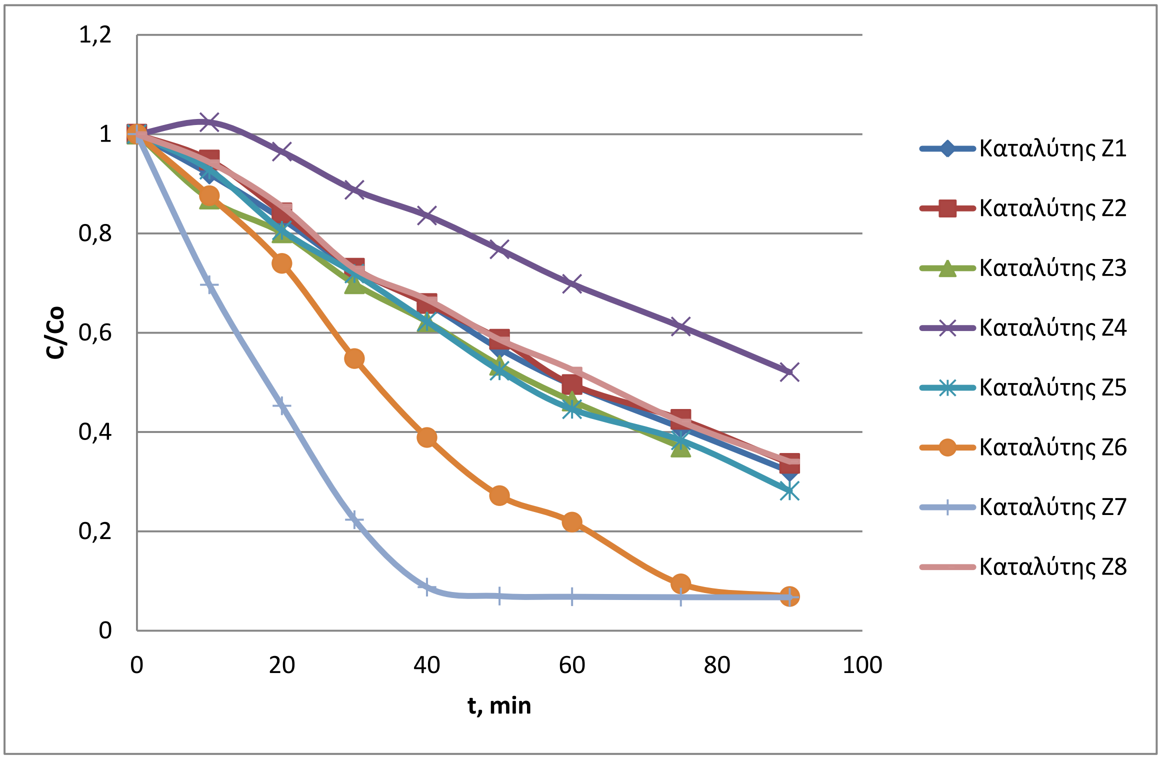
Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 8 ακινητοποιημένοι καταλύτες ZnO και 4 ακινητοποιημένοι καταλύτες TiO_2, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στους παραπάνω πίνακες 3.2. και 3.3. αντίστοιχα. Μελετήθηκε η επιδράση διάφορων λειτουργικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, με στόχο να διαπιστωθεί, σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA εμφανιζόταν υψηλότερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη, η επίδραση του καταλύτη υπό μορφη αιωρήματος, η επίδραση του είδους του καταλύτη, η σταθερότητα του ZnO, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA, η επίδραση της έντασης και του είδους της ακτινοβολίας, η επίδραση της υδατικής μήτρας και η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

4.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες Z1, Z2, Z3, Z4 και Z5 είχαν κατασκευαστεί στο εργαστήριο πριν ξεκινήσει η διαδικασία των πειραμάτων. Ωστόσο κρίθηκε αναγκαία η παρακευή ακόμα τριών καταλυτών, του Z6, Z7 και Z8. Οι καταλύτες T1, T2, T3 και T4 κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο για τις ανάγκες των πειραμάτων.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.1., παρουσία του καταλύτη Z6 παρατηρήθηκε 90% διάσπαση της BPA σε χρόνο 90 min. Ωστόσο ο Z7 φαίνεται να έχει υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση της BPA, καθώς σε αρκετά μικρότερο χρονικό διάστημα μόλις των 40 min επιτυγχάνεται 90% απομάκρυνση της BPA. Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του Z7 αποδίδεται στη διαφορά ποσότητας ZnO που έχει ακινητοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια των γυάλινων υποστρωμάτων. Συγκεκριμένα, στον καταλύτη Z7 έχουν ακινητοποιηθεί 15.3 mg ZnO ενώ στον Z6 5.6 mg.

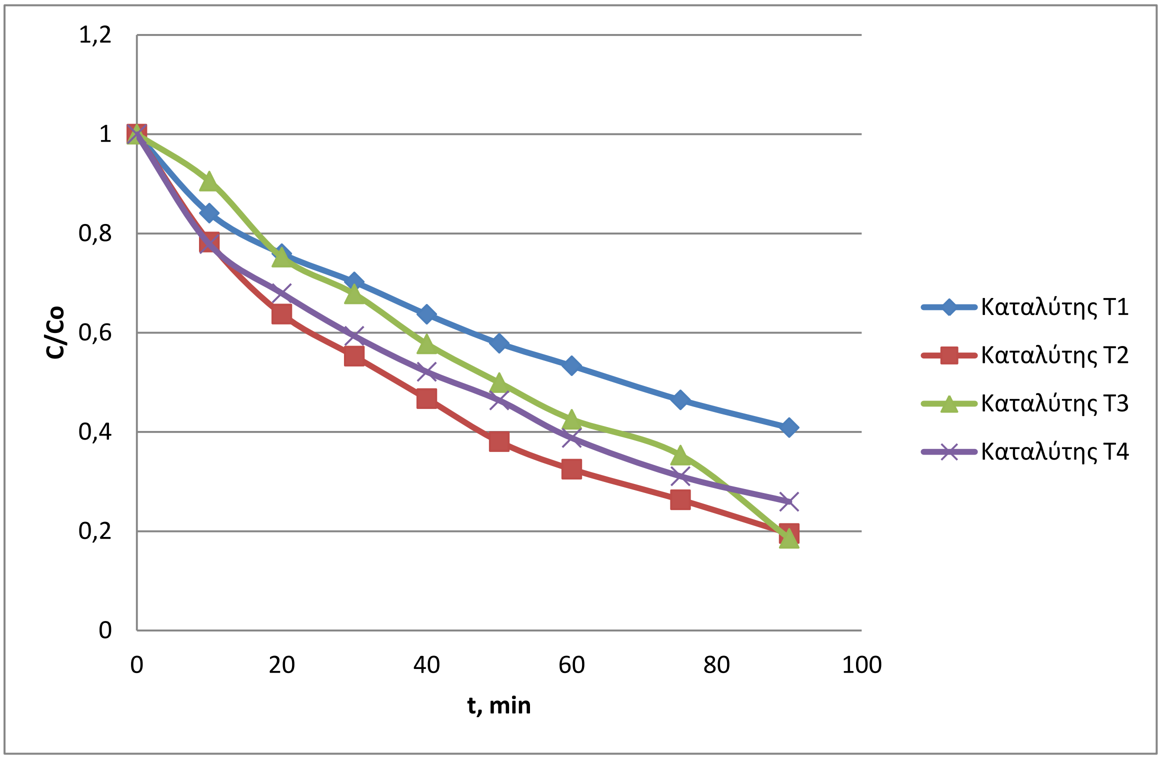
Στη συνέχεια, ακολουθούν οι καταλύτες Z1, Z2, Z5 και Z8 με απομάκρυνση της τάξης του 70%, ενώ και ο Z3 παρουσιάζει απομάκρυνση 65%, στην προκειμένη περίπτωση όμως αυτό το ποσοστό απομάκρυνσης αντιστοιχεί σε χρόνο 75 min, καθώς κατέστει αδύνατη η μέτρηση στα 90 min. Επιπρόσθετα, ο καταλύτης Z4 παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης της BPA 50%, παρόλο που έχει την ίδια ποσότητα ZnO με τον καταλύτη Z1. Αυτή η απόκλιση στο ποσοστό απομάκρυνσης μπορεί να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο κατασκευής των δύο καταλυτών. Τέλος, ενώ ο καταλύτης Z5 έχει την μεγαλύτερη ποσότητα ZnO, δεν παρουσιάζει και την μεγαλύτερη απομάκρυνση στη συγκέντρωση της BPA.



Διάγραμμα 4.1. *Επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζες των ακινητοποιημένων καταλυτών [Z1]=1.2 mg, [Z2]=2.7 mg, [Z3]=2.7 mg, [Z4]=1.2 mg, [Z5]=16.2 mg, [Z7]=15.3 mg, [Z8]=3.7 mg.*

Αναφορικά με τους ακινητοποιημένους καταλύτες TiO_2, από το διάγραμμα 4.2. προκύπτει ότι οι καταλύτες T2 και T3 παρουσίασαν απομάκρυνση της BPA 80%, ενώ ο T4 απομάκρυνση 75%. Τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, ωστόσο η ποσότητα TiO_2 που υπάρχει στον καταλύτη T4 είναι μεγαλύτερη από αυτή που υπάρχει στον καταλύτη T3. Τέλος, ο καταλύτης T1 επέφερε απομάκρυνση της BPA 60%. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.2 όσο υψηλότερη είναι η ποσότητα του καταλύτη που έχει ακινητοποιηθεί πάνω στο υπόστρωμα υάλου, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, στη χαμηλή ποσότητα των 81.28 mg η διάσπαση της BPA είναι 60%, ενώ στην υψηλή ποσότητα των 339.2 mg είναι 80%.

Παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα του TiO_2 που ακινητοποιείται στο γυάλινο υπόστρωμα, είναι αρκετά μεγαλύτερη από του ZnO, παρόλο που η διαδικασία παρασκευής των καταλυτών ήταν ακριβώς η ίδια, υποδηλώνοντας ότι το TiO_2 έχει καλύτερη ικανότητα προσκόλλησης πάνω στο γυαλί.



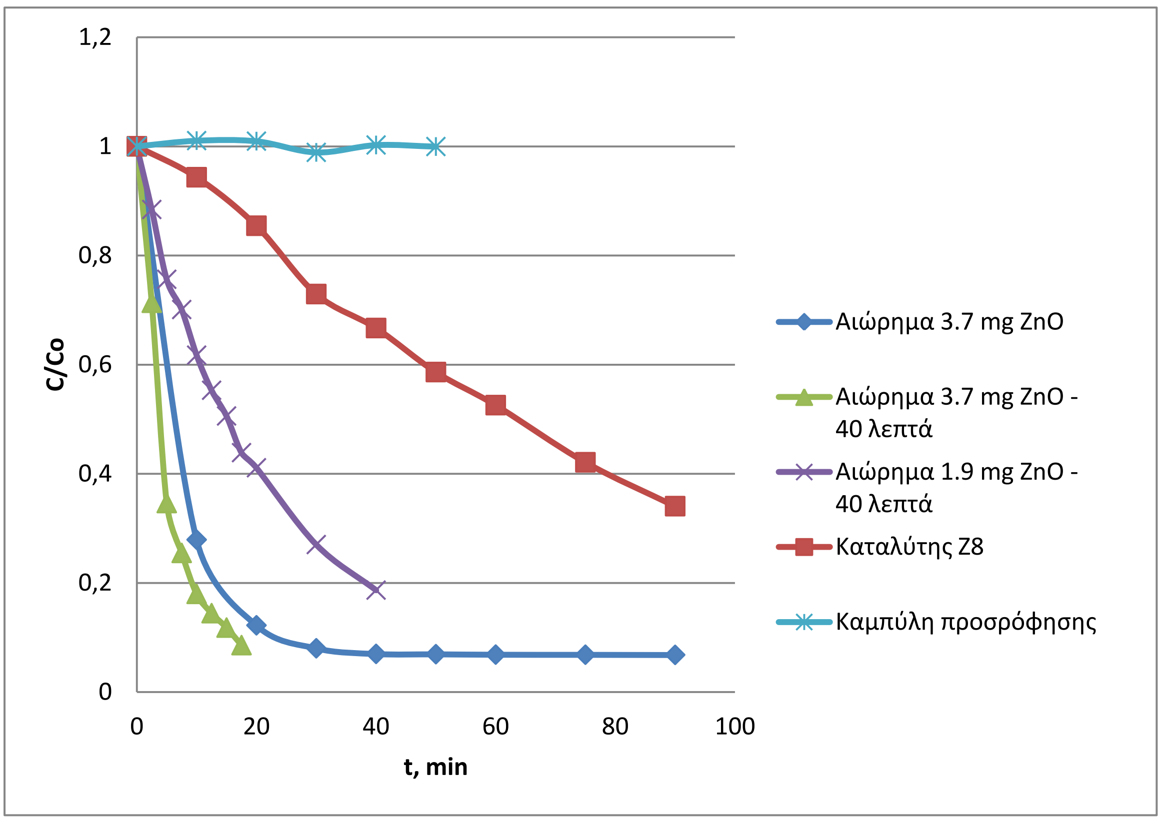
Διάγραμμα 4.2. *Επίδραση της συγκέντρωσης του ακινητοποιημένου καταλύτη TiO_2 πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζες των ακινητοποιημένων καταλυτών [T1]=81.28 mg, [T2]=339.2 mg, [T3]=101.76 mg, [T4]=152.32 mg.*

4.2. Σύγκριση ακινητοποιημένου και υπό μορφή αιωρήματος καταλύτη

Ο ακινητοποιημένος πάνω σε υπόστρωμα καταλύτης Z8 έδειξε απομάκρυνση της BPA 70%. Στο διάγραμμα 4.3. παρουσιάζεται η απομάκρυνση της BPA, τοποθετώντας υπό μορφή αιωρήματος την ίδια ποσότητα ZnO που υπάρχει στον καταλύτη Z8, καθώς και την μισή από αυτή την ποσότητα. Υπό μορφή αιωρήματος η ίδια ποσότητα ZnO παρουσίασε 90% απομάκρυνση της BPA, ενώ η μισή ποσότητα 80%. Το πείραμα (3.7 mg σε αιώρημα) εκτελέστηκε αρχικά για 90 min, ωστόσο παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 30 min, η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 90%.

Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε επαναληπτικό πείραμα 40 min με 3.7 mg σε αιώρημα, ενώ και για την μισή ποσότητα αιωρήματος 1.9 mg εκτελέστηκε πείραμα 40 min. Και στις δύο περιπτώσεις (3.7 mg και 1.9 mg σε αιώρημα) τα ποσοστά απομάκρυνσης της BPA ήταν μεγαλύτερα, από το ποσοστό που εμφανίστηκε παρουσία του ακινητοποιημένου καταλύτη Z8. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στην περίπτωση του αιωρήματος:

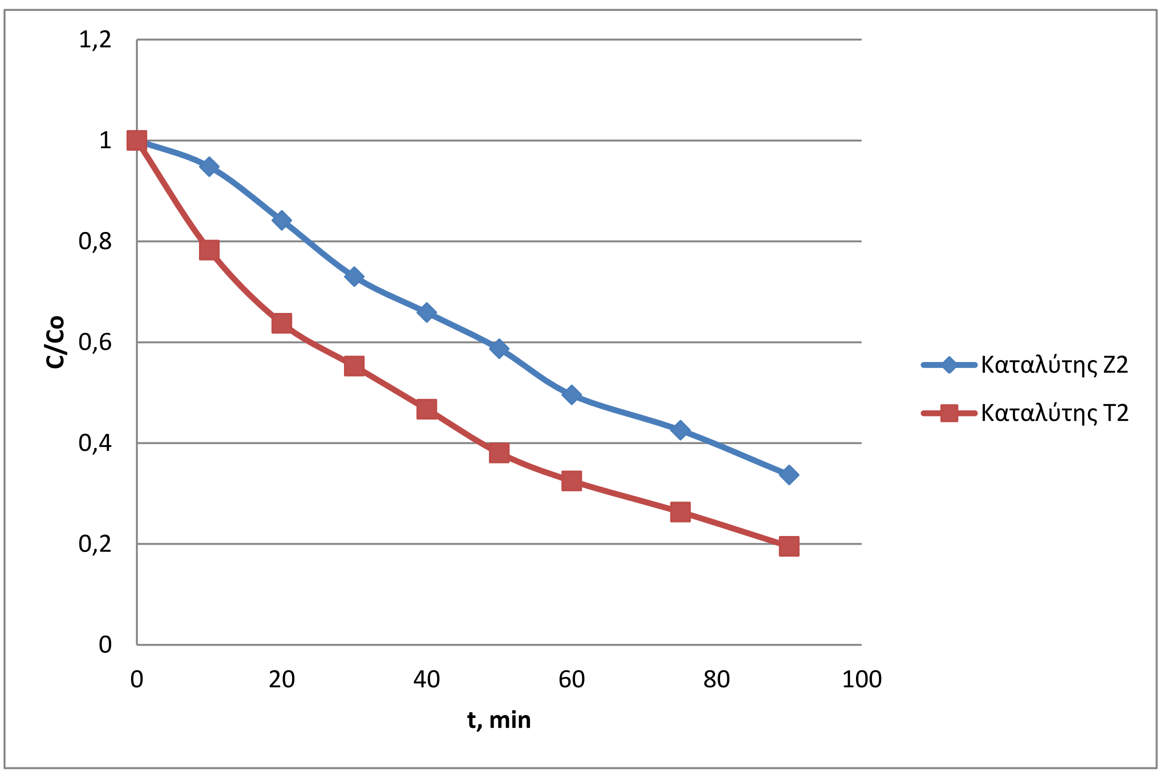
(α) η προσφερόμενη επιφάνεια για να προσροφηθούν τα μόρια της BPA είναι μεγαλύτερη και (β) λόγω καλύτερων συνθηκών ανάμιξης, επιτυγχάνεται η όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή των μορίων της BPA με τον καταλύτη, από την περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Τέλος στο διάγραμμα 4.3. παρουσιάζεται και η καμπύλη προσρόφησης για την περίπτωση του αιωρήματος, όπου για 60 min η προσρόφηση της ουσίας είναι σχεδόν μηδενική.



Διάγραμμα 4.3. *Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα και σε μορφή αιωρήματος. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Ποσότητες σε αιώρημα 3.7 mg και 1.9 mg ZnO, [Z8]=3.7 mg.*

4.3. Επίδραση του είδους του καταλύτη

Στο παρακάτω διάγραμμα 4.4. γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στους καταλύτες Z2 και T2, ανάμεσα στην χρήση ZnO και TiO_2. Φαίνεται ότι ο T2 παρουσιάζει απομάκρυνση 80% και ο Z2 70%, η δραστικότητα δηλαδή του TiO_2 ως καταλύτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του ZnO. Ωστόσο κανένας από τους δύο καταλύτες δεν επιλέχτηκε να χρησιμοποιηθεί στα επόμενα πειράματα, καθώς η πτώση της απόδοσης, ύστερα από χρονικό διάστημα πέντε μηνών, ήταν αρκετά μεγάλη. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Z2 παρουσίασε αρχικά απομάκρυνση της BPA 70%, ενώ στην συνέχεια η απομάκρυνση έπεσε στο 25%. Αντίστοιχα, ο καταλύτης T2 από απομάκρυνση της BPA 80% έπεσε στο 45%. Πρέπει να σημειωθεί, ότι και οι δύο καταλύτες έμειναν αδρανείς για αρκετό χρονικό διάστημα, γεγονός που ίσως δικαιολογεί την μεγάλη πτώση στην απόδοση.

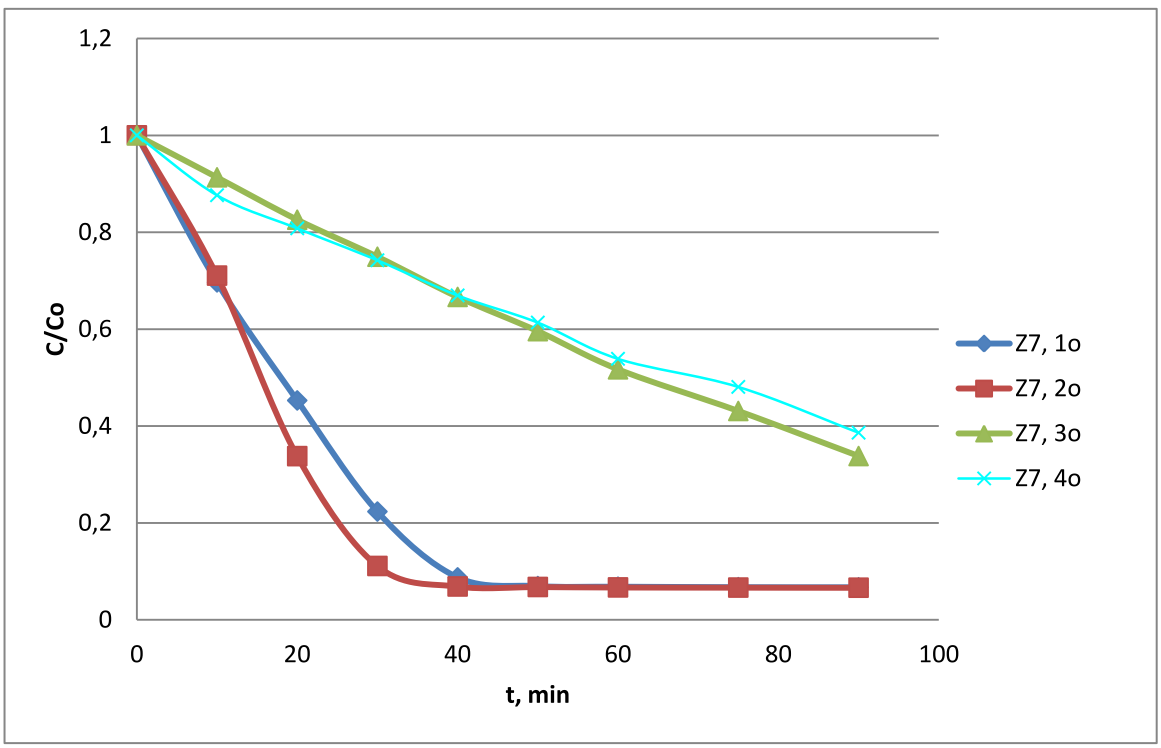


Διάγραμμα 4.4. *Επίδραση του είδους του καταλύτη ZnO και TiO_2 ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζες των ακινητοποιημένων καταλυτών [Z2]=2.7 mg και [T2]=339.2 mg.*

4.4. Σταθερότητα του ZnO

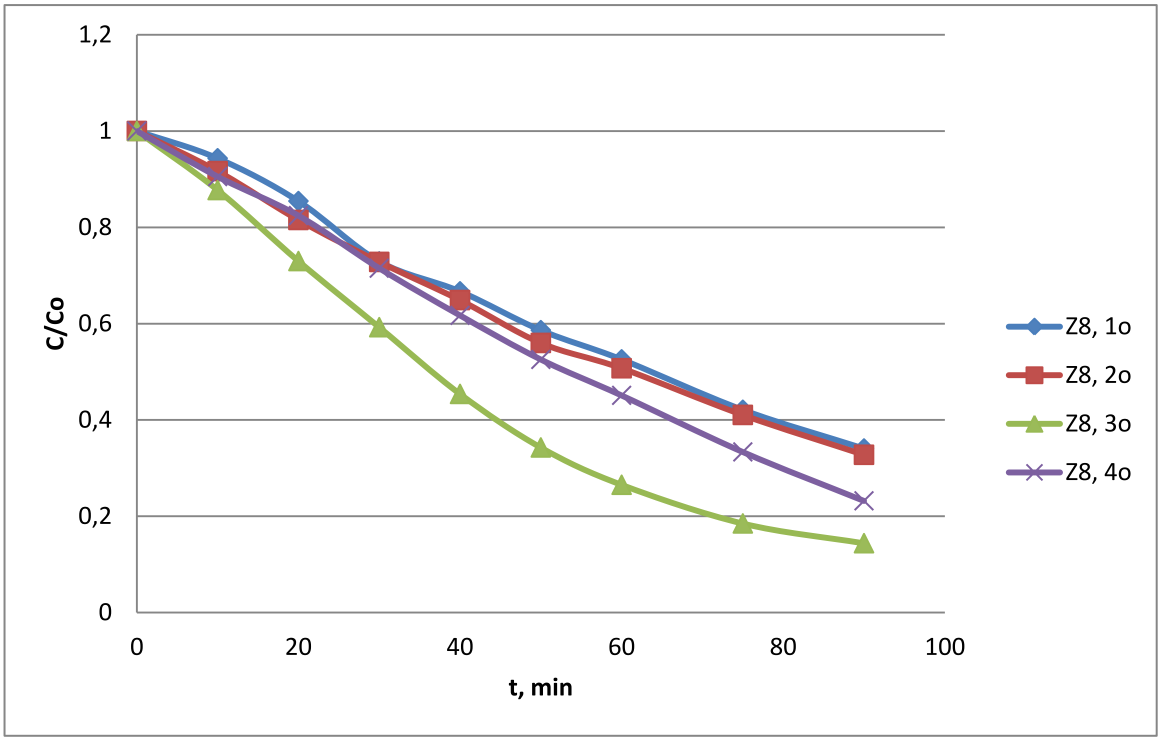
Μελετήθηκε η σταθερότητα της απόδοσης του ZnO με την εκτέλεση τεσσάρων συνεχόμενων πειραμάτων με τον ίδιο καταλύτη, στην προκειμένη περίπτωση των καταλυτών Z7 και Z8.

Αναφορικά με τον καταλύτη Z7 φαίνεται στο διάγραμμα 4.5., ότι τα δύο πρώτα πειράματα παρουσίασαν απομάκρυνση της τάξης του 90%, ενώ τα άλλα δύο έδωσαν απομάκρυνση 60%. Παρατηρείται αρκετά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στα δύο αυτά ζεύγη πειραμάτων, ενώ θεωρητικά αναμενόταν τα ποσοστά απομάκρυνσης να βρίσκονταν περίπου στις ίδιες τιμές. Ωστόσο κάτι τέτοιο μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός, ότι το υπόστρωμα υάλου είχε αρκετή ποσότητα καταλύτη (15.3 mg), με αποτέλεσμα το ξέπλυμα αυτού στα δύο πρώτα πειράματα να ήταν μεγάλο και για το λόγο αυτό, το ποσοστό απομάκρυνσης να παρουσίασε μείωση.



Διάγραμμα 4.5. *Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z7]=15.3 mg.*

Στο διάγραμμα 4.6. φαίνεται ότι η σταθερότητα του ZnO είναι αρκετά καλή, καθώς το ποσοστό απομάκρυνσης κυμαίνεται περίπου στο 70%. Ωστόσο στο 3^{ο} πείραμα παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης στο 85%. Αυτό ίσως οφείλεται στο ξέπλυμα που μπορεί να είχε ο καταλύτης κατά την διεξαγωγή του πειράματος, δρώντας ως αιώρημα μέσα στο διάλυμα και να παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του συστήματος, κάτι το οποίο δεν αναμένεται. Για το λόγο αυτό στο 4^{ο} πείραμα έχει μειωθεί η απόδοση σε σχέση με το 3^{ο}.

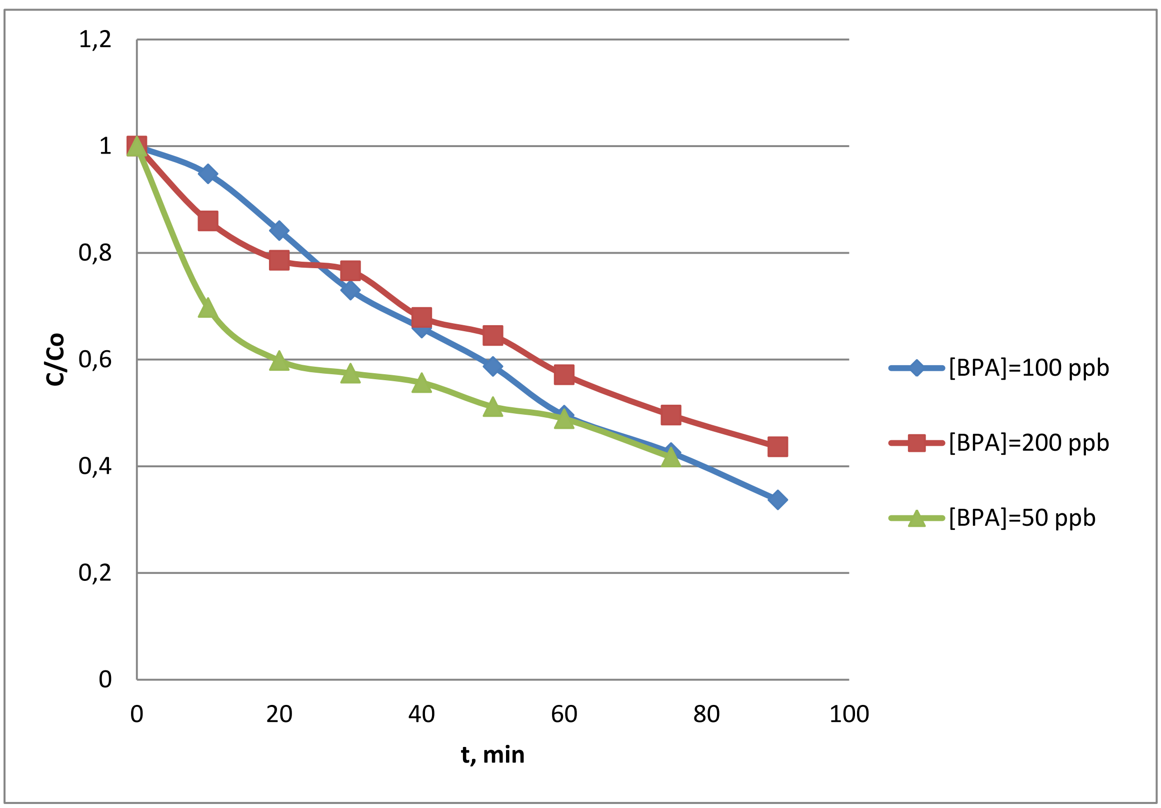


Διάγραμμα 4.6. *Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z8]=3.7 mg.*

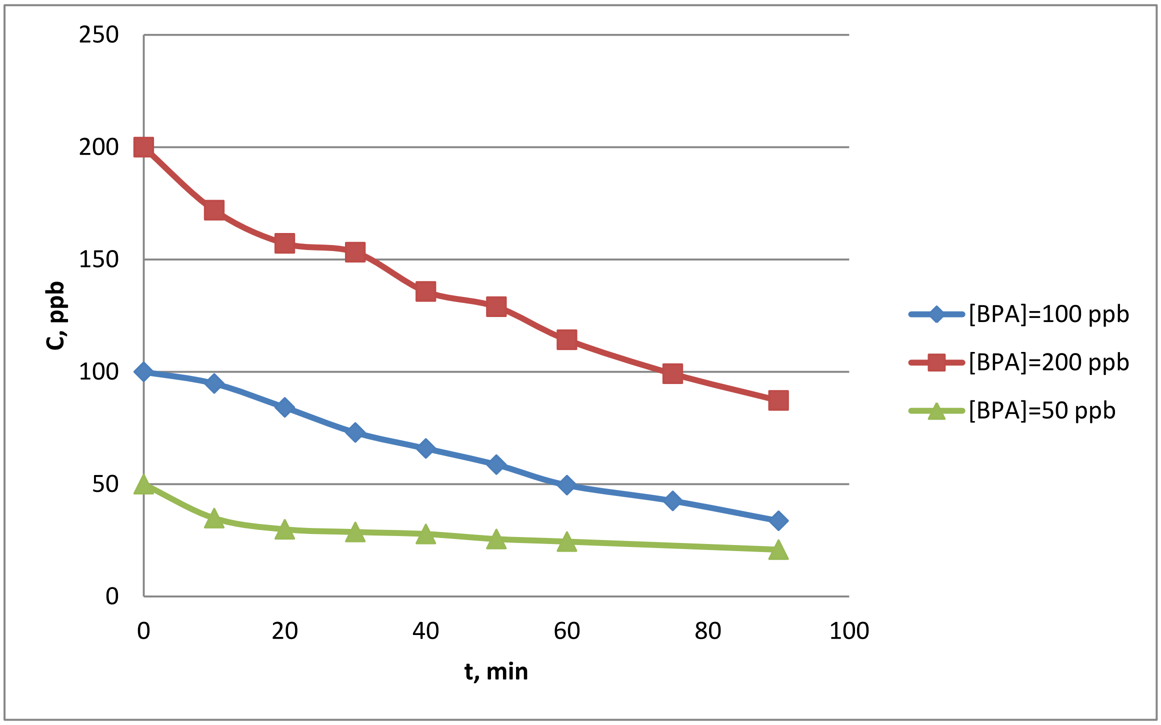
4.5. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA

Μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA παρουσία του καταλύτη Z2. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, ήταν με την μισή ποσότητα 50 μg/L της αρχικής συγκέντρωσης 100 μg/L της BPA, καθώς και με την διπλάσια ποσότητα αυτής 200 μg/L, ώστε να διαπιστωθεί σε ποια περίπτωση η φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας ήταν πιο ικανοποιητική. Στο διάγραμμα 4.7.α. παρατηρήθηκε απομάκρυνση της ουσιας 70% για συγκέντρωση 100 μg/L BPA μετά από 90 min επεξεργασίας. Ενώ με συγκέντρωση της BPA στα 200 μg/L η απομάκρυνση είναι μικρότερη με ποσοστό 55%. Όταν η συγκέντρωση της ουσίας είναι ίση με 50 μg/L, παρατηρείται διάσπαση της BPA κατά 60%. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης της BPA από τα 50 στα 100 μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση της μετατροπής κατά 10%. Ωστόσο η αύξηση από τα 100 στα 200 μg/L έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού διάσπασης της BPA.

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 BPA (Φροντιστής, 2011).



Διάγραμμα 4.7.α. *Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z2]=2.7 mg.*



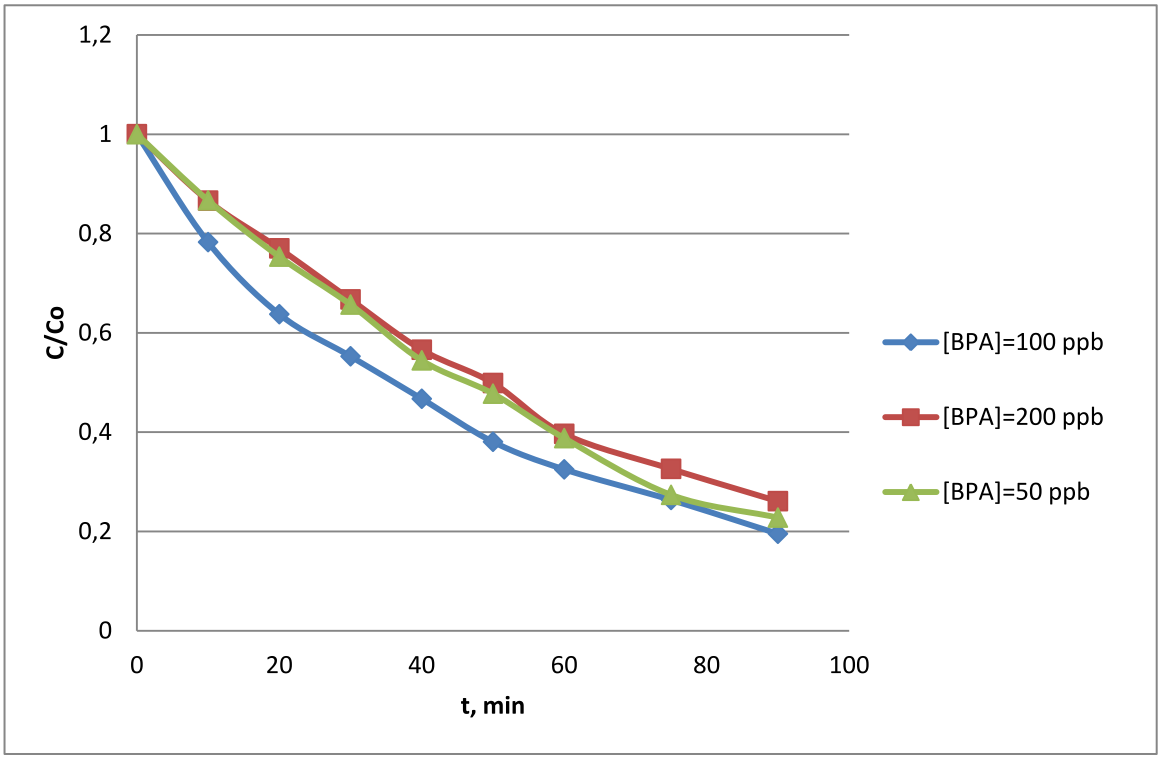
Διάγραμμα 4.7.β *Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z2]=2.7 mg.*

Αναφορικά με την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, παρουσία του καταλύτη T2, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4.8.α. για αρχική συγκέντρωση BPA 100 μg/L παρατηρήθηκε απομάκρυνση 80%, ενώ για αρχική συγκέντρωση 200 μg/L η απομάκρυνση ήταν 75%. Με αρχική συγκέντρωση 50 μg/L η διάσπαση ήταν 60%. Επομένως, η χρήση του καταλύτη TiO_2 είναι πιο αποτελεσματική, όσον αφορά στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τον καταλύτη ZnO.

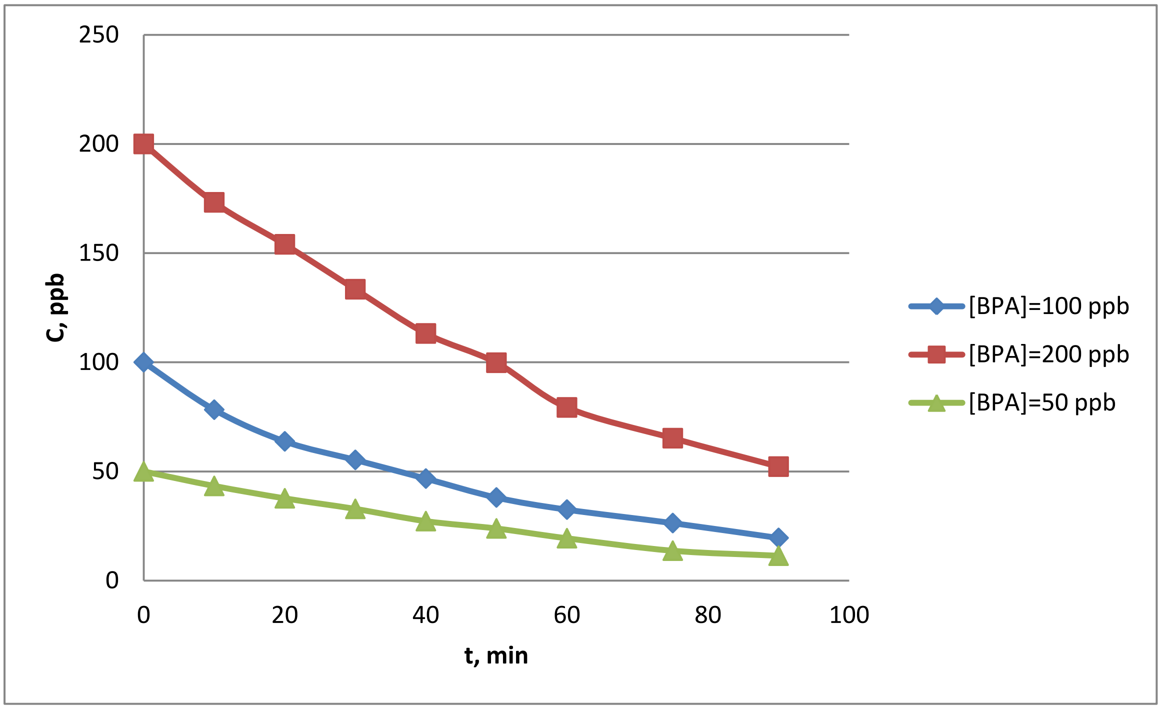
Το γεγονός ότι η αποδόμηση μειώνεται σε μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μπορεί να εξηγηθεί από :

- μια αύξηση των συντελεστών μοριακής απόσβεσης λόγω του σχηματισμού πολλών παραπροϊόντων της αντίδρασης σε σημαντικές συγκεντρώσεις, που απορροφούν ένα σημαντικό μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και
- λιγότερα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της BPA, επομένως υπάρχει ένας ανταγωνισμός ως προς την προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη, η

οποία οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών που επιτίθενται στην BPA (Chen et al., 2000).



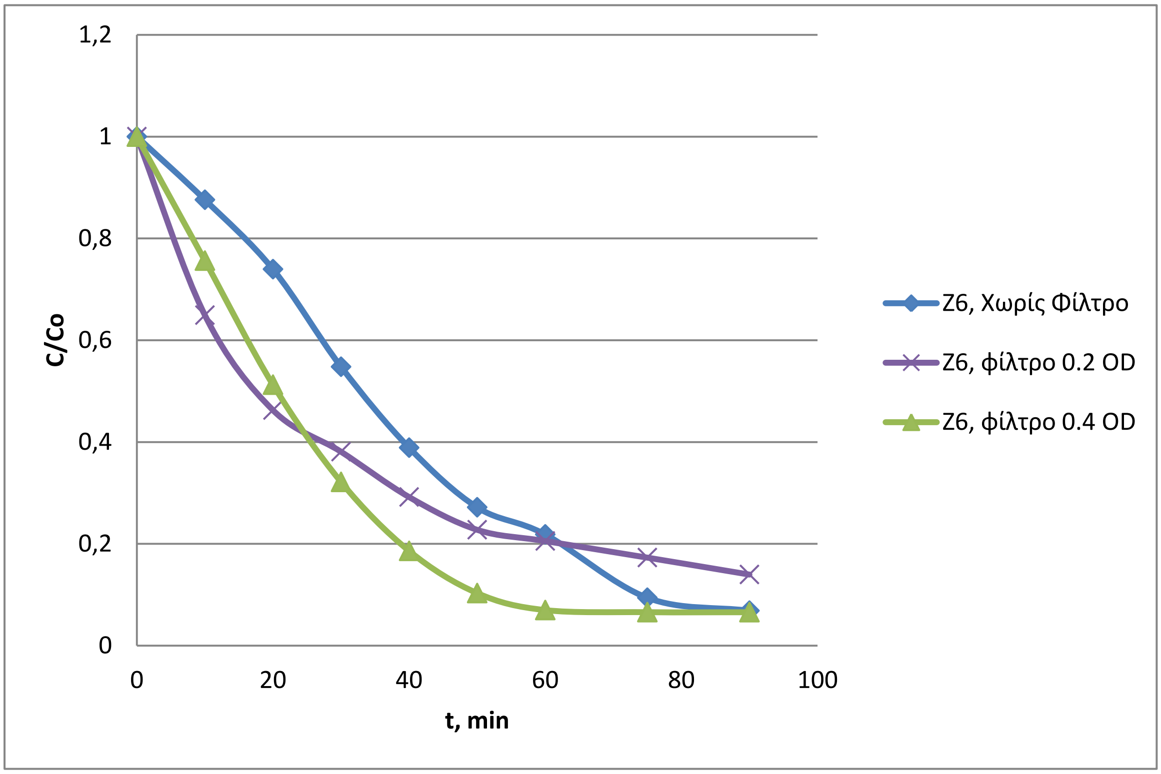
Διάγραμμα 4.8.α. *Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [T2]=339.2 mg.*



Διάγραμμα 4.8.β. *Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [T2]=339.2 mg.*

4.6. Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας

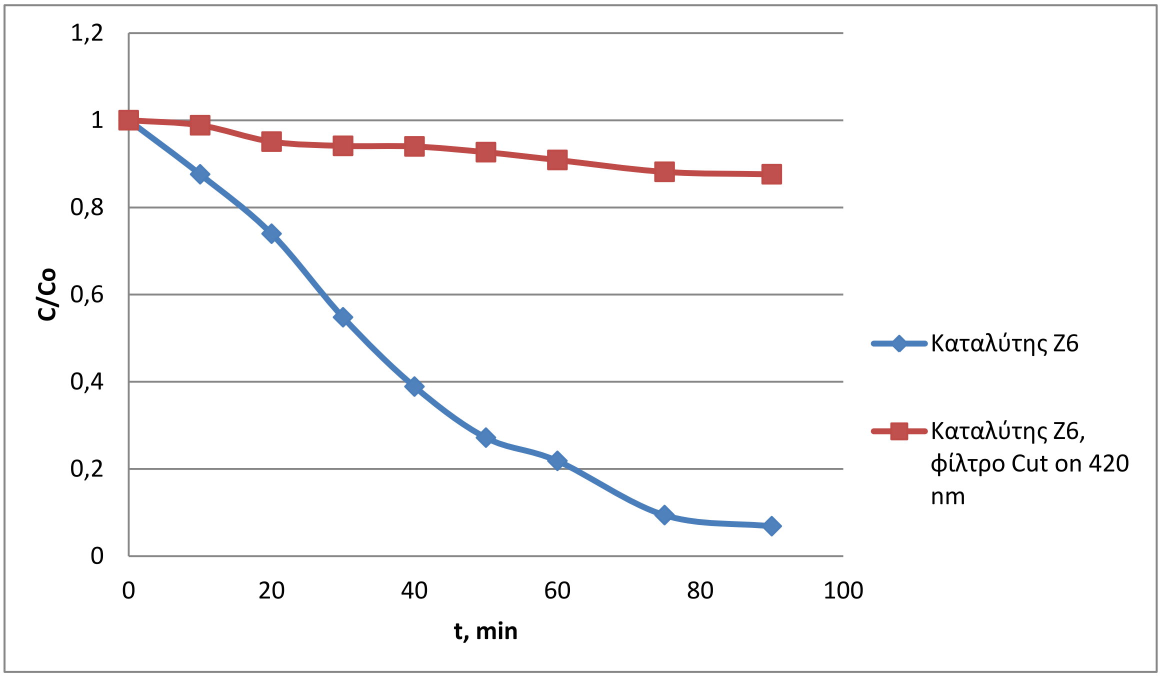
Μελετώντας διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα τα οποία απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας, ώστε να μην φτάνει στον αντιδραστήρα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν filter 0.4 optical density (OD) και filter 0.2 OD, τα οποία επιτρέπουν στο 60% και 80% αντίστοιχα της ακτινοβολίας να περάσει. Στο διάγραμμα 4.9. φαίνεται ότι η απομάκρυνση της BPA με το φίλτρο 0.4 OD ήταν 90% όση είναι και η απομάκρυνση όταν χρησιμοποιείται ο καταλύτης Z6 χωρίς φίλτρο. Με το φίλτρο 0.2 OD η απομάκρυνση είναι 85%. Γενικά αναμένεται, ότι όσο θα μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας τόσο θα πέφτει και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της BPA. Ωστόσο όπως φαίνεται και από το διάγραμμα κάτι τέτοιο δεν προκύπτει, με αποτέλεσμα να γίνουν και επαναληπτικά πειράματα, τα οποία όμως έδωσαν το ίδιο αποτέλεσμα.



Διάγραμμα 4.9. *Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z6]=5.6 mg.*

4.7. Επίδραση του είδους ακτινοβολίας

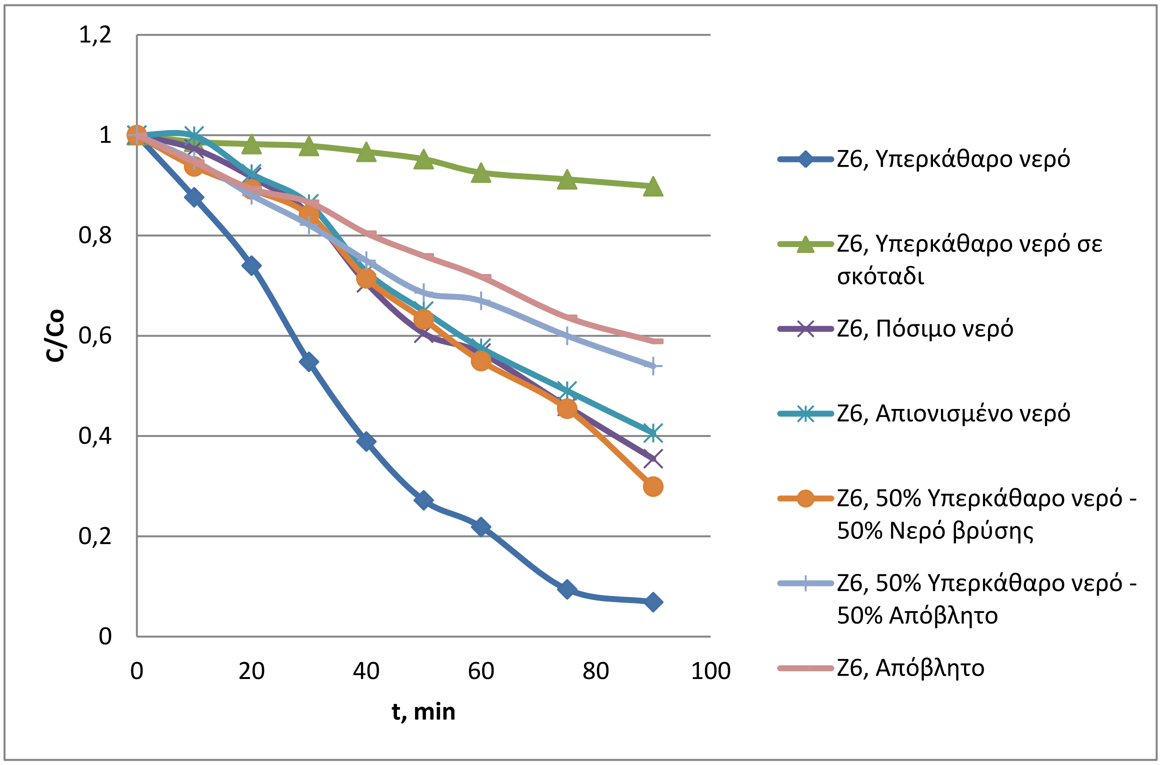
Για την εξέταση της επίδρασης του είδους της ακτινοβολίας στα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο το οποίο κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή από τα 420 nm και κάτω, από το φάσμα εκπομπής του ηλιακού φωτός. Στην περίπτωση αυτή η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε ήταν 10% έπειτα από 90 min, που δεν είναι καθόλου ικανοποιητική, κάτι όμως που είναι αναμενόμενο, αφού είναι γνωστό ότι ο καταλύτης ZnO απορροφά στην περιοχή φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (Φροντιστής, 2011). Ίδιο ποσοστό διάσπασης της BPA παρατηρείται στην περίπτωση, που το σύστημα αφεθεί υπό συνεχή ανάδευση στο σκοτάδι, δηλαδή χωρίς την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, παρουσία καταλύτη.



Διάγραμμα 4.10. *Επίδραση του είδους της ακτινοβολίας. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z6]=5.6 mg.*

4.8. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Η επίδραση της υδατικής μήτρας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA μελετήθηκε με πειράματα που έγιναν σε υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό, απιονισμένο νερό, αραιωμένο νερό βρύσης, αραιωμένο και αναραίωτο απόβλητο από την δευτεροβάθμια εκροή. Όπως είναι αναμενόμενο (διάγραμμα 4.11.) την μεγαλύτερη απομάκρυνση 90% παρουσίασε το υπερκάθαρο νερό. Ακολούθησε το πόσιμο και το απιονισμένο νερό με απομάκρυνση 65% και 60% αντίστοιχα. Το απόβλητο παρουσίασε απομάκρυνση 40%, λίγο μικρότερη από αυτή που παρουσίασε το αραιωμένο απόβλητο, που ήταν 45%.



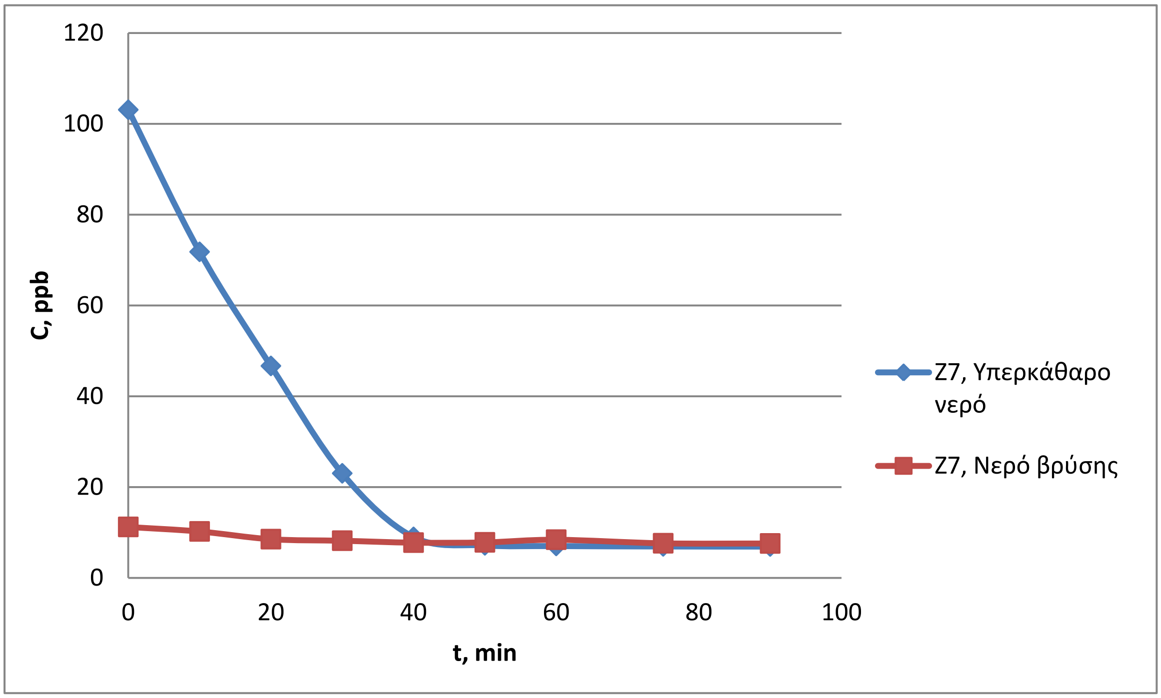
Διάγραμμα 4.11. *Επίδραση της υδατικής μήτρας. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z6]=5.6 mg.*

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Αποδίδεται στην 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), επομένως αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό των αντιδράσεων των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :

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

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

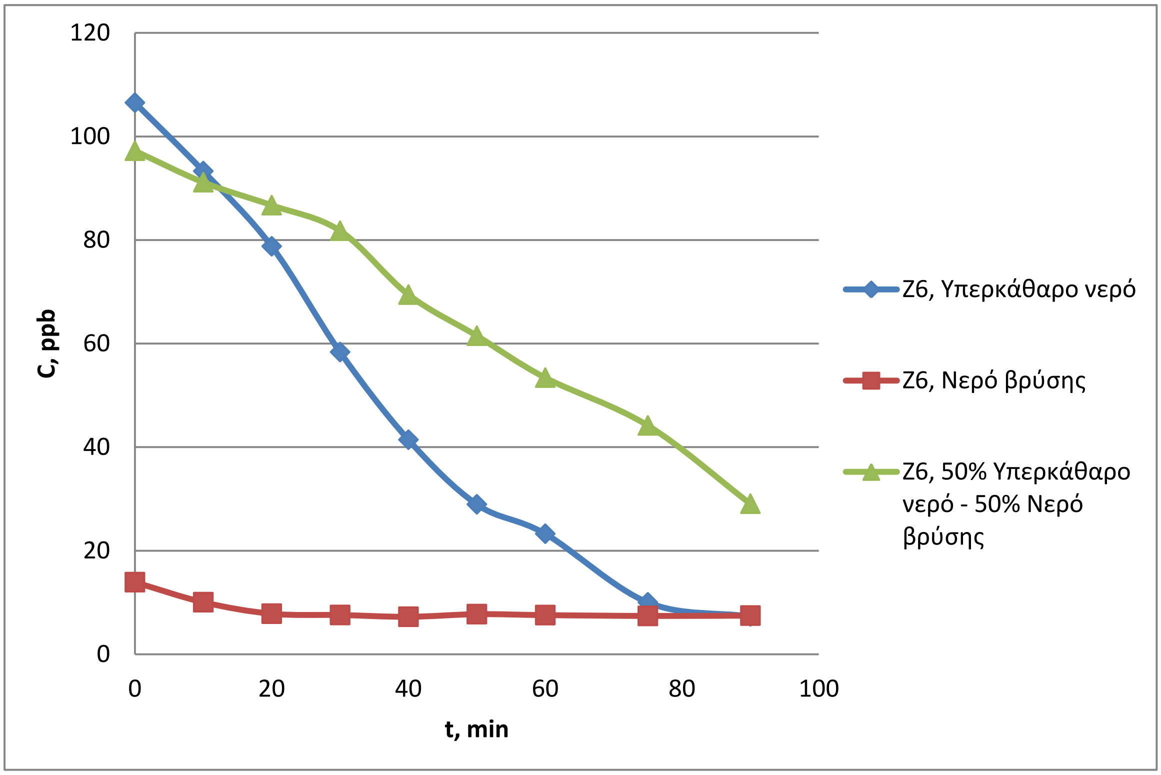
Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων, ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών CO_3^-. Τέλος δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός, ότι το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με την BPA ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές, αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου (Φροντιστής, 2011).



Διάγραμμα 4.12. *Επίδραση της προσθήκης νερού βρύσης αντί για υπερκάθαρο νερό. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^{o}C, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z7]=15.3 mg.*

Στα δύο διαγράμματα 4.12. και 4.13. φαίνεται η διάσπαση της BPA παρουσία καταλύτη, έχοντας όμως νερό βρύσης αντί για υπερκάθαρο νερό. Είναι εμφανές ότι η αρχική συγκέντρωση της BPA ξεκινάει στα 10 ppb, ενώ θα έπρεπε να είναι στα 100 ppb. Αυτό το οποίο συμβαίνει είναι, ότι στο σύστημα ύδρευσης του Πολυτεχνείου Κρήτης υπάρχει υπολλειματικό χλώριο (οξειδώνει τα οργανικά) καθώς έτσι επιτυγχάνεται η απολύμανση του νερού. Συνεπώς, κατά την διάρκεια της αρχικής ανάδευσης των 10 λεπτών στο σκοτάδι το μεγαλύτερο μέρος της BPA έχει διασπαστεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πρώτη μέτρηση να δείχνει τόσο χαμηλή συγκέντρωση (10 ppb) και στην συνέχεια προφανώς μένει σταθερή, αφού δεν μπορεί να επέλθει μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης.

Στο διάγραμμα 4.13. φαίνεται και η καμπύλη απομάκρυνσης, όταν χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο νερό βρύσης με υπερκάθαρο νερό (50%-50%). Το αποτέλεσμα ήταν να περιοριστεί η αρχική επίδραση του χλωρίου και το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 70% να είναι συγκρίσιμο με τα υπόλοιπα.



Διάγραμμα 4.13. *Επίδραση της προσθήκης νερού βρύσης αντί για υπερκάθαρο νερό. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z6]=5.6 mg.*

4.9. Επίδραση της προσθήκης H_2O_2

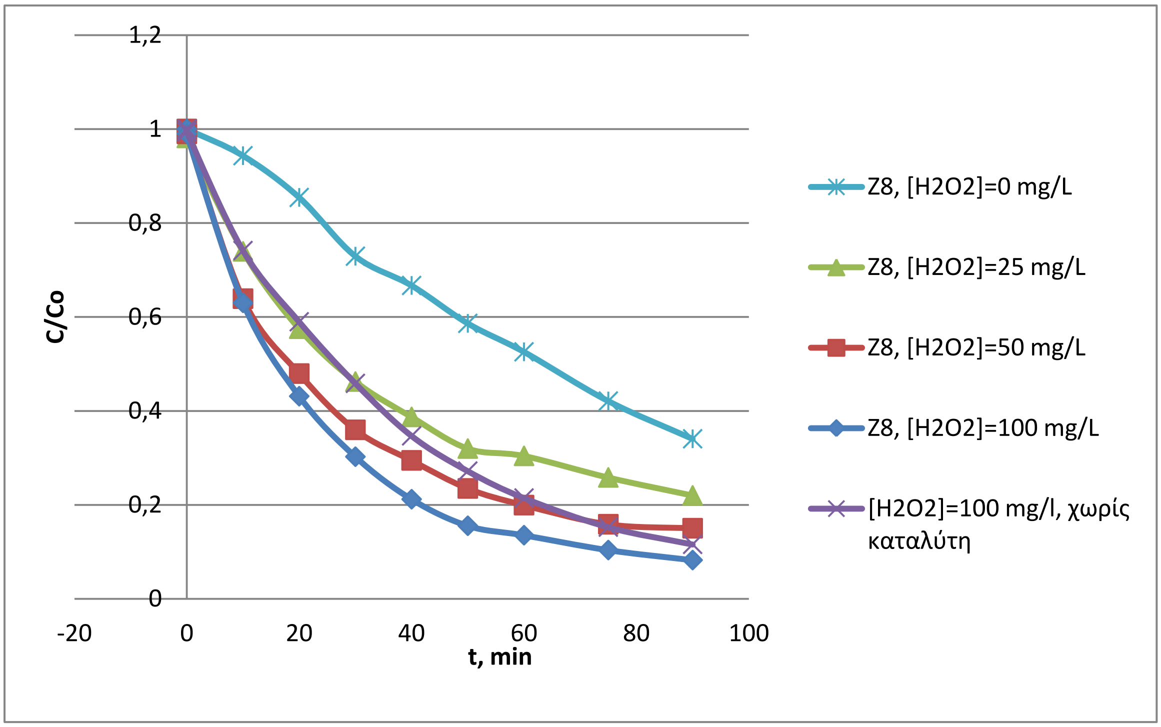
Μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στα πειράματα με αρχική συγκέντρωση BPA τα 100 ppb. Ο λόγος που χρησιμοποιείται υπεροξείδιο είναι για να ενισχυθεί η αποδόμηση της BPA, καθώς παράγονται περισσότερες ρίζες μέσω της αντίδρασης

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}O \rightarrow {}^{\bullet}HO_2 + HO^{\bullet}$$

όπως επίσης και κατά την αντίδραση του υδρογόνου με το H_2O_2:

$H_2O_2 + {}^{\bullet}H \rightarrow H_2O + HO^{\bullet}$ (Φροντιστής, 2011).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.14. προσθήκη 100 mg/L H_2O_2 παρουσιάζει απομάκρυνση της BPA 90%, ποσοστό που έχει επιτευχθεί από τα 60 min. Προσθήκη 50 mg/L H_2O_2 δίνει απομάκρυνση 85% που επιτυγχάνεται από τα 75 min, ενώ με 25 mg/L H_2O_2 στο πείραμα εμφανίζεται διάσπαση της BPA 80%. Είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA. Ωστόσο, τοποθετώντας στο πείραμα 100 mg/L H_2O_2 χωρίς καταλύτη, η απομάκρυνση είναι πάλι 90%. Παρατηρείται δηλαδή ότι το H_2O_2 είναι πολύ δραστικό στην διάσπαση της BPA, ακόμα και χωρίς την παρουσία καταλύτη.



Διάγραμμα 4.14. *Επίδραση της προσθήκης H_2O_2. Αρχική συγκέντρωση [BPA] = 100 μg/L, Θερμοκρασία 25 ^oC, Όγκος του αποβλήτου 64 mL. Μάζα του ακινητοποιημένου καταλύτη [Z8]=3.7 mg.*

5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζονται παρακάτω.

- Η δισφαινόλη-A (BPA), η οποία αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, τα ζώα και το περιβάλλον, αποδείχθηκε ότι μπορεί να διασπαστεί σε πολύ μεγάλο ποσοστό και σε μερικές περιπτώσεις να διασπαστεί πλήρως με την μέθοδο της ηλιακής φωτοκατάλυσης.

- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καταλύτη ZnO και TiO_2 ακινητοποιημένο πάνω σε υπόστρωμα υάλου, ώστε να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική διάσπαση της BPA. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες τόσο του καταλύτη ZnO όσο και του TiO_2 ακινητοποιημένες πάνω στα γυάλινα υποστρώματα. Όσον αφορά στον ZnO, οι καταλύτες Z6, Z7 και Z8, με ακινητοποιημένες μάζες 5.6 mg, 15.3 mg και 3.7 mg, αποδείχθηκαν αποτελεσματικότεροι με ποσοστά διάσπασης της BPA 90%, 90% και 70%, αντίστοιχα. Ωστόσο, ο καταλύτης Z5 με την μεγαλύτερη ποσότητα μάζας ακινητοποιημένου ZnO, παρουσίασε μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας 70%. Από τους καταλύτες TiO_2 δραστικότερος ήταν ο T2, με ακινητοποιημένη μάζα TiO_2 339.2 mg και ποσοστό απομάκρυνσης της BPA 80%. Από την ποσότητα της μάζας που ακινητοποιήθηκε πάνω στα γυάλινα υποστρώματα και την σύγκριση όλων των καταλυτών, προκύπτει ότι ο TiO_2 έχει αρκετά καλύτερη ικανότητα προσκόλλησης σε στερεή επιφάνεια από τον ZnO.

- Έγινε σύγκριση ανάμεσα στους καταλύτες Z2 και T2 και αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης T2 (Degussa P25) είναι πιο αποτελεσματικός στην απομάκρυνση της BPA, καθώς παρουσίασε ποσοστό διάσπασης της ουσίας 80%, ενώ ο καταλύτης Z2 (Fluka, ZnO amorphous) 70%. Ωστόσο, εξαιτίας της πτώσης της απόδοσης και των δύο καταλυτών, λόγω μη χρήσης σε πειράματα για χρονικό διάστημα 5 μηνών, οι καταλύτες που επιλέχτηκαν να χρησιμοποιηθούν για την εξέταση των συνθηκών και παραμέτρων υπό τις οποίες είναι ικανοποιητικότερη η διάσπαση της BPA, ήταν οι καταλύτες Z6, Z7 και Z8.

- Μελετώντας την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA, με χρήση καταλύτη με ακινητοποιημένο ZnO, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της BPA από τα 50 στα 100 μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση της μετατροπής κατά 10%, ενώ η αύξηση από τα 100 στα 200 μg/L έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού διάσπασης της BPA. Αναλυτικά, τα ποσοστά διάσπασης της ουσίας είναι, για αρχική συγκέντρωση BPA 100 μg/L 70%, για αρχική συγκέντρωση BPA 200 μg/L 55% και για αρχική συγκέντρωση BPA 50 μg/L 60%. Χρησιμοποιώντας καταλύτη με ακινητοποιημένο TiO_2 προέκυψαν ποσοστά απομάκρυνσης, για αρχική συγκέντρωση BPA 100 μg/L 80%, για αρχική συγκέντρωση BPA 200 μg/L 75% και για αρχική συγκέντρωση BPA 50 μg/L 60%. Είναι φανερό ότι ο καταλύτης TiO_2 είναι αποτελεσματικότερος από αυτόν του ZnO.

- Για την μελέτη της έντασης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα που την μειώνουν κατά 40% και 20%. Μειώνοντας την ένταση της ακτινοβολίας στο 40% προκύπτει ποσοστό απομάκρυνσης της BPA 90%, ενώ μειώνοντας την ένταση στο 20% το ποσοστό απομάκρυνσης που προκύπτει είναι 85%. Σημειώνεται ότι χωρίς την χρησιμοποίηση φίλτρου η απομάκρυνση της ουσίας είναι 90%. Ωστόσο, το ποσοστό απομάκρυνσης, με την μείωση του 20% της έντασης της ακτινοβολίας, δεν θα έπρεπε να είναι μικρότερο από εκείνο που προκύπτει, όταν μειώνεται η ακτινοβολία κατά 40%. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικά πειράματα, το αποτέλεσμα των οποίων ωστόσο παρέμεινε ίδιο.

- Μελετώντας το είδος της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (μήκος κύματος >420 nm). Το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA που παρατηρήθηκε, ήταν 10% έπειτα από 90 min πειράματος. Αυτό το ποσοστό διάσπασης της BPA παρατηρείται και όταν το σύστημα λειτουργεί υπό συνθήκες σκοταδιού, δηλαδή χωρίς την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

- Με την διαφοροποίηση της υδατικής μήτρας στη φωτοκαταλυτική οξείδωση της BPA παρατηρήθηκε ότι την μεγαλύτερη απομάκρυνση της ουσίας 90% παρουσίασε το υπερκάθαρο νερό. Ακολούθησε το πόσιμο και το απιονισμένο νερό με απομάκρυνση 65% και 60% αντίστοιχα. Ενώ το απόβλητο παρουσίασε απομάκρυνση 40%, λίγο μικρότερη από αυτή που παρουσίασε το αραιωμένο απόβλητο, που ήταν 45%. Συμπεραίνεται επομένως, ότι όταν αυξάνεται η πολυπλοκότητα της υδατικής μήτρας, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης μειώνεται, καθώς το οργανικό ή ανόργανο υλικό ανταγωνίζεται την BPA.

- Μελετώντας την προσθήκη οξειδωτικού (H_2O_2) παρατηρήθηκε αύξηση της διάσπασης της BPA. Συγκεκριμένα, προσθήκη 100 mg/L H_2O_2 παρουσίασε απομάκρυνση της BPA 90%, ποσοστό που επιτεύχθηκε από τα 60 min της επεξεργασίας. Προσθήκη 50 mg/L H_2O_2 έδωσε απομάκρυνση 85% από τα 75 min, ενώ με 25 mg/L H_2O_2 στο πείραμα παρατηρήθηκε διάσπαση της BPA 80%. Είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA. Εξετάστηκε επίσης, προσθήκη H_2O_2 χωρίς την παρουσία καταλύτη και το ποσοστό απομάκρυνσης που προέκυψε ήταν 90%. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι πολύ δραστικό στην διάσπαση της BPA.

- Μια παράμετρος που εξετάστηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν και η σταθερότητα του ZnO. Χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες Z7 και Z8. Αναφορικά με τον καταλύτη Z7 τα δύο πρώτα πειράματα παρουσίασαν απομάκρυνση της τάξης του 90%, ενώ τα άλλα δύο έδωσαν απομάκρυνση 60%. Παρατηρείται αρκετά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στα δύο αυτά ζεύγη πειραμάτων, ενώ θεωρητικά αναμενόταν τα ποσοστά απομάκρυνσης να βρίσκονταν περίπου στις ίδιες τιμές. Ωστόσο, κάτι τέτοιο μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός, ότι το υπόστρωμα υάλου είχε αρκετή ποσότητα καταλύτη (15.3 mg), με αποτέλεσμα το ξέπλυμα αυτού στα δύο πρώτα πειράματα να ήταν μεγάλο και για το λόγο αυτό, το ποσοστό απομάκρυνσης να παρουσίασε μείωση. Αντίστοιχα, για τον καταλύτη Z8 φαίνεται ότι η σταθερότητα του ZnO είναι αρκετά καλή, καθώς το ποσοστό απομάκρυνσης κυμαίνεται περίπου στο 70%. Ωστόσο στο 3^o επαναληπτικό πείραμα παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης στο 85%. Αυτό ίσως οφείλεται στο ξέπλυμα που μπορεί να είχε ο καταλύτης κατά την διεξαγωγή του πειράματος, δρώντας ως αιώρημα μέσα στο διάλυμα και να παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του συστήματος, κάτι το οποίο δεν αναμένεται. Για το λόγο αυτό στο 4^o επαναληπτικό πείραμα έχει μειωθεί η απόδοση σε σχέση με το 3^o. Επομένως, σημαντικό μειονέκτημα της χρησιμοποίησης ακινητοποιημένου καταλύτη πάνω σε υπόστρωμα υάλου στην φωτοκατάλυση, αποτελεί η χαμηλή σταθερότητα που πιθανώς παρουσιάζει.

- Τέλος, μελετήθηκε και η χρησιμοποίηση της ίδιας ποσότητας μάζας που είναι ακινητοποιημένη πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα υπό μορφή αιωρήματος. Διεξήχθησαν πειράματα τοποθετώντας ποσότητα 3.7 mg και 1.9 mg σαν αιώρημα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης που προέκυψαν, ήταν 90% και 80% αντίστοιχα, ενώ η ίδια ποσότητα ακινητοποιημένη πάνω σε γυαλί παρουσίασε απομάκρυνση 70%. Παράλληλα, στην περίπτωση του αιωρήματος το ποσοστό διάσπασης της BPA προκύπτει σε χρονική διάρκεια 30 min. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η ίδια ποσότητα καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος, αλλά και η μισή είναι πολύ πιο δραστικές, από τα να ήταν ακινητοποιημένες πάνω στο γυαλί, ενώ και ο χρόνος επίτευξης είναι πολύ μικρότερος, καθώς από τα 90 min έχει πέσει στα 30 min.

6. Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία:

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.

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

Πούλιος Ι., Φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών. Βασικές αρχές και εφαρμογές, ΑΠΘ, 2007.

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:

Arditsoglou A., Voutsa D. (2010): Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece, Environ. Sci. Pollut. Res. 17, 529-538.

Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Adams C.D., Surampalli R.Y. (2006): Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, Process Biochem. 41, 525-539.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M. (2007): Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode, J. Haz. Mat. 140, 257-263.

Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V., Meric S. (2007): Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, Desalination 215, 166-176.

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

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.

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.

Gatidou G., Vassalou E., Thomaidis N.S. (2010): Bioconcentration of selected endocrine disrupting compounds in the Meditteranean mussel, Mytilus Galloprovincialis, Mar. Pollut. Bull. 60, 2111-2116.

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.

Gros M., Petrovic M., Barcelo D. (2009): Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters by using liquid chromatography/quadropole-linear ion trap mass spectrometry abd automated library searching, Anal. Chem. 81, 898-912.

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

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.

Jjemba P.K. (2008): Pharma-ecology. The Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the EnvironmentAmerican Water, Deltran, John Wiley & Sons, New Jersey.

Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. (2010): Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, J. Hazard. Mater. 179, 804-817.

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

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

Rodriguez-Gil J.L., Catala M., Alonso S.G., Maroto R.R., Valcarcel Y., Segura Y., Molina R., Melero J.A., Martinez F. (2010): Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay, Chemosphere 80, 381-388.

Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D. (2008): Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants, Water Res. 42, 1796-1804.