### ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



# ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

διδακτορική διατριβή

Θεοδώρα Βελεγράκη

MSc Μηχανικός Περιβάλλοντος

Ημερομηνία εξέτασης: 8 Ιουλίου 2009 Ώρα εξέτασης: 09:00 π.μ. Αίθουσα: M4101 (κτίριο Μηχ.Οπ.)

Χανιά, Ιούλιος 2009

Στην μνήμη του παππού μου...

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ

- ω Ευχαριστίες
- β Περίληψη
- Abstract
- β Περιεχόμενα
  - 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
  - 2. ΠΟΜΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ
  - 3. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Μέρος Α': Φωτοχημικές ΠΟΜΑ

- Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Βενζοϊκού Οξέος με Χρήση Αιωρήματος Ημιαγώγιμης Κόνεως
- Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Βενζοϊκού Οξέος με Διεργασία φωτο-Φέντον
- Επεξεργασία Μίγματος Φυτοφαρμάκων σε Ηλιακή Πιλοτική Μονάδα με Ομογενή Διεργασία φωτο-Φέντον

Μέρος Β': Μη Φωτοχημικές ΠΟΜΑ

- Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Υδατικών Διαλυμάτων Βενζοϊκού Οξέος
- Ηλεκτροχημική Οξείδωση Πρότυπων Υδατικών Διαλυμάτων Βενζοϊκού Οξέος
- 9. Συνοπτική συγκριτική μελέτη
- 10. Συμπεράσματα

## EYXAPISTIES

Στο τέλος αυτού του ταξιδιού, γεμάτου με επίπονες προσπάθειες, πρόσκαιρες στιγμές χαράς που διαδέχονταν οι απογοητεύσεις και άπειρες φιλοσοφικές αναζητήσεις για το νόημα του ... ο,τιδήποτε, διαπιστώνω ότι δεν ήμουν ποτέ μόνη.

Στον αν. καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ. και επιβλέποντος της διατριβής μου, οφείλω το πιο μεγάλο ευχαριστώ. Πρώτα από όλα, για την ουσιαστική του υποστήριξη, τόσο ψυχολογική όσο και οικονομική, από την πρώτη μέρα της συνεργασίας μας. Για το γεγονός ότι ήταν πάντα ανοιχτή η πόρτα του σε ο,τιδήποτε με απασχολούσε, ουσιαστικό ή ανούσιο, για την καθοριστική και ανεκτίμητη συμβολή του σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διατριβής μέσα από διεγερτικές επιστημονικές συζητήσεις και εύστοχες παρατηρήσεις, για τις δυνατότητες που μου προσέφερε για σημαντικές επιστημονικές συνεργασίες και διεύρυνση των επαγγελματικών μου οριζόντων, για την επιβράβευση όταν το άξιζα και για την υπενθύμιση των πραγματικών διαστάσεων όταν έχανα το μέτρο, για την αφοπλιστικά χιουμοριστική του διάθεση που κατάφερνε να μου μεταδώσει σε άπειρες στιγμές άγχους που με διέκριναν, για το γεγονός ότι είναι ένας αξιόλογος άνθρωπος και επιστήμονας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ., για την καθοδήγησή του μέσα στο κόσμο της στατιστικής και για την συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ., για την παραχώρηση βασικού, για την διδακτορική μου έρευνα, εργαστηριακού εξοπλισμού και για την συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επ. καθηγήτρια κα Ελευθερία Ψυλλάκη του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ., για την ανεκτίμητη βοήθειά της όλες εκείνες τις φορές που η HPLC παρουσίαζε πρόβλημα στη λειτουργία της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

iv

Τον κ. Γιάννη Πιερόπουλο τεχνικό της εταιρίας Αστεριάδης Α.Ε., για όλες εκείνες τις φορές που η HPLC είχε πέσει σε «κωματώδη κατάσταση» και χρειαζόταν επαγγελματική βοήθεια, καθώς και για το μάθημα που μου δίδαξε η περιπέτειά του.

Την μηχανικό περιβάλλοντος του Π.Κ. κα Κατερίνα Νούλη και την χημικό μηχανικό του πανεπιστημίου Rey Juan Carlos Dr. Isabel Pariente για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Tov Dr. **Sixto Malato** και την **Ana Zapata** της Plataforma Solar (PSA) για την άψογη συνεργασία τους κατά τη διαμονή μου στην Αλμερία.

Τον Δρ. **Μπαλαγιάννη Γεώργιο** από το Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο για την διεξαγωγή αναλύσεων LC/MS-MS.

Τον καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη του Γενικού Τμήματος Π.Κ., για την συμμετοχή του στην επταμελή μου επιτροπή.

Την αν. καθηγήτρια κα **Μαρία Παπαδάκη** του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων Π.Ι. για την συμμετοχή της στην επταμελή επιτροπή.

Τον λέκτορα **Αλέξανδρο Κατσαούνη** του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Π.Κ., για την συμμετοχή του στην επταμελή επιτροπή.

Σε όλη την συμμορία του ισογείου και αγαπημένα πρόσωπα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την ψυχολογική υποστήριξη σε δύσκολες περιόδους, τα συχνά πηγαδάκια με τον διασκεδαστικό κοινωνικό σχολιασμό και τις αμπελοφιλοσοφίες και την βοήθεια σε πρακτικά εργαστηριακά θέματα. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους: Παναγιώτη Σ., Άρλυ Κ., Μάγδα Χ., Μαρία Ν., Μαριάννα Π., Λένα Μ., Κωνσταντίνα Τ., Άννα Π., Νίκο Ξ., Ζάχο Φ., Νεκτάριο Κ., Ρίκα Σ., Θάλεια Χ., και Αριάδνη Π.

Βαθιά ευγνωμοσύνη στους γονείς μου, Μιχάλη και Μαίρη και στην αδερφή μου Σοφία που ήταν πάντα δίπλα μου, που μου έδιναν και συνεχίζουν να μου δίνουν δύναμη, που με κάνουν να νιώθω τόσο περήφανη γι' αυτούς.

Σας ευχαριστώ όλους από καρδιάς για αυτό το θαυμαστό ταξίδι που κάνατε μαζί μου. Χαίρομαι ιδιαίτερα που φτάνω στον τελικό προορισμό.

Χανιά, 8 Ιουλίου 2009 Θεοδώρα Βελεγράκη

V

## ПЕРІЛНҰН

Στην παρούσα διατριβή έγινε διεξοδική μελέτη επιλεγμένων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και άλλων οργανικών ουσιών. Οι μέθοδοι που μελετήθηκαν συνοψίζονται στην ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), την ετερογενή και ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον, την ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδια αδάμαντα και την καταλυτική υγρή οξείδωση.

Η βελτιστοποίηση και συγκριτική μελέτη των μεθόδων επεξεργασίας έγινε με χρήση του βενζοϊκού οξέος ως πρότυπη οργανική ένωση, ωστόσο έγιναν ανεξάρτητες πειραματικές δοκιμές σε συγγενικά μόρια, όπως το κινναμικό, το 4-υδροξυβενζοϊκό, το γαλλικό και το π-κουμαρικό οξύ. Ο βασικός λόγους που επιλέχθηκε το βενζοϊκό οξύ και παρεμφερείς ενώσεις της ίδιας οικογένειας, οφείλεται στην απλή και ταυτόχρονα σταθερή χημική δομή του και στο γεγονός ότι μπορεί να προσομοιώσει, ως προς την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, πολύπλοκα οργανικά απόβλητα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις, συχνά επικίνδυνοι και επίμονοι ρύποι πολλών βιομηχανικών εφαρμογών. Η υπόθεση της ενίσχυσης της βιοαποδομησιμότητας του αρχικού αποβλήτου με την χημική προεπεξεργασία διερευνήθηκε μέσω της εφαρμογής ομογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον, παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, σε διαλύματα

Αποδείχθηκε ότι όλες οι μέθοδοι που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του αρχικού οργανικού ρύπου. Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η απόδοση των διεργασιών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμόστηκε μεθοδολογία πειραματικού σχεδιασμού για την αξιολόγηση της επίδρασης των πειραματικών μεταβλητών στην απόδοση της τεχνικής και αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα που κάνουν ικανοποιητική προσαρμογή εντός της μελετούμενης περιοχής μελέτης.

Ανιχνεύθηκαν, σε διάφορα στάδια της εκάστοτε επεξεργασίας, υδροξυλιωμένα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, όπως υδροξυβενζοϊκό, δι-υδροξυβενζοϊκό και γαλλικό

οξύ, αλλά και προϊόντα ρήξης του αρωματικού δακτυλίου, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου αποτελεί έναν βασικό μηχανισμό οξείδωσης του αρχικού συστατικού.

Εντούτοις, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας παρατηρήθηκε αύξηση της τοξικότητας των διαλυμάτων, η οποία παραμένει ακόμη και όταν το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου έχει απομακρυνθεί λόγω οξείδωσης. Η εξήγηση μπορεί να αναζητηθεί στον σχηματισμό παραπροϊόντων του αρχικού συστατικού, στα οποία το *V.fischeri* (δείκτης τοξικότητας) παρουσιάζει σχετική ευαισθησία. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την μελέτη βιοαποδομησιμότητας του μίγματος φυτοφαρμάκων όπου αποδείχθηκε ότι οι υψηλές τιμές τοξικότητας δεν συνεπάγονται, απαραίτητα, χαμηλή βιοαποδομησιμότητα. Η μεγάλη ποικιλία των μικροοργανισμών που συμβιώνουν στην ενεργό ιλύ τους καθιστά περισσότερο ανθεκτικούς και ευπροσάρμοστους σε διαταραχές που επιφέρει η παρουσία βιοανθεκτικών ή και τοξικών ενώσεων.

Σε γενικές γραμμές, τα προϊόντα οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος και το κινναμικό οξύ αποδομούνται με γρηγορότερο ρυθμό από το πρόδρομο μόριο και ο λόγος είναι οι διαφορές που υπάρχουν στη χημική δομή, οι οποίες καθιστούν κάποια από τα μόρια περισσότερο δεκτικά στην χημική οξείδωση. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι το υδροξυβενζοϊκό οξύ (παράγωγο του βενζοϊκού οξέος) οξειδώνεται στα ίδια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν κατά την οξείδωση του βενζοϊκού οξέος, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η χημική επεξεργασία με ΠΟΜΑ μπορεί να μετατρέψει ουσίες από την ίδια οικογένεια ρύπων σε κοινά ενδιάμεσα προϊόντα.

Ως προς την επεξεργασία του μίγματος φυτοφαρμάκων σε ηλιακή πιλοτική μονάδα με εφαρμογή της ομογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του ηλιακού φωτός ενισχύει σημαντικά την διεργασία Φέντον, ενώ βασική προϋπόθεση για την επιτυχή σύζευξη της διεργασίας φωτο-Φέντον ως προεπεξεργασία με την ακόλουθη βιολογική επεξεργασία ήταν η πλήρης εξαφάνιση των ενεργών συστατικών (φυτοφάρμακα), όπως αποδείχθηκε μέσα από δοκιμές οικοτοξικότητας και αερόβιας βιοαποδομησιμότητας.

## ABSTRACT

In the present thesis, an extensive study of chosen Advanced Oxidation Processes (AOP's) in terms of efficiency on the treatment of aqueous solutions of benzoic acid and other organic substances as model compounds, was performed. The processes under study are the heterogeneous photocatalysis-mediated by titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), the heterogeneous and homogeneous photo-Fenton process, the electrochemical oxidation with BDD electrodes and the catalytic wet oxidation.

The optimization and comparative study of the different treatment methods was performed by using benzoic acid as a model compound, however, independent experimental tests with organic pollutants of similar structure, such as cinnamic acid, 4-hydroxybenzoic, gallic and *p*-coumaric, also took place. The main reason benzoic acid and similar compounds of the same family were chosen, is the simple and, at the same time, stable chemical structure they depict and also the fact that such pollutants can simulate, in terms of process efficiency, complex organic wastewaters that contain aromatic compounds, often toxic and persistent pollutants of a variety of industrial applications. The assumption that the chemical pretreatment is able to enhance the biodegradability of a biorecalcitrant wastewater, was assessed through the application of the homogeneous solar photo-Fenton process in the treatment of an aqueous mixture of non-biodegradable pesticides.

It was proven that the processes under study all resulted in high removals of the initial organic pollutant. Nonetheless, the efficiency was strongly dependant on the experimental conditions applied. In some cases, an experimental design methodology was followed, in order to evaluate the effect of the experimental variables on the effectiveness of the method under study and, in this context, mathematical models were built with good adjustment in the experimental region.

During different stages of the treatment, formation of hydroxylated oxidation intermediates of benzoic acid was observed, such as hydroxybenzoic, dihydroxybenzoic and gallic acid, as well as intermediates formed due to the aromatic ring opening. The production of these compounds indicates that a major oxidation mechanism is the hydroxylation of the aromatic compounds.

However, toxicity increased during treatment and remained in high levels even after high organic load removals had taken place due to oxidation. The reason for this could be the formation of intermediate compounds, to the presence of which the bacteria *V.fischeri* depicts relative sensitivity. This fact is enhanced by a biodegradability assay of the pesticide mixture, where it was proven that high toxicity levels does not, necessarily, lead to low biodegradability. The variety of microorganisms that co-exist in the aeration tank of a WWTP, makes them more tolerant to biorecalcitrant and/or toxic compounds.

Generally, it was observed that cinnamic acid and the oxidation intermediates of benzoic acid were eliminated within shorter times than benzoic acid and the reason for this are the differences in their chemical structures, which make some molecules more susceptible to chemical oxidation. It was also shown that hydroxybenzoic acid (benzoic acid intermediate) is oxidised to the same compounds that were traced during the oxidation of benzoic acid. This observation enhances the assumption that AOP treatment is able to transform compounds of the same family of pollutants to common intermediate products.

In reference to the homogeneous photo-Fenton treatment of the pesticide mixture in a solar pilot plant, it was demonstrated that the solar irradiation improves the efficiency of the dark reaction. The minimum requirement for successfully switching from chemical pre-oxidation to biological post-treatment would be the elimination of active pesticide ingredients, as demonstrated by ecotoxicity and aerobic biodegradability assays.

# *TEPIEXOMENA*

| Ευχαρισ       | τίες   | _iv      |
|---------------|--|----------|
| Περίληψ       | η  | vii      |
| Abstract      |  | _ix      |
| ΠΕΡΙΕΧ        |  | _<br>xii |
| <i>1.</i> ΕΙΣ | ΞΑΓΩΓΗ   | 1        |
| 1.1.          | Το Ποόβλημα της Έλλεινης Νεοού   | - 1      |
| 1.2           |  | <br>3    |
| 1.2.          |  | - 3      |
| 1.3.          | Ζυζευζη Πομα με Βιολογικη Επεζεργασια  | - ′      |
| 1.4.          | Εξελικτική Πορεία των ΠΟΜΑ και Εμπορικές Εφαρμογές   | _ 8      |
| 1.5.          | Οργανικοί Ρύποι Υπο Μελέτη-Πρότυπες Ενώσεις  | _ 9      |
| 1.6.          | Δομή της Διατριβής   | 11       |
| 1.7.          | Σκοπός και Στόχοι της Διατριβής  | 13       |
| 2. <i>O</i> E | ΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΘΕΙΣΩΝ ΠΟΜΑ   | 16       |
| 21 01         |  | 16       |
| 2.1.          | Exployevily $\Phi$ who was a worked in the polyevily in the polyevily $\Phi$ with water $\Phi$ and $\Phi$ and $\Phi$ | 10       |
| 2.2.          | Διεργασία φωτο-Φέντον  | 19       |
| 2.3.          | Υγρή Οξείδωση και Καταλυτική Υγρή Οξείδωση   | 22       |
| 2.4.          | Ηλεκτροχημική Οξείδωση   | 27       |
| 3. ПЕ         | IPAMATIKO  | 32       |
| 3.1.          | Υλικά  | 32       |
| 3.1.          | 1. Οργανικές ενώσεις   | 32       |
| 3.1.          | 2. Καταλύτες   | 32       |
| 3.1.          | 3. Λοιπά αντιδραστήρια   | 33       |
| 3.2.          | Αναλυτικές Τεχνικές  | 34       |
| 3.2.          | <ol> <li>Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης</li> </ol>   | 34       |
| 3.2.          | 2. Ολικό Οργανικό Φορτίο   | 36       |
| 3.2.          | <ol> <li>Οικοτοξικότητα</li> </ol>   | 37       |
| 3.2.          | 4. Αερόβια βιοαποδομησιμότητα  | 38       |
| 3.2.          | <ol> <li>Ακτινομετρία</li> </ol>   | 39       |
| 3.2.          | 6. Χαρακτηρισμός καταλύτη Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15   | 39       |
| 3.2.          | 7. Λοιπές τεχνικές   | 40       |
| 3.3.          | Πειραματική Διαδικασία   | 41       |
| 3.3.          | <ol> <li>Ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση αιωρήματος ημιαγώγιμης</li> </ol>  |          |
| κόν           | εως TiO <sub>2</sub>   | 41       |
| 3.3.          | <ol> <li>Ετερογενής φωτοκατάλυση με διεργασία φωτο-Φέντον</li> </ol>   | 42       |
| 3.3.          | 3. Ομογενής φωτοκατάλυση μίγματος φυτοφαρμάκων με διεργασία  |          |
| φωτ           | ο-Φέντον σε ηλιακή μονάδα ημι-βιομηχανικής κλίμακας  | 43       |

| <ul> <li>3.3.3. Πειραματικός Σχεδιασμός</li> <li>3.4.1. Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην καταλυτική υγρή οξείδωση</li> </ul> | 49<br>51<br>είδωση     |
|---|------------------------|
| 3.4. Πειραματικός Δχεσιασμός<br>3.4.1. Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην καταλυτική υγρή<br>οξείδωση                          | 49<br>51<br>είδωση     |
|   | είδωση                 |
| 3.4.2. Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην ηλεκτροχημική οξε  | 34                     |
| 3.5. Λοιποί Προσδιορισμοί   | 56                     |
| 3.5.1. Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας  | 56                     |
| <ul> <li>3.5.2. Μέσος Βαθμός Οζείδωσης και Απόδοση Μερικής Οζείδωσης</li> <li>3.5.3 Στινμαία Απόδοση Ρεύματος</li> </ul>          | 56 <u>57</u>           |
| $4  FTEPOFENHS \phi OTOKATAAYTIKH ENEFFFFASIA TOY BENZI$  | ײַ<br>ๅ<br>רוגרע       |
| ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΗΣ ΚΟΝΕΩΣ  | 61                     |
| 4.1. Προκαταρκτικά Πειράματα Φωτόλυσης και Προσρόφησης  | 62                     |
| 4.2. Επίδραση Είδους Καταλύτη   | 62                     |
| 4.3. Επίδραση Συγκέντρωσης Καταλύτη   | 63                     |
| 4.4. Επίδραση Χημικής Δομής Οργανικού Ρύπου   | 65                     |
| 4.5. Επιδραση Αρχικου pH  | 66                     |
| 4.6. Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Οργανικού Ρύπου  | 68                     |
| 4.7. Προσδιορισμός Ενδιάμεσων Προϊόντων   | 70                     |
| 4.8. Πρόοδος Οξείας Οικοτοξικότητας   | 73                     |
| 4.9. Συνοπτικά Αποτελέσματα   | 75                     |
| 5. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟ<br>ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΦΩΤΟ-ΦΕΝΤΟΝ  | <b>ОЇКОУ</b><br>77     |
| 5.1. Επίδραση της Συγκέντρωσης του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου   | <b>78</b>              |
| 5.2. Επίδραση της Συγκέντρωσης του Καταλύτη   | 80                     |
| 5.3. Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης του Βενζοϊκού Οξέος  | 86                     |
| 5.4. Προσδιορισμός Ενδιάμεσων Προϊόντων   | 88                     |
| 5.5. Αποδόμηση Παράγωγων Ενώσεων του Βενζοϊκού Οξέος  | 90                     |
| 5.6. Αερόβια Βιοαποδομησιμότητα   | 91                     |
| 5.7. Συνοπτικά Αποτελέσματα   | 95                     |
| 6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΗΛΙΑΚΗ<br>ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΦΩΤΟ-ΦΕΝΤΟΝ _                              | 97                     |
| 6.1. Προκαταρκτικά Πειράματα Φωτόλυσης και Οξείδωσης από<br>Υπεροξείδιο του Υδρογόνου   | 97                     |
| 6.2. Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία με Διεργασία φωτο-Φέντον Πα<br>Ηλιακού Φωτός: Επίδραση Είδους και Συγκέντρωσης Ομογενούς Κατ      | ρουσία<br>ταλύτη<br>97 |
| 6.3. Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία με Αντιδραστήριο Φέντον:<br>Συγκριτική Μελέτη με φωτο-Φέντον                                      | 104                    |

| 6.4. Εκτίμηση Τοξικότητας και Βιοαποδομησιμότητας  |                          |  |  |  |
|--|--------------------------|--|--|--|
| 6.5. Συνοπτικά Αποτελέσματα  |                          |  |  |  |
| 7. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ<br>ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ  | 115                      |  |  |  |
| 7.1. Προκαταρκτικά Πειράματα Υγρής Οξείδωσης   | 115                      |  |  |  |
| 7.2.       Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Διαλυμάτων Βενζοϊκ         Οξέος:       Επιλογή Καταλύτη και Συνθηκών Λειτουργίασ         7.2.1.       Επίδραση ομογενούς καταλύτη         7.2.2.       Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας         7.2.3.       Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου | коύ<br>117<br>118<br>119 |  |  |  |
| 7.3. Μεθοδολογία Παραγοντικού Σχεδιασμού   | 121                      |  |  |  |
| 7.4. Συνοπτικά Αποτελέσματα  | 127                      |  |  |  |
| 8. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ<br>ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ  | 129                      |  |  |  |
| 8.1. Προσδιορισμός Σημαντικών Λειτουργικών Παραμέτρων  | 129                      |  |  |  |
| 8.2. Στατιστική Ανάλυση  | 135                      |  |  |  |
| 8.3. Επαλήθευση Θεωρητικού Μοντέλου που Προβλέπει την Μεί<br>COD Κατά την Ηλεκτροχημική Οζείδωση σε Άνοδο BDD  | ωση του<br>145           |  |  |  |
| 8.4. Σχηματισμός Ενδιάμεσων Προΐόντων  | 147                      |  |  |  |
| 8.5. Προσδιορισμός Οικοτοξικότητας   | 149                      |  |  |  |
| 8.6. Ηλεκτροχημική Οξείδωση Άλλων Οργανικών Ενώσεων  | 151                      |  |  |  |
| 8.7. Συνοπτικά Αποτελέσματα  | 153                      |  |  |  |
| 9. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΜΑ  | 156                      |  |  |  |
| 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ   | 160                      |  |  |  |
| Βιβλιογραφικές Αναφορές  | 165                      |  |  |  |

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΈΛΛΕΙΨΗΣ ΝΕΡΟΥ

Η γη είναι ένας μοναδικός, ζωντανός πλανήτης χάρη στην πλούσια διαθεσιμότητα σε νερό (1400·10<sup>6</sup> km<sup>3</sup>). Εάν παρομοιάσουμε τον «μπλε πλανήτη» με έναν ζωντανό οργανισμό, το νερό αποτελεί αναμφισβήτητα το αίμα που διατρέχει από άκρη σε άκρη αυτό το σύστημα και του εμφυσά ζωή. Πρόκειται για το πλέον απαραίτητο συστατικό της ζωής. Ωστόσο, περίπου το 97,5% της συνολικής υπάρχουσας ποσότητας νερού είναι θαλασσινό. Από το εναπομένον 2,5%, περίπου 70% βρίσκεται σε παγωμένη μορφή στους παγετώνες και το υπόλοιπο υπάρχει ως υγρασία εδάφους ή σε μη προσβάσιμους υπόγειους υδροφορείς. Μόλις 1% είναι διαθέσιμο προς ανθρώπινη χρήση.

Η εφευρετικότητα του ανθρώπου και η αέναη αναζήτηση του να απαντήσει το μεγάλο ερώτημα που τον ακολουθεί από τη στιγμή της γέννησής του: «Από πού προέρχομαι;», τον έχουν οδηγήσει σε έναν δρόμο συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης. Η πρόοδος έχει φτάσει σε τέτοια επίπεδα ώστε έχει γίνει εφικτή η κατασκευή ακόμη και ενός ζωντανού οργανισμού μέσω της κλωνοποίησης. Εντούτοις, ο άνθρωπος δημιουργεί απομιμήσεις. Το βασικό συστατικό της ζωής, το νερό, αδυνατεί να το παρασκευάσει με τεχνητό τρόπο στη μορφή που το παράγει η ίδια η φύση. Πρόκειται για αγαθό αναντικατάστατο που διατίθεται σε περιορισμένα αποθέματα.

Πολλές φυσικές πηγές νερού έχουν ήδη εξαντληθεί, ενώ πολλές πηγές ρυπαίνονται με γρήγορους ρυθμούς από απόβλητα ανθρωπογενούς προελεύσεως. Η πρόσβαση σε καθαρό νερό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την προώθηση και ενίσχυση της ανθρώπινης υγείας και ποιότητας ζωής. Ωστόσο, περισσότερο από το 40% του συνολικού πληθυσμού της γης καλείται να υποστεί τις συνέπειες από την έλλειψη νερού, εξαιτίας πολιτικών, οικονομικών και κλιματολογικών συνθηκών<sup>1</sup>. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών<sup>1</sup> (United Nations, UN) 1,1 δισεκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό, ενώ περίπου 2,4 δισεκατομμύρια, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων ζει σε αναπτυσσόμενες χώρες της Αφρικής, Ασίας και Λατινικής Αμερικής, ζουν σε συνθήκες υγιεινής που δεν πληρούν τις βασικές προδιαγραφές.

Σχεδόν κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα συνοδεύεται με άμεσο ή έμμεσο τρόπο από παραγωγή υγρών αποβλήτων. Η διαχείρισή τους, εφόσον λάβει χώρα, σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα των επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων, τα οποία λειτουργούν ως τελικοί φυσικοί αποδέκτες. Το ολοένα και πιο έντονο ενδιαφέρον για το φυσικό περιβάλλον εκφράζεται μέσα από αυστηρότερες, σε σχέση με το παρελθόν, νομοθετικές διατάξεις οι οποίες θέτουν πιο γαμηλά όρια στο ρυπαντικό φορτίο των εκροών. Επίσης, η κλιματική αλλαγή συνοδευόμενη από τη συνεχή συρρίκνωση των φυσικών υδάτινων πόρων καθιστά ακόμη πιο επιτακτική την ανάγκη για βιώσιμη διαχείριση των υγρών αποβλήτων. Χώρες της νότιας και ανατολικής Ευρώπης, όπως η Ελλάδα, αντιμετωπίζουν αυξημένο πρόβλημα έλλειψης νερού μιας και, ιδιαίτερα κατά την ξηρή περίοδο, οι μειωμένες βροχοπτώσεις έρχονται να προστεθούν στην αυξημένη ανάγκη για νερό στους τομείς της γεωργίας και του τουρισμού. Το ενδιαφέρον, πλέον, στρέφεται προς την ανάπτυξη και εφαρμογή περιβαλλοντικών πολιτικών με στόχο την αποφυγή της ελαχιστοποίηση παραγωγής αποβλήτων ρύπανσης, την και την επαναγρησιμοποίηση μέσω της ανακύκλωσης ή ανάκτησης.

Έως τώρα οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είχαν ως στόγο την ολοκληρωτική καταστροφή του ρυπογόνου φορτίου ή τουλάχιστον την μετατροπή του σε ένα λιγότερο βλαβερό προϊόν, λάμβαναν χώρα μέσα από φυσικοχημικές, θερμικές ή βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις τεχνολογίες απλά μεταφέρουν τη ρύπανση από τη μία φάση σε μία άλλη (επίπλευση, κατακρήμνιση, προσρόφηση, αντίστροφη ώσμωση) δίχως να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση του αποβλήτου. Οι θερμικές μέθοδοι συνοδεύονται από έκλυση εν δυνάμει επικίνδυνων αέριων ρύπων (διοξίνες), ενώ οι βιολογικές αποδεικνύονται συχνά ανεπαρκείς απέναντι στην παρουσία τοξικών ενώσεων μέσα στον όγκο του αποβλήτου. Πέραν τούτου, οι μικροοργανισμοί απαιτούν μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής προκειμένου να εγκλιματιστούν στο απόβλητο που καλούνται να αποδομήσουν. Επίσης, η συμβατική χημική επεξεργασία που περιλαμβάνει τη χρήση «παραδοσιακών» οξειδωτικών ουσιών όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, υπερμαγγανικό κάλιο στην απολύμανση ή απορρύπανση αποβλήτων, ενίστε δεν είναι αρκετά αποτελεσματική, ενώ πολλές φορές εντείνει το προϋπάρχον πρόβλημα (π.χ. δημιουργία τοξικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων).

2

Η μεγάλη ετερογένεια στη σύσταση των αποβλήτων οδηγεί στην επιλογή διαφορετικής μεθόδου αντιμετώπισης για κάθε απόβλητο, που εφαρμόζεται εξατομικευμένα ή σε συνδυασμό με άλλες, απορρίπτοντας την ιδιαίτερα πρακτική λύση της υιοθέτησης μιας και μόνης τεχνολογίας που θα αντιμετωπίζει ταυτόχρονα πολλαπλά μέτωπα (μείωση οργανικού φορτίου και τοξικότητας, ενίσχυση βιοαποδομησιμότητας, απολύμανση, απομάκρυνση μικρορύπων). Η διερεύνηση και ανάπτυξη νέων εναλλακτικών βιώσιμων τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι πλέον μείζονος σημασίας. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναγνωρίσει το σημαντικό ρόλο των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) και την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την εφαρμογή τους<sup>2</sup>.

#### 1.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθοδοι Αντιρρυπάνσης

Ο όρος «Προχωρημένες Οζειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze<sup>3</sup> ως "διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος". Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (HO') ένα ισχυρό, μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τες σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2,8 V) που διαθέτει (Πιν. 1-1).

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση<sup>4</sup>. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερά αντίδρασης της τάξης των  $10^6$  έως  $10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1.5, 6</sup>

Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και

3

αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με τη αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (Εξ. (1.1))<sup>7</sup>. Στην περίπτωση των ολεφίνων και των αρωματικών

Πίνακας 1-1. Τυπικά οξειδωτικά δυναμικά οξειδωτικών ειδών σε όξινο μέσο με αναφορά σε τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). T = 25 °C.

| Οξειδωτικά είδη                     | E° (V) |
|-------------------------------------|--------|
| Φθόριο, $F_2$                       | 3,03   |
| Ρίζα υδροξυλίου, ΟΗ·                | 2,80   |
| Ατομικό οξυγόνο, Ο                  | 2,42   |
| Όζον, Ο3                            | 2,07   |
| Υπεροξείδιο του υδρογόνου, $H_2O_2$ | 1,77   |
| Υπερμαγγανικό ανιόν, MnO4           | 1,67   |
| Υποχλωριώδες οξύ, ΗClO              | 1,49   |
| Χλώριο, Cl <sub>2</sub>             | 1,36   |

Πηγή: Hunsberger,  $1977^2$ 

ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό (Εξ. (1.2) & (1.3)), ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Εξ. (1.4))<sup>8, 9</sup>. Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες (R<sup>•</sup>) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O<sub>2</sub> παράγοντας περοξειδικές ρίζες (ROO<sup>•</sup>) (Εξ. (1.5)). Κατ' αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και ανόργανων αλάτων.<sup>6</sup>

$$RH + HO' \rightarrow R' + H_2O \tag{1.1}$$

$$HO^{\cdot} + C = C \rightarrow HO^{-1} - C^{-1} - C^{-1}$$
(1.2)

$$HO + \square \Rightarrow \square \rightarrow further reactions$$
 (1.3)

$$\mathbf{RH} + \mathbf{HO}^{\bullet} \rightarrow [\mathbf{RH}]^{\bullet +} + \mathbf{HO}^{\bullet}$$
(1.4)

$$\mathbf{R}^{\circ} \xrightarrow{\mathbf{O}_2}$$
 ROO' → CO<sub>2</sub> + ανόργανα ιόντα (1.5)

Οι ΠΟΜΑ είναι κατάλληλες για την αποδόμηση διαλελυμένων οργανικών ρύπων όπως αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο), αρωματικά συστατικά (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλη (PCP), νιτροφαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν και ανόργανους ρύπους, όπως κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη.<sup>10</sup>

Οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου και τις μη φωτοχημικές (Πιν. 1-2). Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ σε περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί ακόμη και ηλιακό φως. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις.

| Πίνακας | 1-2. | Κατη | γοριο | ποίηση | των | ПОМА |
|---------|------|------|-------|--------|-----|------|
|---------|------|------|-------|--------|-----|------|

| Φωτοχημικές   | Μη Φωτοχημικές   |  |
|---|--|--|
| ΤiO <sub>2</sub> /UV-A<br>Φωτο-Φέντον (UV-A,B)<br>O <sub>3</sub> /UV-C<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C | Οζονισμός με ή χωρίς H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Υγρή οξείδωση<br>Υπέρηχοι<br>Αντιδραστήριο Φέντον (Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>Ηλεκτροχημική οξείδωση<br>Ραδιόλυση<br>Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες |  |

Πηγή: Munter, 2001<sup>10</sup>

Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που λαμβάνουν πιο ενεργή δράση στις αντιδράσεις σχηματισμού των ΗΟ' είναι το τμήμα του υπεριώδους (UV) και του ορατού φωτός (Εικ. 1-1).

Επίσης, ταξινόμηση των ΠΟΜΑ μπορεί να γίνει ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις ΠΟΜΑ που βασίζονται στο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), το όζον (O<sub>3</sub>), τη φωτοκατάλυση, την τεχνολογία υπερήχων, την ηλεκτροχημική οξείδωση, τις «θερμές» ΠΟΜΑ (υγρή οξείδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη, υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση και υγρή περοξειδική οξείδωση) και την οξείδωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Η παρούσα μελέτη διερευνά την απόδοση τεσσάρων διαφορετικών ΠΟΜΑ, δύο φωτοχημικών

5

και δύο μη φωτοχημικών, και συγκεκριμένα την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), τη διεργασία φωτο-Φέντον, την καταλυτική υγρή οξείδωση και την ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδια αδάμαντα.



Εικόνα 1-1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και επιμέρους περιοχές

Αν και η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων τεχνικών ΠΟΜΑ σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα της δράσης των HO<sup>•</sup> τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές στο χώρο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εντούτοις συνοδεύονται από αρκετά υψηλό λειτουργικό κόστος. Συχνά απαιτείται υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (λάμπες υπεριώδους) και ακριβά χημικά αντιδραστήρια (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κ.τ.λ.) που περιορίζουν την εφαρμογή των ΠΟΜΑ σε απόβλητα με χαμηλές παροχές (λιγότερο από 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) και χαμηλό οργανικό φορτίο (<1000 mg L<sup>-1</sup>). Ωστόσο, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO<sub>2</sub>) και το υποβοηθούμενο με φως αντιδραστήριο Φέντον (ή φωτο-Φέντον) έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και μπορούν να λάβουν χώρα κάτω από την επίδραση του ηλιακού φωτός (λ>300 nm)<sup>11-14</sup> που αποτελεί μια ήπιας μορφής ενέργεια η οποία είναι άφθονη στη χώρα μας και με χαμηλό οικονομικό κόστος.

Κάθε μία από τις ΠΟΜΑ βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Η εικόνα 1-2 παρουσιάζει έναν τεχνολογικό χάρτη όπου φαίνεται το εύρος εφαρμογής κάποιων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο οργανικό φορτίο και την παροχή του αποβλήτου. Ο χάρτης παραθέτει τις περιοχές όπου οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές, ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως ενδεικτικός οδηγός. Παρατηρούμε ότι οι μέθοδοι που βασίζονται στην υπεριώδη ακτινοβολία και τον οζονισμό, είναι κατάλληλες για υγρά απόβλητα με μικρή παροχή και χαμηλό οργανικό φορτίο. Τεχνικές όπως η αποτέφρωση και η υγρή οξείδωση θα πρέπει να εφαρμόζονται όταν το υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο, μιας και η χρήση αέρα ή οξυγόνου ως οξειδωτικά σχετικά χαμηλού κόστους, θα διατηρούσε το λειτουργικό κόστος σε χαμηλά επίπεδα. Σε περιπτώσεις αποβλήτων με υψηλή παροχή και σχετικά χαμηλό οργανικό φορτίο, η επεξεργασία σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας είναι αποτελεσματική, μιας και η αύξηση της κλίμακας δεν συνοδεύεται από ιδιαίτερες δυσκολίες τεχνολογικής φύσεως.



Εικόνα 1-2. Εύρος εφαρμογής διαφορετικών τεχνολογιών οξείδωσης<sup>15, 16</sup>

#### 1.3. Σύζευξη Πομα με Βιολογική Επεξεργασια

Όπως προαναφέρθηκε, η εφαρμογή των ΠΟΜΑ συνοδεύεται από υψηλό κόστος, ιδιαίτερα στην περίπτωση αποβλήτων με αυξημένο οργανικό φορτίο. Πολλές οργανικές ενώσεις είναι άμεσα βιοαποδομήσιμες και η επεξεργασία με συμβατικές βιολογικές μεθόδους (αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές και συνδυασμοί τους, καθώς και φυσικά συστήματα όπως φυσικοί υγροβιότοποι ή λίμνες σταθεροποίησης) αποτελεί συνήθως την πιο οικονομική και συμφέρουσα αντιμετώπιση. Ωστόσο, υπάρχει πληθώρα οργανικών συστατικών, φυσικών ή

7

συνθετικών, τα οποία είναι ανθεκτικά στη βιολογική αποδόμηση και πολλές φορές αποδεικνύονται τοξικά για τους μικροοργανισμούς, αναστέλλοντας τη λειτουργία τους.

Σε αυτή την περίπτωση, λοιπόν, που το απόβλητο δεν είναι βιοαποδομήσιμο ή το οργανικό του φορτίο είναι αρκετά χαμηλό, η χρήση μιας ΠΟΜΑ είναι περισσότερο κατάλληλη, έως και επιτακτική. Εντούτοις, η πλήρης ανοργανοποίηση του αποβλήτου με αποκλειστική εφαρμογή ΠΟΜΑ μπορεί να αποδειχθεί οικονομικά ασύμφορη. Μια οικονομικά βιώσιμη λύση, λοιπόν, είναι η ήπια χημική επεξεργασία με ΠΟΜΑ ώστε να μετατραπούν οι τοξικοί ρύποι σε περισσότερο βιοαποδομήσιμα συστατικά, τα οποία ακολούθως καταστρέφονται με βιολογική επεξεργασία. Η στρατηγική αυτή ενδείκνυται σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας όπου η μείωση του κόστους διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων είναι βασικό ζητούμενο. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε να γίνει προεπεξεργασία μίγματος εμπορικών φυτοφαρμάκων με ενεργοποιούμενο με ηλιακή ακτινοβολία-Fenton και διερευνήθηκε η δυνατότητα σύζευξης με βιολογική επεξεργασία<sup>17</sup>.

#### 1.4. Εξελικτική Πορεία των ΠΟΜΑ και Εμπορικές Εφαρμογές

Η καταλληλότητα των ΠΟΜΑ στην επεξεργασία υγρών οργανικών αποβλήτων έχει αναγνωριστεί ήδη από τις αρχές του 1970 και πολλές έρευνες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη των συγκεκριμένων τεχνολογιών με στόχο την εμπορευματοποίησή τους. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν σε βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας της εκάστοτε διεργασίας σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ κάποιες έχουν εξελιχθεί σε σχεδιασμό πιλοτικών μονάδων. Είναι αρκετές οι τεχνικές που διατίθενται σε βιομηχανική κλίμακα στοχεύοντας στην επεξεργασία υγρών κυρίως βιομηχανικών αποβλήτων με συνδυασμένη χρήση ΠΟΜΑ, όπως οζονισμό, υπεριώδη ακτινοβολία, διεργασία Φέντον, υπεροξείδιο του υδρογόνου και καταλύτες όπως ΤίΟ<sub>2</sub> (Εικ. 1-3).

#### 1.5. Οργανικοι Ρύποι Υπο Μελετη-Προτύπες Ενώσεις

Διαλύματα πρότυπων ενώσεων χρησιμοποιούνται ευρέως στην έρευνα, επειδή τα χαρακτηριστικά τους είναι σε γενικές γραμμές γνωστά και διαθέτουν ιδιότητες τυπικές για μία μεγαλύτερη ομάδα οργανικών ενώσεων. Οι οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι α) το βενζοϊκό οξύ και κάποια παράγωγά του και β) ευρέως χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα, όπως τα oxamyl, methomyl, imidacloprid, dimethoate και pyrimethanil:





 α) Πιλοτική μονάδα με εφαρμογές στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και αέριων ρύπων που συνδυάζει οζονισμό, υπεριώδη ακτινοβολία και υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία καταλύτη







γ) Μονάδα ημι-βιομηχανικής κλίμακας βασιζόμενη στη σύζευξη ηλιακού αντιδραστήρα φωτο-Φέντον με αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα ακινητοποιημένης βιομάζας με εφαρμογές σε βιομηχανικά απόβλητα ρυπασμένα με επίμονους οργανικούς ρύπους.

Euκόνα 1-3. α) CATADOX (<u>www.escouk.com</u>), β) UVAZONE 300-1500 (<u>www.triogen.co.uk</u>, γ) CADOX (<u>www.solarpaces.org</u>)

α) Στη μορφή, συνήθως, του εστέρα ή αλατιού<sup>†</sup>, το βενζοϊκό οξύ έχει ευρεία
 χρήση ως αντιμικροβιακός παράγοντας (συντηρητικό) σε διατροφικά προϊόντα,

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Το βενζοϊκό νάτριο είναι 200 φορές πιο διαλυτό σε νερό από ότι το βενζοϊκό οξύ.

φαρμακευτικά σκευάσματα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (personal care products). Εφαρμόζεται στη βιομηχανία ως αντιδιαβρωτικό, ως προσθετικό σε αντιψυκτικά υγρά, ως ενδιάμεσο συστατικό των βαφών, ως σταθεροποιητικός παράγοντας στη φωτογραφική επεξεργασία και ως καταλύτης.

Ένας από τους λόγους που επιλέχθηκε το βενζοϊκό οξύ οφείλεται στην απλή και ταυτόχρονα σταθερή χημική δομή του και στο γεγονός ότι μπορεί να προσομοιώσει, ως προς την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, πολύπλοκα οργανικά απόβλητα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις, συχνά επικίνδυνοι και επίμονοι ρύποι πολλών βιομηχανικών εφαρμογών. Το βενζοϊκό οξύ αποτελεί το αρχικό μόριο από την οξείδωση του οποίου προέρχονται πολλά φαινολικά συστατικά όπως υδροξυβενζοϊκό, πρωτοκατεχουϊκό, βανιλικό, γαλλικό, βερατρικό και συρινγικό οξύ, ενώσεις που απαντώνται συχνά σε αγροβιομηχανικά απόβλητα. Τέτοιου είδους απόβλητα προέρχονται από την παραγωγή ελαιολάδου στην περιοχή της Μεσογείου, από την βιομηχανία επεξεργασίας ξύλου και από την παραγωγή κρασιού και καφέ.

Αν και η τοξικότητα των πολυφαινολών δεν είναι συγκρίσιμη, για παράδειγμα, με αυτή των φυτοφαρμάκων ή άλλων ρύπων, εντούτοις η υψηλής συγκέντρωσης παρουσία τους (έως και αρκετά γραμμάρια ανά λίτρο) στα αγροβιομηχανικά απόβλητα, είναι συχνά αιτία αναστολής ή ακόμη και θανάτου των μικροοργανισμών που απαντώνται σε τυπικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων (MEYAA)<sup>18</sup>.

Η βελτιστοποίηση και συγκριτική μελέτη των μεθόδων επεξεργασίας έγινε με χρήση του βενζοϊκού οξέος ως πρότυπη οργανική ένωση, ωστόσο έγιναν ανεξάρτητες πειραματικές δοκιμές σε συγγενικά μόρια, όπως το κινναμικό οξύ, μιας και αποτελεί το πρόδρομο μόριο της δεύτερης μεγάλης οικογένειας πολυφαινολών, καθώς επίσης και σε κάποια παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμικού οξέος όπως το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το γαλλικό οξύ και το πκουμαρικό οξύ.

β) Τα αγροχημικά απόβλητα που παράγονται στην περιοχή της Μεσογείου από εντατική καλλιέργεια θερμοκηπίων ρυπαίνουν το νερό με φυτοφάρμακα. Τα εμπορικά φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία περιέχουν οργανικά συστατικά νέας γενιάς (oxamyl, methomyl, imidacloprid, dimethoate, pyrimethanil), τα οποία είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά, χαρακτηριστικό που τα καθιστά σημαντικό κίνδυνο προς τα υδάτινα οικοσυστήματα και αποθέματα. Η χαμηλή τους προσροφητικότητα στο έδαφος οδηγεί γρήγορα σε εκτεταμένη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Αυτές οι ενώσεις, που είναι συχνά τοξικές, χημικά σταθερές και αντιστέκονται στην ανοργανοποίηση, έχουν αποδειχθεί ανθεκτικές στη βιολογική επεξεργασία. Λόγω του επίμονου και βιοσυσσωρευτικού χαρακτήρα τους, αλλά και την κατά συνέπεια μακροπρόθεσμη τοξικότητα που επιδεικνύουν, έχουν συμπεριληφθεί στη λίστα των ουσιών προτεραιότητας της ευρωπαϊκής νομοθεσίας<sup>19</sup>.

Χρησιμοποιήθηκε συνθετικό απόβλητο που αποτελείτο από μίγμα των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων σε μορφή εμπορικών υδατικών διαλυμάτων, ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την εφαρμογή της διεργασίας φωτο-Φέντον, ενεργοποιούμενη με ηλιακό φως.

Οι χημικές δομές και βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των μελετούμενων οργανικών ουσιών παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν (Πιν. 1-3 & 1-4).

#### **1.6.** $\Delta$ OMH TH $\Sigma \Delta$ IATPIBH $\Sigma$

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται σε δύο διακριτά τμήματα: το <u>πρώτο τμήμα (I)</u> συνίσταται από τρία ξεχωριστά κεφάλαια και εισάγει τον αναγνώστη στο θέμα της διατριβής, ενώ παραθέτει επίσης την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε. Συγκεκριμένα, στο παρόν κεφάλαιο 1 δηλώνεται ο σκοπός και οι επιμέρους στόχοι της παρούσας εργασίας, στο κεφάλαιο 2 δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο των ΠΟΜΑ που μελετήθηκαν, ενώ τα χρησιμοποιούμενα υλικά, η γενική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.

Στη συνέχεια ακολουθεί το δεύτερο τμήμα (II), όπου παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται ο σχολιασμός των ευρημάτων και παρατηρήσεων. Συνολικά αποτελείται από έξι επιμέρους κεφάλαια, από τα οποία

11

στα κεφάλαια 4, 5 και 6 παρουσιάζονται οι φωτοχημικές μέθοδοι (μέρος A), στα επόμενα δύο κεφάλαια 7 και 8 παρουσιάζονται οι μη φωτοχημικές μέθοδοι (μέρος B) και στο κεφάλαιο 9 γίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση των μελετηθεισών τεχνικών. Τέλος, στο κεφάλαιο 10 συγκεντρώνονται τα συνολικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη.

Πίνακας 1-3



#### Πίνακας 1-4

Φυσικές ιδιότητες μελετηθεισών οργανικών ενώσεων

| Ένωση                 | Ειδική πυκνότητα (g ml <sup>-1</sup> )<br>στους 20° C | Σημείο τήξεως (° C) | Διαλυτότητα σε νερό<br>(g / L στους 25 ° C) |
|-----------------------|---|---------------------|---|
| BA                    | 249   | 122                 | 3,4   |
| 4-HBA                 | 1,44  | 214-217             | 6   |
| GA                    | 1,7   | 250                 | 11 (20° C)                                  |
| CA                    | 1,248   | 134                 | 0,4   |
| 4-HCA                 | 1,013-1,03  | 210-213             | πλήρως διαλυτό                              |
| $P_1$                 | 0,97 (25° C)  | 100-110             | 280   |
| P <sub>2</sub>        | 1,29 (25° C)  | 79                  | 57,9  |
| P <sub>3</sub>        | 1,543   | 144                 | 0,51 (20° C)                                |
| <b>P</b> <sub>4</sub> | 1,28  | 43-45               | 25 (21° C)                                  |
| P <sub>5</sub>        | 1,19  | 96,3                | 0,121 (20° C)                               |

#### 1.7. Σκοπος και Στοχοί της Διατριβής

Ο βασικός σκοπός της εργασίας που διεξήχθη στην παρούσα διατριβή ήταν συστηματική μελέτη επιλεγμένων ПОМА να γίνει ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην ολική ή μερική επεξεργασία πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και να γίνει συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ των τεχνολογιών με κριτήρια: α) τον βαθμό διάσπασης των μελετούμενων οργανικών ρύπων και ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού φορτίου, β) το κόστος επεξεργασίας, γ) τη δημιουργία παραπροϊόντων χαμηλής τοξικότητας. Οι μέθοδοι που μελετήθηκαν διεξοδικά είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), η διεργασία φωτο-Φέντον, η ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδια αδάμαντα και η καταλυτική υγρή οξείδωση.

Επίσης, να διερευνηθεί η δυνατότητα εφαρμογής, σε ημιβιομηχανική κλίμακα, της ομογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον, με χρήση ηλιακού φωτός, στην επεξεργασία μίγματος εμπορικών φυτοφαρμάκων και να εξεταστεί η υπόθεση ότι η συγκεκριμένη χημική διεργασία ενισχύει την βιοαποδομησιμότητα του αρχικού συνθετικού αποβλήτου.

Συγκεκριμένα οι στόχοι της διατριβής έχουν ως εξής:

- να μελετηθεί η απόδοση των προαναφερόμενων ΠΟΜΑ ως προς τους ρυθμούς απομάκρυνσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων του βενζοϊκού οξέος και πλήρους ανοργανοποίησης του αντίστοιχου οργανικού φορτίου.
- να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας και να γίνει η κινητική μελέτη των διεργασιών.
- να διερευνηθούν οι μηχανισμοί επεξεργασίας των διαφορετικών τεχνικών μέσω της ταυτοποίησης των ενδιάμεσων προϊόντων που ενδεχομένως σχηματίζονται κατά την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος.
- να γίνει προσπάθεια ποσοτικοποίησης των ενδιάμεσων προϊόντων με προηγμένες αναλυτικές τεχνικές.
- να εξεταστεί η υπόθεση ότι η χημική επεξεργασία με ΠΟΜΑ μπορεί να μετατρέψει ουσίες από την ίδια οικογένεια ρύπων (π.χ. παράγωγα του βενζοϊκού οξέος) σε κοινά ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία στη συνέχεια δύνανται να υποβληθούν σε κοινή περαιτέρω επεξεργασία.
- να διερευνηθεί η πορεία της οικοτοξικότητας των πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος κατά την επεξεργασία τους με ΠΟΜΑ.
- να προσδιοριστεί η επίδραση της χημικής προεπεξεργασίας με ΠΟΜΑ στην βιοαποδομησιμότητα της αρχικής οργανικής ένωσης με την αρωγή τυπικών δοκιμών βιοαποδομησιμότητας, ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα σύζευξης ΠΟΜΑ με βιολογική επεξεργασία.
- να γίνει μία προκαταρκτική συγκριτική μελέτη των μελετούμενων ΠΟΜΑ.
- να εντοπιστούν οι κύριες διαφορές μεταξύ των διεργασιών Φέντον και φωτο-Φέντον στην επεξεργασία φυτοφαρμάκων, να μελετηθεί η εφαρμογή της διεργασίας φωτο-Φέντον σε ημιβιομηχανική κλίμακα με χρήση ηλιακού φωτός ως πηγή ακτινοβολίας και ταυτόχρονα να γίνει η βελτιστοποίηση της διεργασίας μέσω:
  - της επιλογής του καταλληλότερου τύπου σιδήρου ( $\mathrm{Fe}^{2+}$  ή  $\mathrm{Fe}^{3+}$ ),

- της χρησιμοποίησης της βέλτιστης δόσης σιδήρου για τον συγκεκριμένο φωτοαντιδραστήρα,
- της ελαχιστοποίησης του χρόνου επεξεργασίας.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διεξήχθη στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος (03ED375) που εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο του «Προγράμματος Ενίσχυσης Ανθρώπινου Ερευνητικού Δυναμικού» (ΠΕΝΕΔ) και το οποίο συγχρηματοδοτείται από το Ταμείο Εθνικών και Κοινοτικών Κονδυλίων (75% από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και 25% από το Υπουργείο Ανάπτυξης μέσω της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας).

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΘΕΙΣΩΝ ΠΟΜΑ

Παρακάτω γίνεται συνοπτική περιγραφή των ΠΟΜΑ που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή.

#### 2.1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση Παρουσία Ημιαγωγιμής Κόνεως ΤίΟ2

Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ότι είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για την αποδόμηση πολλών οργανικών ρύπων, έχοντας ως σημαντικό πλεονέκτημα ότι διεξάγεται κάτω από σχετικά ήπιες συνθήκες αντίδρασης<sup>20</sup>. Συγκρινόμενη με άλλες συμβατικές χημικές οξειδωτικές μεθόδους, η φωτοκατάλυση είναι πιο αποτελεσματική εξαιτίας του γεγονότος ότι οι ημιαγωγοί έχουν μικρό οικονομικό κόστος και είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί στην ανοργανοποίηση διαφόρων ανθεκτικών συστατικών<sup>21</sup>, ωστόσο η συγκεκριμένη τεχνική εξακολουθεί να βρίσκεται υπό ανάπτυξη<sup>22</sup>.

Ο ρόλος του ημιαγωγού στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι ακόλουθες: TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>. Γενικώς, έχει παρατηρηθεί ότι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και συγκεκριμένα η μορφή ανατάση, ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου, αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων. Το TiO<sub>2</sub>, πέρα από τη μεγάλη του δραστικότητα, παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση (άρα μπορεί να ανακυκλωθεί), έχει χαμηλό κόστος και αποτελεί αδρανές υλικό. Αντίθετα, το ZnO, αν και επιδεικνύει κάποιες φορές μεγαλύτερη δραστικότητα από το ΤίΟ2, ωστόσο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως διότι παρουσιάζει φωτοδιάβρωση σε χαμηλό pH. Το μειονέκτημα των TiO<sub>2</sub> και ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα (Eg=3,2 eV), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίησή τους επιτυγγάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι μπορούν να αξιοποιήσουν μικρό μόνο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Ωστόσο, ακόμη και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Η έναρξη των αντιδράσεων της ετερογενούς φωτοκατάλυσης γίνεται όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα  $(E_{bg}^{\dagger})$  του καταλύτη προσροφηθεί στην επιφάνειά του, προκαλώντας μοριακή διέγερση. Αυτή η διέγερση έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση ηλεκτρονίων  $e^{-}$  από την χαμηλής ενέργειας ζώνη σθένους (ZΣ) του σωματιδίου προς την υψηλής ενέργειας ζώνη αγωγιμότητας (ZA), παράγοντας μια θετικά φορτισμένη οπή  $h^{+}$  στη ζώνη σθένους, σύμφωνα με την Εξ. 2.1 και τη σχηματική αναπαράσταση της εικόνας 2-1. Ουσιαστικά η οπή αντιπροσωπεύει το κενό που αφήνει το  $e^{-}$  με τη μεταπήδησή του στη ZA.

$$\mathrm{TiO}_2 + hv \to e^- + h^+ \tag{2.1}$$

Η δημιουργία των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών συνοδεύεται από μία σειρά χημικών αντιδράσεων μέσα από τις οποίες λαμβάνει χώρα τόσο η χρησιμοποίηση των οπών  $h^+$  για διεργασίες οξείδωσης και η πρόσληψη ηλεκτρονίων  $e^-$  για διεργασίες αναγωγής.



Εικόνα 2-1. Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίων – οπών σε σωματίδιο φωτοκαταλύτη και μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα.

Οι οπές  $h^+$  στη ζώνη σθένους μπορούν να αντιδράσουν με μόρια νερού ή και ιόντα υδροξυλίου που προσροφούνται στην επιφάνεια του σωματιδίου του καταλύτη, προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow HO_{ads}^* + H^+$$
 (όξινο περιβάλλον) (2.2)

$$OH_{ads} + h^+ \rightarrow HO_{ads}$$
 (βασικό περιβάλλον) (2.3)

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά (eV) μεταξύ της σχεδόν πληρωμένης ζώνης σθένους και της σχεδόν κενής ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγώγιμου καταλύτη.

Ο επανασυνδυασμός του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης της διεργασίας και την μετατροπή της φωτεινής ενέργειας<sup>23</sup> σε θερμότητα Εξ. (2.4). Ο μηχανισμός αυτός αποτελεί τον βασικότερο παράγοντα περιορισμού της αποτελεσματικότητας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Αντίστοιχα με τις οπές  $h^+$ , τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας προσλαμβάνονται από το μοριακό οξυγόνο O<sub>2</sub>, μειώνοντας τον βαθμό επανασύνδεσης, το οποίο και ανάγεται προς σχηματισμό ιόντων ριζών υπεροξειδίου (Εξ. (2.5)).

$$e^{-} + h^{+} \rightarrow \theta \epsilon \rho \mu \delta \tau \eta \tau \alpha$$
 (2.4)

$$O_2 + e^- \to O_2^{--} \tag{2.5}$$

Στην πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, σχηματίζονται και άλλα οξειδωτικά, όπως ρίζες υδροπεροξειδίου και υπεροξείδιο του υδρογόνου:

$$O_2^{\bullet} + H^+ \to HO_2^{\bullet} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}_{2}^{-} + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2} \tag{2.7}$$

Η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου  $(H_2O_2)$  δημιουργεί περισσότερες ρίζες υδροξυλίου :

$$H_2O_2 + hv (<300 \text{ nm}) \rightarrow 2HO^*$$
(2.8)

Όλα τα προαναφερόμενα οξειδωτικά είδη μπορούν να οξειδώσουν τα μόρια των οργανικών ρύπων (RH):

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet}$$
(2.9)

$$R' + O_2 → ROO' → CO_2 + ανόργανα άλατα$$
 (2.10)

Αν και δεν είναι ξεκάθαρο ποιες είναι οι πειραματικές συνθήκες που επιτρέπουν την επικράτηση κάποιων από τις παραπάνω αντιδράσεις έναντι κάποιων άλλων, ωστόσο είναι γενικώς αποδεκτό ότι η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια των ημιαγωγών έχει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Επομένως, εάν η επιφάνεια του σωματιδίου του καταλύτη είναι καλυμμένη από μόρια του οργανικού ρύπου, η *άμεση οζείδωση* από θετικές οπές  $h^+$  (Εξ. (2.11)) θα
μπορούσε να αποτελεί βασικό μονοπάτι οξείδωσης, εφόσον η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη είναι το προ-απαιτούμενο βήμα για την άμεση μεταφορά φορτίων.

$$\mathrm{RH}_{\mathrm{ads}} + \mathrm{h}^{+} \to \mathrm{CO}_{2} \tag{2.11}$$

Ομοίως, στην έμμεση οζείδωση των ρύπων το προαπαιτούμενο βήμα είναι η προσρόφηση μορίων νερού ή ιόντων υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη, προκειμένου να σχηματιστούν οι ρίζες υδροξυλίου και άλλες δραστικές ρίζες<sup>24</sup>.

### 2.2. Διεργάσια φωτο-Φεντόν

Το αντιδραστήριο Φέντον αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Η δραστικότητα του συγκεκριμένου συστήματος παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1894 από τον Η.J.Η. Fenton<sup>25</sup>, αλλά η χρησιμότητά του αναγνωρίστηκε αρκετά αργότερα, όταν προτάθηκε<sup>26</sup> ότι το δραστικό οξειδωτικό που παράγεται κατά την αντίδραση Φέντον είναι η ρίζα υδροξυλίου (Πιν. 1-1). Μετά από τη μελέτη του Walling<sup>27</sup> ο μηχανισμός αντίδρασης με βάση τις αλυσιδωτές αντιδράσεις δραστικών ριζών, έγινε ευρέως αποδεκτός για αντιδράσεις σε όξινο μέσο. Εντούτοις, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι μηχανισμοί που επικρατούν συνεχίζουν να αποτελούν θέμα συζήτησης μεταξύ των ερευνητών, ενώ η συμμετοχή του πεντασθενούς και εξασθενούς σιδήρου, τουλάχιστον σε ενδιάμεσα σύμπλοκα, έχει επίσης προταθεί<sup>28</sup>, <sup>29</sup>.

Μειονέκτημα του αντιδραστηρίου Φέντον αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος οξειδωθεί σε τρισθενή (Εξ. (2.12))

Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά κατά την ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο ή διεργασία φωτο-Φέντον). Συνέπεια του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών υδροξυλίου, η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω ανακύκλωσης του καταλύτη (Fe<sup>2+</sup> $\leftrightarrow$  Fe<sup>3+</sup>) ως αποτέλεσμα της φωτεινής ακτινοβολίας (Εξ. (2.12)-(2.13)). Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων από τις ρίζες υδροξυλίου ενεργοποιεί έναν πολύπλοκο μηχανισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων με δραστικές ρίζες, μέσω του οποίου παράγονται οργανικές ρίζες που με τη σειρά τους οξειδώνονται, έως την πλήρη ανοργανοποίηση (Εξ. (2.14)).

$$\begin{array}{c} H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{-} \\ \downarrow & \uparrow & \downarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (2.12) \\ \downarrow \end{array}$$

$$Fe^{3+} + H_2O + hv (\lambda < 450 \text{ nm}) \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^*$$
 (2.13)

$$R-H + HO• → ROO• → → CO2 + ανόργανα άλατα$$
(2.14)

Ωστόσο, ο πραγματικός μηχανισμός είναι πολύ πιο πολύπλοκος και συμπεριλαμβάνει και αντιδράσεις 'παγίδευσης' ριζών (Εξ. (2.15) – (2.17)).

$$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{HO}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \tag{2.15}$$

$$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$(2.16)$$

$$Fe^{2^+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3^+} + HO^{\bullet}$$
(2.17)

Για να μειωθεί η αρνητική επίδραση των συγκεκριμένων αντιδράσεων, είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση της δόσης των  $H_2O_2$  και  $Fe^{2+}$ .

Το pH διεξαγωγής της αντίδρασης Φέντον ή και φωτο-Φέντον είναι κάτω από 4, διότι σε υψηλότερες τιμές ο τρισθενής σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο.

Το βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας φωτο-Φέντον είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας με μήκος κύματος έως και 600 nm (Εικ. 2-2). Η ομογενής φάση της αντίδρασης διευκολύνει την ανεμπόδιστη διείσδυση του φωτός, ενώ επίσης η επαφή ανάμεσα στον οξειδωτικό παράγοντα και τον οργανικό ρύπο δεν υπόκειται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Επίσης, η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επαναενεργοποίηση του καταλύτη (Fe<sup>3+</sup>) προκαλεί σημαντική μείωση στα λειτουργικά έξοδα (μειώνεται δραστικά η ποσότητα των χημικών αντιδραστηρίων) και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Επιπλέον, επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Παρόλο που η διεργασία φωτο-Φέντον φαίνεται να αποτελεί έναν υποσχόμενο ερευνητικό τομέα στην αποδόμηση ή και την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, ωστόσο διατηρεί ένα σημαντικό μειονέκτημα αναφορικά με τον

καταλύτη, δηλαδή τα άλατα σιδήρου. Το γεγονός ότι ο ομογενής καταλύτης δεν κατακρατείται, προσδίδει στην συγκεκριμένη μέθοδο υψηλό κόστος χημικών αντιδραστηρίων και γεννά την ανάγκη εφαρμογής ενός βήματος μετεπεξεργασίας (π.χ. κροκίδωση) για την απομάκρυνση του σιδήρου πριν την τελική διάθεση.



Εικόνα 2-2. Τυπικό φάσμα του ηλιακού φωτός συγκρινόμενο με την οπτική πυκνότητα (O.D., οπτικό μήκος κύματος 1 cm) ενός διαλύματος Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0,25 mM Fe<sup>2+</sup>) και το φάσμα απορρόφησης αιωρήματος TiO<sub>2</sub>. (Πηγή:Plataforma Solar, Almeria)<sup>11</sup>

Συγκεκριμένα, οι εφαρμογές των διεργασιών Φέντον και φωτο-Φέντον που στηρίζονται στην παρουσία ομογενών καταλυτών όπως άλατα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, συνήθως συνοδεύονται από δύο βασικά μειονεκτήματα που σχετίζονται (α) με την εφαρμογή σε μικρό εύρος pH, που κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 2,5 και 3,5, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός και ακολούθως η κατακρήμνιση ιζημάτων οξυδροξειδίων του σιδήρου και (β) με την ανάγκη ανάκτησης των διαλελυμένων ιόντων από το επεξεργασμένο απόβλητο, μέσα από ένα επιπρόσθετο στάδιο μετεπεξεργασίας. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η σταθεροποίηση του καταλύτη σε μία ετερογενή μήτρα θα καθιστούσε εφικτή τη χρήση του σε συνθήκες pH εκτός των ορίων 2,5-3,5, καθώς επίσης και την εύκολη ανάκτησή του από το επεξεργασμένο διάλυμα. Η απόδοση αρκετών σιδηρούχων υλικών έχει διερευνηθεί για την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων πρότυπων ενώσεων σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, όπως ζεόλιθοι τρισθενούς (Fe(II)-Y) και δισθενούς (Fe(II)-3X) σιδήρου<sup>30</sup>, περφθοροθειϊκά πολυμερή Nafion<sup>31</sup> και αργιλικά υλικά<sup>19</sup>. Η χαμηλή ανταλλακτική ικανότητα των ειδών σιδήρου στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου και η χαμηλή του σταθερότητα είναι τα βασικά μειονεκτήματα των προαναφερθέντων μικροπορωδών υλικών. Η παρουσία θειϊκών ομάδων στη μήτρα των πολυμερών καθιστά το Nafion καλό υποψήφιο για την αγκύρωση των ενεργών ιόντων σιδήρου στη μορφή υμενίου ή πελετών. Ο βασικός περιορισμός του συγκεκριμένου συστήματος είναι το σχετικά υψηλό κόστος του πολυμερικού υλικού. Η διελασματώδης δομή των αργιλικών υλικών προσδίδει χαμηλή απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω έκπλυσης σιδήρου και συνδυάζεται με εξαιρετικά αποτελέσματα στην αποδόμηση ρύπων. Τα υλικά μέσου πορώδους τα οποία βασίζονται σε ακινητοποιημένα σωματίδια Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε εξαγωνικούς πόρους μεσοδομημένου υποστρώματος πυριτίου SBA-15, αποτελούν πολλά υποσχόμενους τύπους πυριτίου, όπως άμορφα ξηροπηκτώματα και μικροπορώδη ζεολιθικά υλικά<sup>32, 33</sup>.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και κατανομή των πόρων στη μεσαία κλίμακα, είναι υπεύθυνες για τους υψηλούς ρυθμούς αποδόμησης της φαινόλης σε φωτο-ενεργοποιούμενες διεργασίες τύπου Φέντον. Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι η φωτοκαταλυτική δράση ενός υλικού επηρεάζεται ισχυρά από την ειδική του επιφάνεια, την κρυσταλλική δομή, την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων ή την πυκνότητα επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου<sup>32</sup>.

### 2.3. Υγρη Οξείδωση και Καταλυτική Υγρη Οξείδωση

Μεταξύ των ΠΟΜΑ, που διεξάγονται κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, ξεχωρίζει η διεργασία της υγρής οξείδωσης. Η απορρύπανση των οργανικών υγρών αποβλήτων γίνεται με οξείδωση στην υγρή φάση και το σύστημα είναι κλειστο, περιορίζοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που υπάρχουν στην περίπτωση της αποτέφρωσης (διοξίνες, φουράνια, χλώριο κ.τ.λ.).

Η τεχνική της υγρής οξείδωσης (Wet Oxidation, WO) εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Zimmerman πριν περίπου μισό αιώνα. Η συγκεκριμένη μέθοδος δύναται να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία κάθε είδους αποβλήτου που παράγεται από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους (χαρτοβιομηχανίες, βιομηχανίες υφασμάτων, κ.α.) ή ιλύος που παράγεται από συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας (φυσικοχημική, βιολογική, κ.τ.λ.).

Αναφέρεται στην οξείδωση, στην υγρή φάση, οργανικών και οξειδώσιμων ανόργανων συστατικών σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης με χρήση μιας πηγής αέριου οξυγόνου (είτε καθαρό οξυγόνο είτε αέρας)<sup>34</sup>. Πρόκειται για μια «καθαρή» τεχνολογία, μιας και δεν απαιτεί τη χρήση βλαβερών χημικών αντιδραστηρίων, ενώ παράλληλα δύναται να οδηγήσει στην πλήρη ανοργανοποίηση του εκάστοτε οργανικού ρύπου, με ελάχιστη αέρια ρύπανση αφού οι ρύποι τείνουν να παραμένουν στην υγρή φάση και το αέριο που διαφεύγει αποτελείται κυρίως από οξυγόνο ή αέρα και διοξείδιο του άνθρακα<sup>35, 36</sup>. Επίσης, η συγκεκριμένη διεργασία έχει το πλεονέκτημα ότι η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον είναι πολύ μικρή (κλειστό σύστημα), ενώ σε περίπτωση που η οξείδωση των οργανικών ουσιών δεν είναι πλήρης μπορεί να συζευχθεί επιτυχώς με βιολογική επεξεργασία<sup>37</sup>.

Γενικά, αυτή η διεργασία ανάφλεξης, δίχως φλόγα, της υγρής φάσης, λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (100-320°C) και πιέσεις (5– 200 bar), μέσω της δημιουργίας ενεργών ειδών οξυγόνου, όπως οι ρίζες υδροξυλίου. Οι οργανικοί ρύποι είτε αποδομούνται μερικώς σε βιοαποδομήσιμες ενώσεις (ήπιες συνθήκες) είτε ανοργανοποιούνται πλήρως σε ανόργανα συστατικά όπως διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα άλατα που παραμένουν στην υγρή φάση του αποβλήτου<sup>38</sup>. Επίσης, τα οργανικά αζωτούχα συστατικά μετατρέπονται σε αμμωνία, νιτρικά ή άζωτο, ενώ οι αλογονωμένες και θειούχες ενώσεις μετατρέπονται σε χαλίδια και θειϊκά ιόντα<sup>39</sup>. Ωστόσο, τα μικρά οργανικά οξέα, όπως οξικό και προπιονικό οξύ, συνήθως τελικά προϊόντα οξείδωσης των περισσότερων οργανικών ρύπων, δεν ανοργανοποιούνται εύκολα στις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας, αλλά για την πλήρη αποδόμησή τους απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας έως και στους 310°C<sup>40</sup>. Ο σχηματισμός των συγκεκριμένων καρβοξυλικών οξέων επιφέρει μείωση του pH κατά την επεξεργασία και ταυτόχρονα αύξηση της βιοαποδομησιμότητας του αποβλήτου.

Η αυξημένη θερμοκρασία ευνοεί τους υψηλούς ρυθμούς οξείδωσης, ενώ η αύξηση της πίεσης είναι απαραίτητη τόσο για τη διατήρηση της υγρής φάσης όσο και για την αύξηση της διαλυτότητας του οξυγόνου στην υγρή φάση. Το νερό αποτελεί ένα τέλειο μέσο μεταφοράς θερμότητας που καθιστά τη διεργασία θερμικά αυτόνομη σε σχετικά χαμηλό οργανικό φορτίο εισόδου, ενώ μπορεί να οδηγήσει σε ανάκτηση ενέργειας σε υψηλά ενεργειακά φορτία<sup>36</sup>.

Ωστόσο, η υγρή οξείδωση αποτελεί μια ακριβή διεργασία, τόσο στην εγκατάστασή της όσο και στη λειτουργία της. Το κόστος της σχετίζεται με τους μεγάλους χρόνους παραμονής του αποβλήτου και τη χρήση υλικών κατασκευής που είναι ανθεκτικά σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης. Το κόστος λειτουργίας αλλά και η αυστηρότητα των προδιαγραφών ασφαλείας δύνανται να μειωθούν μέσω της χρήσης κατάλληλων καταλυτών (Καταλυτική Υγρή Οξείδωση, CWO) ικανών να προωθήσουν τη διεργασία κάτω από ηπιότερες συνθήκες λειτουργίας και συντομότερους χρόνους παραμονής. Επίσης, στα πλαίσια της σύζευξης χημικής και βιολογικής επεξεργασίας, μέσω της χρήσης του κατάλληλου καταλύτη, δύναται να ενισχυθεί η εκλεκτικότητα της οξείδωσης προς τα πιο βιοαποδομήσιμα προϊόντα<sup>41</sup>. Οι δύο διεργασίες, υγρή και καταλυτική υγρή οξείδωση, θεωρείται ότι ακολουθούν τον ίδιο μηχανισμό αντίδρασης μιας και στις δύο περιπτώσεις έχουν αναγνωριστεί ως τελικά προϊόντα το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα<sup>42</sup>. Στην Ευρώπη, η εμπορική εφαρμογή της CWO επικεντρώθηκε στην χρήση ομογενών καταλυτών (θειϊκά ή νιτρικά άλατα σιδήρου, χαλκού, κοβαλτίου, κτ.λ.), ενώ στην Ιαπωνία οι τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν βασίζονται στη χρήση ετερογενών καταλυτών όπως οξείδια μετάλλων (Cu, Fe, Co, Mn, Zn, Ni) ή ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ru) ακινητοποιημένα σε διοξείδια του τιτανίου ή ζιρκονίου<sup>38</sup>. Η χρήση των ετερογενών καταλυτών συνεπάγεται εύκολο διαγωρισμό από την υγρή φάση, αλλά η απόδοσή τους περιορίζεται από αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας (Ο2 και οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη), απενεργοποίηση λόγω επικαθίσεων από προϊόντα πολυμερισμού και έκπλυση της ενεργούς φάσης, ενώ ενδεχομένως να έχουν αυξημένο κόστος. Αντίθετα, οι ομογενείς καταλύτες είναι πιο οικονομικοί και λόγω του ό,τι βρίσκονται διαλυματοποιημένοι στην υγρή φάση, όπου συνυπάρχουν με τους οργανικούς ρύπους, δεν συντρέχουν περιορισμοί στη μεταφορά μάζας. Εντούτοις, απαιτείται διαχωρισμός από το επεξεργασμένο απόβλητο ώστε να ανακυκλωθούν ή να απορριφθούν.

Όμοια με τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ, η οξείδωση των οργανικών ουσιών κατά την επεξεργασία με υγρή οξείδωση συμβαίνει κατά κύριο λόγο εξαιτίας του σχηματισμού ελεύθερων δραστικών ριζών. Ο συνολικός αριθμός αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της WO μιας οργανικής ένωσης είναι ιδιαίτερα υψηλός, ακόμη και για απλά, χαμηλού μοριακού βάρους, οργανικά συστατικά όπως το προπιονικό οξύ<sup>43</sup>. Ο μηχανισμός αντίδρασης μπορεί να διαχωριστεί στα παρακάτω στάδια<sup>44</sup>:

α) Στάδιο έναρξης σχηματισμού δραστικών ριζών:

Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι το πρώτο βήμα σε αυτή τη σειρά αντιδράσεων. Ο μηχανισμός αρχίζει όταν το οξυγόνο αντιδρά με τους πιο αδύναμους δεσμούς C-H των οργανικών συστατικών (RH) και ως αποτέλεσμα σχηματίζονται δραστικές οργανικές (R<sup>•</sup>) και υδροπεροξειδικές (HO<sub>2</sub>•) ρίζες (Eξ. (2.18)). Οι υδροπεροξειδικές ρίζες με τη σειρά τους επιτίθενται στις οργανικές ενώσεις και παράγονται περισσότερες οργανικές ρίζες, αλλά και υπεροξείδιο του υδρογόνου (Eξ. (2.19)).

$$RH + O_2 \rightarrow R' + HO_2'$$
 (2.18)

$$RH + HO_2 \rightarrow R + H_2O_2$$
 (2.19)

Ακολουθεί ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου μέσω της αποδόμησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ. (2.20)). Η αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια κάποιου ετερογενούς ή ομογενούς μετάλλου (Μ) που δρα ως καταλύτης. Θερμική αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορεί επίσης να λάβει χώρα (Εξ. (2.21)).

$$H_2O_2 + M \rightarrow 2 HO^{\bullet}$$
(2.20)

 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$  (2.21)

## β) <u>Στάδιο διάδοσης - Αλυσιδωτές αντιδράσεις & οξείδωση των οργανικών</u> ενώσεων:

Σε αυτό το στάδιο του μηχανισμού αντίδρασης, τα οργανικά συστατικά (RH) οξειδώνονται από τις δραστικές ρίζες. Όπως φαίνεται από την Εξ. (2.22), η ρίζα υδροξυλίου αφαιρεί ένα υδρογόνο από το οργανικό μόριο προς παραγωγή οργανικής ρίζας και νερού.

$$RH + HO' \rightarrow R' + H_2O \tag{2.22}$$

Κατόπιν, η οργανική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο (Εξ. (2.23)) προς παραγωγή περοξειδικής ρίζας (ROO<sup>•</sup>).

$$R' + O_2 \rightarrow ROO'$$
 (2.23)

Η περοξειδική ρίζα αφαιρεί ένα άτομο υδρογόνου από τον αρχικό ρύπο (Εξ. (2.24)) και παράγει το ασταθές υδροπεροξείδιο (ROOH) και οργανική ρίζα. Πρόκειται για τον κύριο μηχανισμό διάδοσης. Τα υδροπεροξείδια διασπώνται σε νέες ρίζες (Εξ. (2.25)) που συμμετέχουν στο μηχανισμό, ενώ περαιτέρω διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό αλκοολών, κετονών, αλδεϋδών και τελικώς μικρών οξέων (Εξ. (2.26)).

$$\text{ROO} \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^{\circ}$$
 (2.24)

$$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\circ} + \text{HO}^{\circ}$$
 (2.25)

ROOH 
$$\rightarrow$$
 αλκοόλες  $\rightarrow$  κετόνες  $\rightarrow$  οξέα (2.26)

## γ) Αντιδράσεις τερματισμού:

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο μηχανισμός ελεύθερων ριζών τερματίζεται με την αντίδραση μεταξύ δύο περοξειδικών ριζών (Εξ. 2.27)):

$$\text{ROO}' + \text{ROO}' \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$$
 (2.27)

Η παρουσία καταλύτη, επίσης, εισάγει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ως εξής:

$$ROOH + M^{(n-1)+} \rightarrow RO' + Me^{n+} + OH^{-}$$
(2.28)

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow ROO' + M^{(n-1)+} + H^{+}$$
(2.29)

Οι αντιδράσεις αυτές ουσιαστικά ευνοούν τόσο τη διάσπαση των υδροπεροξειδίων (Εξ. (2.28)) όσο και τη διάδοση του μηχανισμού μέσω σχηματισμού περοξειδικών ριζών (Εξ. (2.29)).

Σε απλούς όρους, στην WO λαμβάνουν χώρα δύο κύρια στάδια: 1) το φυσικό στάδιο, που περιλαμβάνει τη μεταφορά του οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή φάση, και 2) το χημικό στάδιο που περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ του διαλελυμένου οξυγόνου (ή ενεργών ειδών σχηματισμένων από το οξυγόνο) και τον οργανικό ρύπο. Αν και η συνοξείδωση από ελεύθερες ρίζες των ενδιάμεσων προϊόντων μπορεί να προκαλέσει ή και να επηρεάσει την οξείδωση μιας οργανικής ένωσης, εντούτοις, τα δυο προαναφερόμενα βασικά στάδια είναι αυτά που καθορίζουν τον ρυθμό της υγρής οξείδωσης.

Οι κύριοι μηχανισμοί που ελέγχουν την διεργασία της υγρής οξείδωσης είναι η διάχυση του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση (φυσική αντίσταση) και η χημική αντίδραση (χημική αντίσταση) (Εικ. 2-3):

-Διάχυση του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση (φυσικό στάδιο). Το οξυγόνο που βρίσκεται στην αέρια φάση διαχέεται μέσω της διεπιφάνειας αερίουυγρού προς την υγρή φάση. Ωστόσο ο μηχανισμός αυτός περιορίζεται από την αντίσταση που συναντά το οξυγόνο καθώς διαπερνά τη διεπιφάνεια. Η μεταφορά μάζας του οξυγόνου μπορεί να ενισχυθεί διατηρώντας συνθήκες τυρβώδους ροής στο σύστημα με γρήγορη ανάδευση, έτσι ώστε το πάχος της στιβάδας της διεπιφάνειας να γίνεται κατά το δυνατόν μικρότερο. Εντούτοις, αυτός ο μηχανισμός είναι συνήθως υπεύθυνος για την φυσική αντίσταση της διεργασίας.

-Αντίδραση (χημικό στάδιο). Το στάδιο της αντίδρασης λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση και ο ρυθμός της εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και συγκεκριμένα την θερμοκρασία, την πίεση και την παρουσία καταλύτη.



Εικόνα 2-3. Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην WO.<sup>40</sup>

## 2.4. Ηλεκτροχημική Οξείδωση

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, όπου βρίσκεται ή διέρχεται το απόβλητο και στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (άμεσος ηλεκτροχημικός καθαρισμός) ή στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα (έμμεσος καθαρισμός με τη βοήθεια ηλεκτροχημικά παραγόμενων αντιδραστηρίων ή ηλεκτροεπίπλευση μέσω των εκλυόμενων αερίων).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε ό,τι αφορά στην ανάκτηση πολύτιμων ή επαναχρησιμοποιήσιμων συστατικών και στην ευελιξία στην επεξεργασία μεγάλων ή μικρών όγκων αποβλήτων με υψηλό ή χαμηλό οργανικό φορτίο. Επίσης, η άμεση ηλεκτροχημική μετατροπή των ρύπων ή η έμμεση μετατροπή τους από ηλεκτροχημικά παραγόμενα αντιδραστήρια, αποτελούν εξ ορισμού διεργασίες φιλικές προς το περιβάλλον αφού το ηλεκτρόνιο είναι ένα κατ' εξοχήν καθαρό προϊόν ή αντιδρόν.

Ωστόσο, το κόστος της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι αρκετά υψηλό, εξαιτίας τόσο των ειδικών ηλεκτροδιακών υλικών που χρησιμοποιούνται, όσο και της υψηλής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτεί.

Το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι η ηλεκτροχημική κυψέλη ή ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στην εικόνα 2-4 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά συστατικά της:

> Δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), αποτελούμενα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς (TiO<sub>2</sub>).

> Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών (Ox1/Red1 και Ox2/Red2) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη (Ox) στην ανηγμένη (Red) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών.

> Ένα ηλεκτρολυτικό μέσο όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι κάποιο υδατικό διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος.

Εξωτερικό κύκλωμα, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες
 ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος
 ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.



Εικόνα 2-4. Σχηματική απεικόνιση απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης

Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της κυψέλης εξασφαλίζεται με την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό μέσο, την ανταλλαγή ηλεκτρονίων (ή οπών) στην επιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και τη ροή ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 2-4, υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης: ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο, όταν με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος επάγονται δράσεις στα ηλεκτρόδια, ή ως γαλβανικό στοιχείο, όταν αυθόρμητες χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις χαρακτηρίζεται ως άνοδος ('καταβόθρα' e<sup>-</sup>) και είναι ο θετικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγές χαρακτηρίζεται ως κάθοδος και είναι ο αρνητικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

Η ηλεκτροχημική ανοδική οξείδωση (*Electrochemical Oxidation*, EO) αποτελεί αρκετά διαδεδομένη μέθοδο για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα υγρά απόβλητα<sup>45-50</sup>. Η επιλογή του ηλεκτροδιακού υλικού αποτελεί σημαντικό παράγοντα σε ό,τι αφορά στην εκλεκτικότητα αλλά και την

αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Στην πορεία ανεύρεσης ενός υλικού για την άνοδο που θα το χαρακτηρίζει υψηλή σταθερότητα και δραστικότητα ως προς την οξείδωση οργανικών ουσιών, έγιναν δοκιμές σε αρκετά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, σε κάποια από αυτά παρατηρήθηκε επιλεκτική οξείδωση ρύπων  $(IrO_2)^{51}$  ή μείωση της δραστικότητας λόγω συσσώρευσης ακαθαρσιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (υαλώδης άνθρακας)<sup>52</sup> ενώ άλλα απελευθέρωσαν τοξικά ιόντα (PbO<sub>2</sub>)<sup>53</sup> ή είγαν περιορισμένο χρόνο ζωής  $(SnO_2)^{54, 55}$ . Αντίθετα, τα ηλεκτρόδια από λεπτό υμένιο αδάμαντα με προσμίξεις βορίου<sup>†</sup> (Boron Doped Diamond, BDD) διαθέτουν πολλά σημαντικά χαρακτηριστικά όπως αδρανή επιφάνεια με χαμηλή προσροφητική ικανότητα, αξιόλογη σταθερότητα απέναντι στη διάβρωση και μεγάλο χρόνο ζωής. Επίσης, η άνοδος BDD, έχει πολύ μεγαλύτερο υπερδυναμικό οξυγόνου από τις προαναφερόμενες συμβατικές ανόδους, με αποτέλεσμα να παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου από την αποφόρτιση του νερού (Εξ. (2.30)), προκαλώντας, έτσι, γρηγορότερη καταστροφή των ρύπων<sup>56</sup>. Η επιφάνεια της ανόδου από αδάμαντα είναι αδρανής, με την έννοια ότι δεν παρέγει ενεργά κέντρα για την προσρόφηση των αντιδρώντων ή και των παραπροϊόντων της αντίδρασης<sup>57, 58</sup>. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι πρόκειται για ένα ιδανικό μη δραστικό ηλεκτρόδιο, όπου η οξείδωση των οργανικών και η έκλυση του οξυγόνου λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο, αντιδράσεις των οργανικών ουσιών με οξειδωτικά είδη όπως  $H_2O_2$  και  $O_3$ , αλλά και με άλλα ηλεκτροχημικώς παραγόμενα οξειδωτικά (π.χ. παρουσία διάφορων ηλεκτρολυτών), έχει αναφερθεί ότι ενισχύουν την ηλεκτροχημική δράση<sup>58-62</sup>.

Ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, η οξείδωση των οργανικών σε άνοδο BDD μπορεί να ακολουθήσει δύο μηχανισμούς<sup>52, 58</sup>:

α) άμεση ανοδική οξείδωση, στην περιοχή δυναμικού πριν τη δημιουργία O<sub>2</sub>, όπου οι ρύποι προσροφούνται στην επιφάνεια της ανόδου και καταστρέφονται επί τόπου μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός αυτός προκαλεί μείωση της δραστικότητας της ανόδου, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται σημαντική απορρύπανση.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Οι προσμίζεις βορίου καθιστούν το ηλεκτρόδιο αγώγιμο. Για συγκέντρωση 10<sup>8</sup> άτομα βορίου/cm<sup>3</sup> το ηλεκτρόδιο έχει συμπεριφορά ημιαγωγού, ενώ για 10<sup>20</sup> άτομα βορίου/cm<sup>3</sup> το ηλεκτρόδιο έχει συμπεριφορά ημιμετάλλου.

β) έμμεση οξείδωση των οργανικών ρύπων στο διάλυμα, στην περιοχή υψηλού δυναμικού που λαμβάνει χώρα έκλυση O<sub>2</sub>, όπου η οξείδωση γίνεται από δραστικά οξειδωτικά είδη που σχηματίζονται ηλεκτροχημικά. Τα είδη αυτά περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου, υπεροξείδιο του υδρογόνου, περοξοδιθειϊκά ιόντα<sup>63</sup>, υποχλωριώδες ιόν<sup>64</sup> και όζον. Η δράση των οξειδωτικών αυτών οδηγεί σε σημαντική απορρύπανση του αποβλήτου.

Έτσι, η έμμεση οξείδωση μέσω ριζών υδροξυλίου και άλλων οξειδωτικών ειδών, θεωρείται ως ο κυρίαρχος μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει οργανικά συστατικά με χρήση ηλεκτροδίων BDD και λαμβάνει χώρα κατά τα εξής στάδια<sup>51, 65</sup>:

Η ανοδική αποφόρτιση του νερού οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (HO<sup>•</sup>), οι οποίες βρίσκονται προσροφημένες στα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια της ανόδου (Εξ. (2.30)). Η οξείδωση των οργανικών ουσιών από τις ρίζες υδροξυλίου (Εξ. (2.31)) δύναται να οδηγήσει σε πλήρως οξειδωμένα προϊόντα αντίδρασης, όπως CO<sub>2</sub>:

$$BDD + H_2O \rightarrow BDD(HO') + H^+ + e^-$$
(2.30)

$$BDD(HO') + R \rightarrow BDD + mCO_2 + nH_2O$$
(2.31)

Η Εξ. (2.31) ανταγωνίζεται με την παράλληλη αντίδραση της αποφόρτισης των ριζών υδροξυλίου προς δημιουργία οξυγόνου (Εξ. (2.32)).<sup>51, 65</sup>

$$BDD(HO') \rightarrow BDD + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$$
(2.32)

## 3. ПЕІРАМАТІКО

## 3.1. Үліка

#### 3.1.1. Οργανικές ενώσεις

Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ήταν τα ακόλουθα αρωματικά οξέα: βενζοϊκό οξύ (BA, 99,5%, Fluka, *p.A.*), κινναμικό οξύ (CA, 99%, Fluka, *p.A.*), 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-HBA, 99%, Fluka, *p.A.*), 2-υδροξυβενζοϊκό οξύ (2-HBA, 99%, Fluka, *p.A.*), 3-υδροξυβενζοϊκό οξύ (3-HBA, 98%, Fluka, *p.A.*), γαλλικό οξύ (GA, 98%, Fluka, *p.A.*), γαινόλη (98%, Fluka, *p.A.*) και το οξαλικό οξύ (OA, 98%, Fluka, *p.A.*).

Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν σε ηλιακή πιλοτική μονάδα με ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον ελήφθησαν σε εμπορική μορφή και χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν. Συγκεκριμένα, τα εμπορικά σκευάσματα ήταν το Vydate<sup>®</sup> (10%, w/v oxamyl, P<sub>1</sub>), το Metomur<sup>®</sup> (20%, w/v methomyl, P<sub>2</sub>), το Couraze<sup>®</sup> (20%, w/v imidacloprid, P<sub>3</sub>), το Ditimur-40<sup>®</sup> (40%, w/v dimethoate, P<sub>4</sub>) και το Scala<sup>®</sup> (40%, w/v pyrimethanil, P<sub>5</sub>), όπου εντός των παρενθέσεων δίνεται το ποσοστό της ενεργής ουσίας ή αλλιώς, φυτοφαρμάκου σε καθαρή μορφή, που περιέχεται στο εμπορικό σκεύασμα.

Το δείγμα πραγματικού αποβλήτου που ελήφθη από ελαιουργείο τριών φάσεων του δήμου Ακρωτηρίου (Χανιά) και χρησιμοποιήθηκε στην ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον είχε 1400 mg L<sup>-1</sup> COD, μετά από διήθηση και αραίωση με νερό.

## 3.1.2. Καταλύτες

Ο καταλύτης TiO<sub>2</sub> σε μορφή σκόνης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης ήταν ο Degussa P-25 (Degussa AG). Επιπλέον, αξιολογήθηκε η δράση δύο ακόμη καταλυτών τύπου TiO<sub>2</sub> και συγκεκριμένα του

Hombikat UV-100 και Tronox A-K-1. Τα βασικά φυσικά χαρακτηριστικά των προαναφερόμενων καταλυτών παρουσιάζεται στον πίνακα 3-1.

Ο καταλύτης Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε στα εργαστηριακά πειράματα της ετερογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον συνίσταται από σωματίδια αιματίτη κρυσταλλικής δομής σφηνωμένα στη δομή πυριτικής μήτρας, έτσι ώστε το δείγμα του καταλύτη να χαρακτηρίζεται από 16-19% περιεκτικότητα σε σίδηρο. Η μήτρα πυριτίου χαρακτηρίζεται από τυπική εξαγωνική διευθέτηση των υλικών SBA-15, με αποτέλεσμα να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια (500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) και μικρή διάμετρο πόρων (6-7 nm).

#### Πίνακας 3-1.

Φυσικά χαρακτηριστικά των Degussa P-25, Hombikat και Tronox A-K-1.

|   | Degussa P-25                | Hombikat UV-100 | Tronox A-K-1 |
|---|-----------------------------|-----------------|--------------|
| Σύνθεση   | 75% ανατάση<br>25% ρουτίλιο | 100% ανατάση    | 100% ανατάση |
| Μέγεθος σωματιδίων (nm)                                 | 30                          | 5               | 20           |
| Ειδική επιφάνεια- BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 56                          | >250            | 90           |

Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων ομογενούς αντιδραστηρίου φωτο-Φέντον στην Plataforma Solar στην Αλμερία (Ισπανία) χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί ομογενείς καταλύτες σιδήρου. Συγκεκριμένα έγινε χρήση δισθενούς σιδήρου με τη μορφή επταϋδρίτης του θειϊκού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) και τρισθενούς σιδήρου υπό τη μορφή εξαϋδρίτη χλωριούχου σιδήρου (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), προμηθευμένοι από την Panreac.

## 3.1.3. Λοιπά αντιδραστήρια

Το ακετονιτρίλιο (βαθμού καθαρότητας για HPLC) και το ορθοφωσφορικό οξύ (85%) αγοράστηκαν από την Riedel de Haén και το δισόξινο φωσφορικό κάλιο (>99,5%) από την Merck. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) που χρησιμοποιήθηκε στα εργαστηριακά πειράματα φωτο Φέντον που διεξήχθησαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης ήταν σε μορφή διαλύματος 35% (w/v, Merck). Όλα τα

μίγματα χημικών αντιδραστηρίων και η κινητή φάση της HPLC προετοιμάστηκαν σε υπερκάθαρο νερό (EASYpureRF, Barnstead/Thermolyne, USA).

Στην ηλιακή πιλοτική μονάδα, όπου μελετήθηκε το μίγμα φυτοφαρμάκων, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από τη μονάδα απόσταξης της Plataforma Solar (PSA) στην Almeria (αγωγιμότητα<10 μS cm<sup>-1</sup>, Cl<sup>-</sup> = 0,2-0,3 mg L<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < 0,2 mg L<sup>-1</sup>, οργανικός άνθρακας<0,5 mg L<sup>-1</sup>). Η προμήθεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου (30%, w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *reagent grade*) και του θειϊκού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) για ρύθμιση του pH (περίπου 2,7-2,9) έγινε από την Panreac. Τα επεξεργασμένα δείγματα ουδετεροποιήθηκαν με NaOH (*reagent grade*, Panreac) πριν τις μετρήσεις τοξικότητας και μελέτες βιοαποδομησημότητας.

## 3.2. Αναλυτικές Τεχνικές

### 3.2.1. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

Τα υδατικά δείγματα αναλύθηκαν ως προς την σύστασή τους μέσω συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC, Shimadzu<sup>®</sup>) που βρίσκεται στο Πολυτεχνείο Κρήτης, εφοδιασμένο με ανιχνευτές συστοιχίας διόδων (SPD-M10A<sub>Vp</sub>) και φθορισμού (RF-10A<sub>XL</sub>), δύο αντλίες κινητής φάσης LC-10AD<sub>Vp</sub> και έναν αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-10AD<sub>Vp</sub>). Ο διαχωρισμός του βενζοϊκού οξέος και των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσής του έγινε σε στήλη C-18 αντίστροφης φάσης (Prevail Organic Acid, 250 mm x 4,6 mm). Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές κινητές φάσεις ανάλογα με την μελετηθείσα ΠΟΜΑ. Συγκεκριμένα, για τις αναλύσεις δειγμάτων από την ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία με TiO<sub>2</sub>, χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετονιτριλίου (MeCN, 30%) και ρυθμιστικού διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος 25 mM με pH 2,6 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 70%) ως κινητή φάση. Δείγματα των 20 μL εγχύονταν στο σύστημα και εκλούονταν ισοκρατικά με ρυθμό ροής 1 ml min<sup>-1</sup> και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντιστοίχως, για τα δείγματα από την ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον, την υγρή καταλυτική οξείδωση και την ηλεκτροχημική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση μίγμα ακετονιτριλίου (MeCN) και οξινισμένο νερό (pH 2,5). Δείγματα των 20 μL εγχύονταν στο σύστημα και εκλούονταν βαθμιαία σε ρυθμό ροής 1 ml min<sup>-1</sup> και θερμοκρασία 30°C.

Η ανίχνευση του βενζοϊκού οξέος γινόταν στα 230 nm, ενώ τα ενδιάμεσα προϊόντα ανιχνεύονταν στα 210 nm. Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων συστατικών γινόταν μέσω σύγκρισης του γρόνου κατακράτησης και του υπεριώδους φάσματος απορρόφησης με τα αντίστοιχα πρότυπων διαλυμάτων γνωστών ενώσεων. Προετοιμάστηκαν εξωτερικά πρότυπα διαλύματα σε γνωστές συγκεντρώσεις των υπό ανίγνευση συστατικών είτε ξεγωριστά είτε σε μίγμα. Έγινε έλεγγος της γραμμικότητας μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης, με τη χρήση εξωτερικών πρότυπων διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις και η απόκριση (δηλαδή η ένταση της απορρόφησης που προκύπτει από τον ανιχνευτή) βρέθηκε να έχει γραμμικότητα για την περιοχή συγκεντρώσεων που επιλέχθηκε. Μεταξύ δύο διαδοχικών αναλύσεων της HPLC γινόταν ανάλυση δίχως δείγμα, ώστε να διασφαλιστεί η απουσία υπολειμμάτων από την προηγούμενη στην επόμενη ανάλυση. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου εντός της ίδιας ημέρας (inter-day repeatability) βρέθηκε να είναι άριστη με τυπική απόκλιση 0,9%. Η επαναληψιμότητα σε διαφορετικές ημέρες (intra-day repeatability) ελεγχόταν σε τακτικά χρονικά διαστήματα και η τυπική απόκλιση δεν ξεπέρασε το 4%.

Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων καθόλη τη διάρκεια της επεξεργασίας με ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον, που έλαβε χώρα στην Plataforma Solar, έγινε σε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC, Agilent Technologies<sup>®</sup>, series 1100) με ανιχνευτή υπεριώδουςσυστοιχίας διόδων και στήλη αντίστροφης φάσης C-18 (LUNA 5 μm, 3 mm x 150 mm, Phenomenex) ως στατική φάση. Η κινητή φάση αποτελείτο από μίγμα ακετονιτριλίου 15% (βαθμού καθαρότητας για HPLC) και υπερκάθαρο νερό 85% (Millipore Co.) Η ανίχνευση των ενεργών συστατικών γινόταν σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος, ανάλογα με το φυτοφάρμακο: 210 nm (dimethoate και pyrimethanil), 234 nm (methomyl και oxamyl) και 270 nm (imidacloprid).

Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του βενζοϊκού, κινναμικού και 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος έγινε με σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης συζευγμένη με Φασματογράφο Μάζας (LC/MS-MS) που βρίσκεται στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο (Αθήνα). Η HPLC που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη Varian<sup>®</sup> (Walnut Creek, CA, USA), εφοδιασμένη με δύο αντλίες (Prostar 210), αυτόματο δειγματολήπτη (Prostar 420) με βρόχο δείγματος 200 μL και φούρνο (Prostar 510). Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε στήλη C-18 (Polaris, 5 μm, 2,1 x 150 mm). Η λήψη και επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα Varian MSWS (Version 6.8). Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθανόλη: νερό (5:95) σε ισοκρατική έκλουση με ρυθμό ροής 0,2 ml min<sup>-1</sup>. Κάθε ανάλυση διαρκούσε 15 min. Η απαέρωση των διαλυτών της HPLC γινόταν με απαερωτή κενού (Varian Prostar 590). Ο φασματογράφος μάζας ήταν δίπολο τετράπολο σύστημα MS-MS (Varian 1200 L) εφοδιασμένο με διεπιφάνεια ιονισμού ηλεκτροέγχυσης (ESI). Η διεπιφάνεια ESI λειτουργούσε με ανίχνευση αρνητικού ιόντος. Οι αναλύσεις MS-MS έλαβαν χώρα σε πίεση αδρανούς αερίου (αργό) περίπου 2·10<sup>-3</sup> bar στο κελί σύγκρουσης. Οι μεταπτώσεις που επιλέχθηκαν για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων περιελάμβαναν την απώλεια του καρβοξυλικού ανιόντος (-COO<sup>-</sup>) από το αρχικό ανιόν του μορίου (M<sup>-</sup>), δηλαδή η μετάπτωση MS-MS για το βενζοϊκό οξύ ήταν 121-77, για το υδροξυβενζοϊκό οξύ 137-93, για το διϋδροξυβενζοϊκό οξύ 153-109 και για το γαλλικό οξύ 169-125. Η ενέργεια σύγκρουσης ρυθμίστηκε στα 12 V και το δυναμικό της τριγοειδούς στήλης ορίστηκε στο -12 V για όλες τις ενώσεις.

### 3.2.2. Ολικό Οργανικό Φορτίο

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα (TC) και του βαθμού ανοργανοποίησης που επιτυγχάνεται με την εκάστοτε επεξεργασία, έγινε σε αναλυτή **ολικού οργανικού άνθρακα** (5000A & 5050A TOC analyzer, Shimadzu<sup>®</sup>). Κάθε δείγμα πριν την ανάλυση υποβλήθηκε σε διήθηση (Nylaflo<sup>®</sup> 0,45 μm, PALL<sup>®</sup> ή PTFE 0,22 μm, Millipore Millex<sup>®</sup> GN) έτσι ώστε να απομακρυνθούν αιωρούμενα σωματίδια που ενδεχομένως περιέχονται στο δείγμα. Η λειτουργία του συστήματος βασίζεται στην καύση του δείγματος και ποσοτικοποίηση του παραγόμενου CO<sub>2</sub> σε ανιχνευτή υπερύθρου (NDIR). Αρχικά γίνεται η μέτρηση του ολικού άνθρακα (TC) και ακολουθεί ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC). Στην περίπτωση των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων, η περιεχόμενη ποσότητα του ανόργανου άνθρακα είναι αμελητέα, επομένως ο ολικός άνθρακας που μετράται αντιστοιχεί στον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) ή διαλελυμένο οργανικό άνθρακα (DOC) που περιέχει το δείγμα. Η τυπική απόκλιση της συγκεκριμένης αναλυτικής τεχνική για τρεις επαναληπτικές μετρήσεις δεν υπερέβη ποτέ το 5% για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) μετρήθηκε με χρωματομετρία: η κατάλληλη ποσότητα δείγματος (2 ml) εισαγόταν σε εμπορικά διαθέσιμα διαλύματα χώνευσης που περιείχαν διχρωμικό κάλιο, θειϊκό οξύ και θειϊκό υδράργυρο (Hach<sup>®</sup> Europe, Belgium ή Merck<sup>®</sup> Spectroquant 1.14541.0001) και το μίγμα επωαζόταν για 120 min στους 150°C σε αντιδραστήρα COD (Moντέλο 45600-Hach Company<sup>®</sup>, USA). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης COD γινόταν σε φασματοφωτόμετρο DR/2010 (Hach Company<sup>®</sup>, USA). Η τυπική απόκλιση της συγκεκριμένης αναλυτικής τεχνικής προσδιορίστηκε από τέσσερις διαφορετικές μετρήσεις και δεν ξεπέρασε το 4% για το εύρος των συγκεντρώσεων COD που μετρήθηκαν.

## 3.2.3. Οικοτοξικότητα

Η οξεία οικοτοξικότητα των επεξεργασμένων δειγμάτων που λαμβάνονται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα κατά την εκάστοτε διεργασία, προσδιορίστηκε με το θαλάσσιο βακτήριο V*fischeri*. Η αναστολή του συγκεκριμένου βακτηρίου μετρήθηκε μέσω του συστήματος Microtox<sup>®</sup> (Microtox 500 Analyzer, SDI, USA) για χρόνο έκθεσης 15 ή και 30 min. Τα συγκεκριμένα βακτήρια εκπέμπουν φως ως παραπροϊόν της κυτταρικής τους αναπνοής και των μεταβολικών τους διεργασιών. Με την επαφή τους με τα οργανικά συστατικά, η μείωση που ενδεχομένως παρατηρείται στην εκπεμπόμενη βιοφωταύγεια υποδεικνύει ελάττωση του ρυθμού αναπνοής, εξαιτίας της παρουσίας τοξικών, για τα βακτήρια, ουσιών.

Προτού λάβει χώρα η δοκιμή τοξικότητας, το pH των δειγμάτων ρυθμιζόταν σε 7±0,5, με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλυμάτων 0,1 N HCl ή NaOH, έτσι ώστε να αποφευχθεί αναστολή της βιοφωταύγειας εξαιτίας της επίδρασης του pH. Επιπλέον, γινόταν εισαγωγή NaCl στο δείγμα σε τελική συγκέντρωση 2% (w/v) προκειμένου να αποκλειστεί μείωση της φωταύγειας λόγω ύπαρξης ωσμωτικών φαινομένων.

Το εναπομένον υπεροξείδιο του υδρογόνου που ενδεχομένως να υπήρχε σε κάποια από τα δείγματα (ετερογενής και ομογενής διεργασία φωτο-Φέντον) απομακρύνθηκε πριν λάβουν χώρα οι μετρήσεις τοξικότητας, με την προσθήκη καταλάσης (2500 U mg<sup>-1</sup> bovine liver, 100 mg L<sup>-1</sup>) που ελήφθη από την Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) αφού πρώτα το pH του δείγματος ρυθμίστηκε μεταξύ 6 και 8.

Οι μετρήσεις τοξικότητας που έγιναν κατά την επεξεργασία του μίγματος των φυτοφαρμάκων με ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον στην ηλιακή μονάδα ημιβιομηχανικής κλίμακας (PSA) έγιναν σε αραιωμένα και μη αραιωμένα δείγματα. Οι λοιπές μετρήσεις τοξικότητας των επεξεργασμένων πρότυπων υδατικών διαλυμάτων έλαβαν χώρα για μη αραιωμένα δείγματα.

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της τοξικότητας παρουσιάζονται ως αναστολή (%) που προκαλείται στο *V. fischeri* από την έκθεση στο δείγμα για 15 ή και 30 min.

## 3.2.4. Αερόβια βιοαποδομησιμότητα

Δείγματα πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και πραγματικού αποβλήτου από ελαιοτριβείο τριών φάσεων (OMW) που ελήφθησαν μετά την επεξεργασία με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον, διερευνήθηκαν ως προς την αερόβια βιοαποδομησιμότητά τους με **δοκιμές ανακινούμενων φιαλών**. Φιάλες που περιείχαν 0,15 L δείγματος ρυθμίστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH με προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας διαλύματος 0,1 N NaOH και εμβολιάστηκαν με 2 ml ενεργούς ιλύος που ελήφθη από τη ΜΕΥΑΑ Χανίων. Οι φιάλες καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο ώστε να περιορίζεται η επίδραση του φωτός και παρέμειναν κάτω από συνεχή αερισμό και ανάδευση στις 150 rpm και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι γνωστό ότι η παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου επηρεάζει δυσμενώς την βιολογική δράση των μικροοργανισμών και επηρεάζει τις μετρήσεις COD. Ως εκ τούτου, το εναπομένον H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> απομακρύνθηκε αμέσως μετά τη δειγματοληψία μέσω της προσθήκης MnO<sub>2</sub>, το οποίο ακολούθως διαχωρίστηκε από το υδατικό διάλυμα με διήθηση. Τα δείγματα που λαμβάνονταν σε περιοδικά χρονικά διαστήματα από τις φιάλες διηθούνταν με φίλτρα 0,45 μm (Nylaflo, PALL) και αναλύονταν ως προς το COD.

Η βιοαποδομησιμότητα του μίγματος των φυτοφαρμάκων αξιολογήθηκε μέσω της δοκιμής Zahn-Wellens (Z-W, Directive 88/303/EEC). Σε γυάλινες φιάλες των 0,25 L (καλυμμένες με αλουμινόχαρτο ώστε να περιορίζεται η άμεση φωτεινή ακτινοβολία) αναμίχθηκαν ενεργός ιλύς (0,2-1 g  $L^{-1}$  ξηρή ύλη) από την MEYAA της Αλμερίας (Aqualia), θρεπτικά μεταλλικά στοιχεία (2,5 ml  $L^{-1}$  διάλυμα μεταλλικών στοιγείων) και 0.24 L από κάθε δείγμα από τα πειράματα ομογενούς φωτο-Φέντον σε διαφορετικά στάδια της επεξεργασίας που αποτελεί τη μόνη πηγή άνθρακα. Οι φιάλες παρέμειναν κάτω από συνεχή ανάδευση και αερισμό επί 28 ημέρες. Κάθε δύο ή τρεις μέρες λαμβάνονταν δείγματα τα οποία μετά από διήθηση αναλύονταν ως προς το DOC. Η αναλογία του DOC που έχει απομακρυνθεί μετά από κάθε μέτρηση προς το αρχικό DOC εκφράζει το ποσοστό βιοαποδομησιμότητας. Τη στιγμή που η βιοαποδομησιμότητα φτάσει το 70%, το συγκεκριμένο δείγμα θεωρείται βιοαποδομήσιμο<sup>66</sup>.

## 3.2.5. Ακτινομετρία

Η ακτινομετρία είναι μία διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η ένταση μίας πηγής ακτινοβολίας. Το ακτινομετρικό σύστημα που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη ήταν η φωτοχημική αναγωγή του συμπλόκου οξαλικού σιδήρου και η μέτρηση της απορρόφησης (510 nm) του συμπλόκου που σχηματίζει ο δισθενής σίδηρος με την 1,10-φαινανθρολίνη, σε όξινες συνθήκες.<sup>67</sup>

## 3.2.6. Χαρακτηρισμός καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15

Ο χαρακτηρισμός των κόκκων του καταλύτη με ακτίνες-Χ έλαβε χώρα σε διαθλόμετρο (PHILIPS X-PERT) με τη χρήση ακτινοβολίας Cu Ka. Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου στους -196°C προέκυψαν από μετρήσεις σε όργανο Micromeritics Tristar 3000. Τα δεδομένα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τις μεθόδους BET και γράφημα *t*, για τον υπολογισμό της μικροπορώδους, μεσοπορώδους και ολικής ειδικής επιφάνειας. Ο περιεχόμενος στο δείγμα καταλύτη σίδηρος μετρήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES) με ανάλυση πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP) που έγινε σε σύστημα Varian Vista AX.

## 3.2.7. Λοιπές τεχνικές

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του ολικού **σιδήρου** που περιέχεται στα δείγματα φυτοφαρμάκων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με ομογενές φωτο-Φέντον (PSA), έγινε χρωματομετρικά με διάλυμα 1,10-φαινανθρολίνης, σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISO 6332, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Unicam-2. Αντίστοιχα, ο βαθμός έκπλυσης σιδήρου από την στερεή φάση του καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 στο υδατικό διάλυμα βενζοϊκού οξέος, κατά την ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον (Πολυτεχνείο Κρήτης), προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Analytic Jena AAS-6 Vario<sup>®</sup>).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) που υπάρχει στα δείγματα φυτοφαρμάκων από την ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον (PSA), προσδιορίστηκε με μία απλή και γρήγορη φασματοφωτομετρική μέθοδο που χρησιμοποιεί μεταβαναδικό αμμώνιο (*ammonium metavanadate*). Με τη μέθοδο αυτή, η συγκέντρωση του  $H_2O_2$  προσδιορίζεται άμεσα, μέσω του σχηματισμό του χρωμοφόρου (κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα) περοξοβαναδικού κατιόντος που προκαλείται κατά την αντίδραση του  $H_2O_2$  με το μεταβαναδικό ιόν και απορροφά στα 450 nm. Η συγκέντρωση του  $H_2O_2$  υπολογίζεται από τις μετρήσεις απορρόφησης και μία αναλογία που έχει βρεθεί από τους Nugueira et al.<sup>68</sup>

Αντίστοιχα, η εναπομένουσα συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου  $(H_2O_2)$  στα υδατικά δείγματα που λαμβάνονται κατά την ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον (Πολυτεχνείο Κρήτης), υπολογίστηκε με τη χρήση χάρτινων λωρίδων Merckoquant<sup>®</sup> (Merck<sup>®</sup>). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά για να προσδιορίσει ημι-ποσοτικά την ολική κατανάλωση του  $H_2O_2$  καθώς και να επιβεβαιώσει την πλήρη απομάκρυνσή του πριν την έναρξη βιολογικών δοκιμών και αναλύσεων.

Ο προσδιορισμός του pH γινόταν σε πεχάμετρο Crison GLP 21.

## 3.3. Πειραματική Διαδικάσια

# 3.3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση αιωρήματος ημιαγώγιμης κόνεως TiO<sub>2</sub>

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εργαστηριακό σύστημα κατασκευασμένο από βοροπυριτική ύαλο που αγοράστηκε από την Ace Glass (Vineland, NJ. USA). Αποτελείται από έναν εξωτερικό υάλινο κυλινδρικό αντιδραστήρα όπου εισάγεται το υδατικό διάλυμα και από ένα εσωτερικό υάλινο κυλινδρικό δοχείο όπου τοποθετείται λάμπα μέσης πίεσης ατμών υδραργύρου (Kolorlux, 125 W), με διπλά τοιχώματα και σωλήνες εισροής και εκροής για την ανακυκλοφορία του νερού ψύξης. Το εσωτερικό δοχείο εμβαπτίζεται στο μίγμα της αντίδρασης και 'βιδώνει' στον εξωτερικό αντιδραστήρα (Εικ. 3-1). Το οπτικό μήκος κύματος του αντιδραστήρα είναι 1,1 cm.

Πριν από την έναρξη του πειράματος, 0,35 L υδατικού διαλύματος πρότυπης οργανικής ένωσης γνωστής συγκέντρωσης, εισάγονταν στον αντιδραστήρα, μαζί με γνωστή ποσότητα σκόνης διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Η θερμοκρασία του μίγματος διατηρούταν σταθερή στους 28±2°C καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το διάλυμα έφτανε σε κατάσταση ισορροπίας μετά από 30 min μαγνητικής ανάδευσης στο σκοτάδι, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η επίτευξη ισορροπίας της προσρόφησης / εκρόφησης της οργανικής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη πριν την έκθεση του αντιδρώντος συστήματος στη φωτεινή ακτινοβολία<sup>69</sup>. Στο τέλος αυτής της χρονικής περιόδου, γινόταν λήψη δείγματος των 5 ml και ακολουθούσε διήθηση (0,45 μm Nylaflo, PARR) και ανάλυση με HPLC/UV-DAD προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση  $(C_{eq})^{\dagger}$  που χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η μετατροπή του βενζοϊκού οξέος. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, τα πειράματα διεξάγονταν σε φυσικό pH (3,8), δίχως να ελέγχεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στις περιπτώσεις που τα πειράματα διεξάγονταν σε βασικές, ουδέτερες ή όξινες συνθήκες, το αρχικό pH ρυθμιζόταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaOH ή HCl.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα (mg L<sup>-1</sup>)μετά την επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα σε προσροφημένα και μη προσροφημένα μόρια οργανικού ρύπου πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη)



Εικόνα 3-1. Αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης εργαστηριακού τύπου

Η συνεχής εισαγωγή αέρα στο διάλυμα διασφάλιζε την διατήρηση των σωματιδίων του TiO<sub>2</sub> σε αιώρηση και τον κορεσμό του διαλύματος σε οξυγόνο πριν την ενεργοποίηση της λάμπας που εκπέμπει κυρίως στα 365 nm. Η εκπομπή ακτινοβολίας σε μήκος κύματος μικρότερο των 300 nm παρεμποδίζεται από το υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα. Τα δείγματα λαμβάνονταν σε περιοδικά χρονικά διαστήματα μέσω σωλήνα PTFE (6 mm) και με τη χρήση περιστροφικής αντλίας και διηθούνταν άμεσα για την απομάκρυνση των σωματιδίων TiO<sub>2</sub>. Ολόκληρο το σύστημα της φωτοκατάλυσης ήταν τοποθετημένο σε θάλαμο απαερίων με πλαστικό κάλυμμα για λόγους ασφαλείας και για να μην υπάρχουν παρεμβολές από δευτερεύουσες πηγές φωτεινής ακτινοβολίας. Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να γίνεται αξιοποίηση της διαχεόμενης ακτινοβολίας. Η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την λάμπα στο διάλυμα προσδιορίστηκε ακτινομετρικά στα 4,03 x 10<sup>-6</sup> einstein sec<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση με διεργασία φωτο-Φέντον

Τα πειράματα της ετερογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον διεξήχθησαν στο ίδιο εργαστηριακό σύστημα που αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο (3.3.1). Σε ένα τυπικό πείραμα, εισαγόταν η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 στο υδατικό διάλυμα και έπειτα από λίγη ώρα γινόταν η ενεργοποίηση της λάμπας (Kolorlux, 125 W). Το μίγμα ήταν σε συνεχή ανάδευση, ενώ γινόταν συνεχής εισαγωγή αέρα. Η στιγμή που γινόταν η εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου λαμβανόταν ως ο χρόνος μηδέν για την αντίδραση. Το αρχικό pH του μίγματος ήταν περίπου 3,8 και μιας και δεν ρυθμιζόταν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λάμβανε τιμές από 4 έως 4,5 στο τέλος των πειραμάτων. Σε περιοδικά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων τα οποία αναλύονταν ως προς διάφορες ιδιότητες.

# 3.3.3. Ομογενής φωτοκατάλυση μίγματος φυτοφαρμάκων με διεργασία φωτο-Φέντον σε ηλιακή μονάδα ημι-βιομηχανικής κλίμακας

Τα πειράματα της ομογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον διεξήχθησαν υπό την επίδραση ηλιακού φωτός σε πιλοτική μονάδα ειδικά κατασκευασμένη για εφαρμογές φωτο-Φέντον που είναι εγκατεστημένη στην Plataforma Solar στην Αλμερία. Το σχηματικό διάγραμμα της πιλοτικής μονάδας φαίνεται στην εικόνα 3-2<sup>70</sup>.



Εικόνα 3-2. Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας ηλιακού πιλοτικού αντιδραστήρα

Τα επιμέρους συστήματα που αποτελούν τον πιλοτικό αντιδραστήρα είναι τέσσερις παραβολικοί συλλέκτες (CPCs), μία δεξαμενή αποθήκευσης, μία αντλία ανακυκλοφορίας και σωληνώσεις σύνδεσης. Η μέτρηση της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) γινόταν μέσω ενός ραδιόμετρου UV (KIPP & ZONEN<sup>®</sup>, μοντέλο CUV 3) προσαρτημένου σε μία πλατφόρμα με κλίση 37° ως προς τον ορίζοντα (όμοια με την μονάδα CPC). Ο συνδυασμός των πειραματικών δεδομένων από πειράματα που διαρκούν αρκετές ημέρες και η σύγκρισή τους με άλλα πειράματα φωτοκατάλυσης είναι δυνατός με τη χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$
 (3.1)

όπου t<sub>n</sub> είναι ο πειραματικός χρόνος για κάθε δείγμα, UV είναι η μέση ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία που μετριέται κατά το χρονικό διάστημα  $\Delta$ t<sub>n</sub>, και t<sub>30W</sub> είναι ο «κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβολίας». Στην παρούσα περίπτωση, ο χρόνος αναφέρεται σε σταθερή ισχύ ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας 30 W m<sup>-2</sup> (η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην τυπική ισχύ που έχει η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία το μεσημέρι μίας ηλιόλουστης ημέρας),  $V_T$  είναι ο ολικός όγκος του αποβλήτου που εισάγεται στην πιλοτική μονάδα (75 L) και  $V_i$  είναι ο ολικός όγκος του αποβλήτου που ακτινοβολείται (44,6 L). Η διαφορά τους (30,4 L) αντιστοιχεί στον όγκο του αποβλήτου που, κατά την ανακυκλοφορία, βρίσκεται στις σωληνώσεις και στην δεξαμενή.

Όλα τα πειράματα φωτο-Φέντον διεξήχθησαν σε αρχικό DOC = 200 mg L<sup>-1</sup> (40 mg L<sup>-1</sup> DOC για κάθε εμπορικό φυτοφάρμακο) σε μήτρα απιονισμένου νερού, με ρυθμισμένο pH στο 2,7-2,9 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N) και σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου μεταξύ 100 και 500 mg L<sup>-1</sup>, καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα διατηρούταν σταθερή στους 35°C με τη βοήθεια συστήματος θερμοκρασιακού ελέγχου. Αρχικά, γινόταν απευθείας προσθήκη του μίγματος των φυτοφαρμάκων στη δεξαμενή της πιλοτικής μονάδας και ακολουθούσε συνεχής ανακυκλοφορία για 30 min περίπου στους 35°C ώστε να ομογενοποιηθεί το απόβλητο. Διατηρώντας την επιφάνεια των συλλεκτών καλυμμένη, ρυθμιζόταν το pH και γινόταν η προσθήκη του θειϊκού σιδήρου. Έπειτα εισαγόταν η κατάλληλη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου και απομακρύνονταν τα καλύμματα. Η στιγμή εκείνη λαμβανόταν ως η στιγμή έναρξης του πειράματος. Γίνονταν τακτικά μετρήσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου ώστε να προστίθεται, εάν χρειαζόταν, επιπλέον ποσότητα για να υπάρχει πάντα περίσσεια H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Τα πειράματα Φέντον διεξήχθησαν στο εργαστήριο σε φιάλες 3 L σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Το pH ρυθμίστηκε στο 2,8, η συγκέντρωση του σιδήρου στα 20 mg L<sup>-1</sup> και η αρχική συγκέτρωση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στα 300 mg L<sup>-1</sup>. Μελετήθηκαν και τα δύο είδη σιδήρου (Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>) σε δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις DOC: 50 και 100 mg L<sup>-1</sup> (10 και 20 mg L<sup>-1</sup> DOC για κάθε εμπορικό φυτοφάρμακο, αντιστοίχως).

## 3.3.4. Καταλυτική υγρή οξείδωση

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα καταλυτικής υγρής οξείδωσης είναι ένας αντιδραστήρα υψηλής πίεσης (Parr Instruments<sup>®</sup>, USA) κατασκευασμένος από κράμα C-276 και ικανός να λειτουργεί σε πιέσεις που φτάνουν τα 210 bar και θερμοκρασίες έως 350°C. Ένας μεταλλικός δακτύλιος με βίδες κρατάει το κάλυμμα του δοχείου προσαρμοσμένο στον αντιδραστήρα και επιτρέπει τη διεξαγωγή των πειραμάτων στις προαναφερόμενες συνθήκες. Διατίθενται επίσης συστήματα θέρμανσης, ψύξης και μηχανικής ανάδευσης καθώς και βαλβίδα εκτόνωσης. Μία ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου χρησιμοποιείται για να διατηρεί τη θερμοκρασία και την ταχύτητα ανάδευσης σταθερή και να παρακολουθείται η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Το σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα υγρής οξείδωσης με τα επιμέρους συστήματα που τον αποτελούν και η φωτογραφία της πειραματικής διάταξης όπου διεξήχθησαν τα πειράματα φαίνονται στην εικόνα 3-3.

Αρχικά, 0,35 L πρότυπου υδατικού διαλύματος βενζοϊκού οξέος εισάγονταν στον αντιδραστήρα (σημείο 4, Εικ. 3-3(α)), απουσία ή παρουσία κατάλληλης ποσότητας ομογενούς καταλύτη, και ακολουθούσε θέρμανση του συστήματος, κάτω από συνεχή ροή αέριου αζώτου, μέχρι την προκαθορισμένη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (150-180°C). Η παροχή αζώτου στο διάλυμα εξυπηρετούσε ώστε(α) να απομακρυνθεί οποιαδήποτε εναπομένουσα ποσότητα

<u>45</u>



(α)



#### (β)

Εικόνα 3-3. (a) Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων του αντιδραστήρα υγρής οξείδωσης<sup>40</sup>: 1) Δειγματοληψία, 2) Βαλβίδα εκτόνωσης αερίου, 3) Αναδευτήρας, 4) Μανδύας θέρμανσης και (β) φωτογραφία της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε.

οξυγόνου κι έτσι να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα οξείδωσης του οργανικού ρύπου κατά το στάδιο της προθέρμανσης, και (β) να αυξηθεί η πίεση του συστήματος στην προκαθορισμένη τιμή για την διεξαγωγή του πειράματος (10-30 bar) πριν την εισροή του οξυγόνου. Τη στιγμή που η θερμοκρασία και πίεση<sup>†</sup> λάμβαναν την κατάλληλη τιμή, σταματούσε η παροχή αζώτου και άρχιζε η εισροή οξυγόνου στο σύστημα (χρόνος 0 της αντίδρασης). Η μερική πίεση του οξυγόνου και η

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Η ολική πίεση στον αντιδραστήρα είναι το άθροισμα της πίεσης ατμών που παράγονται σε αυξημένη θερμοκρασία και της πίεσης του οξυγόνου που διοχετεύεται.

θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ η συνεχής μηχανική ανάδευση του διαλύματος στις 800 rpm (σημείο 3, Εικ. 3-3(α)), διασφάλιζε καλή μεταφορά μάζας του O<sub>2</sub> από την αέρια φάση στην υγρή. Για λόγους ασφάλειας, το σύστημα διέθετε δίσκο εκτόνωσης της πίεσης που θα έσπαγε σε περίπτωση που η πίεση ξεπερνούσε την ανώτερη τιμή κατασκευής. Στην περίπτωση που τα πειράματα εξελίσσονταν απουσία καταλύτη δεν γινόταν ρύθμιση του φυσικού pH του διαλύματος (3,8). Ωστόσο, παρουσία καταλύτη, προκειμένου να διευκολυνθεί η διαλυματοποίησή του στο διάλυμα, γινόταν ρύθμιση του αρχικού pH στην τιμή 3 με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιού θειϊκού οξέος. Σε περιοδικά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων 5 ml, μέσω ενός σωληνίσκου δειγματοληψίας (σημείο 1, Εικ. 3-3(α)), και ακολουθούσε ανάλυση με HPLC. Στο τέλος του πειράματος γινόταν εκτόνωση (σημείο 2, Εικ. 3-3(α)), και ψύξη του αντιδραστήρα.

### 3.3.5. Ηλεκτροχημική οξείδωση

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα μονού θαλάμου ηλεκτρολυτικό κελί διερχόμενης ροής DiaCells<sup>®</sup> (τύπου 100) που κατασκευάστηκε από την Adamant Technologies<sup>®</sup> (Ελβετία). Για άνοδο και κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν δύο κυκλικά ηλεκτρόδια από υλικό BDD επιστρωμένο σε μήτρα πυριτίου. Η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου ήταν 70 cm<sup>2</sup> και η μεταξύ τους επιφάνεια 0,01 m. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου με ανακυκλοφορία και κάτω από συνεχή θερμοκρασιακό έλεγχο. Το διάγραμμα ροής και η φωτογραφία της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται στην εικόνα 3-4. Η ψύξη του συστήματος γινόταν μέσα από ένα περιελισσόμενο σύρμα από ανοξείδωτο χάλυβα ελικοειδούς σχήματος το οποίο βρισκόταν εμβαπτισμένο στο διάλυμα όγκου 10 L και ήταν μόνιμα συνδεδεμένο με σταθερή παροχή νερού βρύσης.

Σε γενικές γραμμές, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία αυξανόταν στα πρώτα 15 min της αντίδρασης μεταξύ 28 και 35°C, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος, και παρέμενε σταθερή μέχρι τη λήξη του πειράματος. Η



ανακυκλοφορία του διαλύματος διαμέσου του ηλεκτροχημικού κελιού γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας με σταθερή ροή 20 L min<sup>-1</sup>.

(β)

Εικόνα 3-4. (α) Σχηματικό διάγραμμα ροής του συστήματος ηλεκτροχημικής οξείδωσης και (β) φωτογραφία της πειραματικής διάταξης που χρησσιμοποιήθηκε.

Το δυναμικό του κελιού παρέμενε σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, υποδηλώνοντας την απουσία σημαντικών φαινομένων αδρανοποίησης του ηλεκτροδίου<sup>71</sup>. Η πόλωση άλλαζε αυτόματα κάθε 30 min, γεγονός που βοηθούσε στο να διατηρούνται οι επιφάνειες των δύο ηλεκτροδίων ελεύθερες από επικαθίσεις ενδιάμεσων προϊόντων πολυμερισμού.

Για το εύρος συγκεντρώσεων BA που μελετήθηκε (< 185 mg L<sup>-1</sup>), το υδατικό διάλυμα δεν παρουσίαζε καθόλου αγωγιμότητα κι έτσι κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη κάποιου ηλεκτρολυτικού μέσου. Μελετήθηκε η επίδραση (α) διαφορετικών αλάτων ως ηλεκτρολύτη, π.χ. χλωριούχου νατρίου (NaCl), θειϊκού νατρίου (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και νιτρικού νατρίου (NaNO<sub>3</sub>) και (β) του αρχικού pH του διαλύματος (10 ή 3,8, όπου το δεύτερο αντιστοιχεί στο φυσικό pH του διαλύματος). Το αρχικό pH προσαρμόστηκε στην επιθυμητή τιμή με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaOH ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η χρήση μεγάλων συγκεντρώσεων αλατιού αυξάνει το οικονομικό κόστος και, μιας και ακόμη και αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση στην τιμή του δυναμικού του ηλεκτρολυτικού κελιού<sup>72</sup>, η συγκέντρωση του άλατος διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα, δηλαδή 0,05 M, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά.

#### 3.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Η επιστημονική έρευνα είναι μια διαδικασία καθοδηγούμενης μάθησης, η οποία εξελίσσεται μέσα από την διεξαγωγή πειραμάτων που έχουν ως στόχο την καλύτερη κατανόηση μίας διεργασίας ή ενός συστήματος. Ο σκοπός του πειραματικού σχεδιασμού είναι να βελτιστοποιήσει την πειραματική διαδικασία ώστε να προκύψουν όσο γίνεται περισσότερες πληροφορίες από κατά το δυνατόν λιγότερα πειράματα, δίχως να αγνοείται η εφαρμογή σωστής στατιστικής πρακτικής.

Σε έναν πειραματικό σχεδιασμό δύναται να διερευνηθεί η επίδραση πολλών παραμέτρων ή μεταβλητών, ταυτόχρονα, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που διερευνάται η μεγιστοποίηση της απόκρισης ενός συστήματος μέσω μεταβολής στις παραμέτρους εισόδου της διεργασίας<sup>73</sup>. Η κλασική μέθοδος βελτιστοποίησης ενός συστήματος υπαγορεύει την μεταβολή μίας παραμέτρου κάθε φορά, διατηρώντας τις υπόλοιπες σταθερές. Επίσης, η απόκριση του συστήματος μπορεί να είναι και αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφορετικών μεταβλητών<sup>74</sup>, κάτι που η κλασική μεθοδολογία δε λαμβάνει υπόψη της. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μεθοδολογία απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων, ειδικά σε περιπτώσεις που μελετώνται πολλές μεταβλητές. Η στατιστική προσέγγιση στην εφαρμογή του πειραματικού σχεδιασμού πλεονεκτεί σε μεγάλο βαθμό έναντι της συμβατικής, επειδή μέσα από τη διεξαγωγή ενός μικρού, σχετικά, αριθμού πειραμάτων, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις σημαντικότητα της επίδρασης αλλά και της αλληλεπίδρασης των μελετούμενων παραμέτρων.

Ως αλληλεπίδραση  $X_1X_2$  ορίζεται η επίδραση που ενδέχεται να έχει μία μεταβλητή (πχ.  $X_1$ ) στην επίδραση μίας άλλης (π.χ.  $X_2$ ), σε ό,τι αφορά στη μελετούμενη απόκριση Υ. Δηλαδή, η απόκριση συναρτήσει της  $X_1$ , εξαρτάται από την τιμή που θα πάρει η  $X_2$ . Ως απόκριση του συστήματος μπορεί να θεωρηθεί το αποτέλεσμα μίας διεργασίας, όπως η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, ο βαθμός μετατροπής μέσα σε ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα ή ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διεργασία.

Ο πειραματικός σχεδιασμός χρησιμοποιεί τα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να λάβει τις περισσότερες πληροφορίες. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να ξεχωρίσουν οι σημαντικές από τις μη σημαντικές μεταβλητές και να γίνει η βελτιστοποίηση της διεργασίας μέσω της δημιουργίας μαθηματικών μοντέλων που συνδέουν την απόκριση με τις μεταβλητές.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι πειραματικού σχεδιασμού που μπορούν να εφαρμοστούν για να καλύψουν επαρκώς την πειραματική περιοχή που μελετάται. Οι πιο διαδεδομένοι περιλαμβάνουν τον σύνθετο κεντρικό σχεδιασμό (*Central Composite Design*, CCD) που συνίσταται από έναν πλήρη πειραματικό σχεδιασμό, όπου οι μεταβλητές μεταβάλλονται σε δύο επίπεδα, έναν ακτινωτό σχεδιασμό (*Axial or Star Design*) και το κεντρικό σημείο του σχεδιασμού (Εικ. 3-5).

Ο συνδυασμός του πειραματικού σχεδιασμού με τη διατύπωση ενός μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει ποσοτικά την απόκριση στην πειραματική περιοχή μελέτης ενός συστήματος με ανεξάρτητες μεταβλητές X, ονομάζεται Μεθοδολογία Επιφανειακής Απόκρισης (*Response Surface Methodology*, RSM), επειδή η απόκριση του συστήματος περιγράφεται από μία συνεχόμενη επιφάνεια σε χώρο με διαστάσεις ίσες με τον αριθμό των μεταβλητών (Εικ. 3-5).



Εικόνα 3-5. Σύνθετος κεντρικός πειραματικός σχεδιασμός (CCD) με τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές  $X_1, X_2, X_3$ 

Πρόκειται σε γενικές γραμμές για μια συλλογή από μαθηματικές και στατιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για παραγωγή μαθηματικών μοντέλων και ανάλυση προβλημάτων, στα οποία η υπό μελέτη απόκριση Υ (εξαρτημένη μεταβλητή) εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους Χ (ανεξάρτητες μεταβλητές), και σκοπός της είναι η βελτιστοποίηση της απόκρισης. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας το στατιστικό πακέτο MINITAB<sup>®</sup> (Minitab Inc.)

# 3.4.1. Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην καταλυτική υγρή οξείδωση

Ο πλήρης πειραματικός σχεδιασμός που εφαρμόστηκε στην καταλυτική υγρή οξείδωση περιλαμβάνει τη διεξαγωγή 2<sup>4</sup> = 16 διαφορετικών πειραμάτων όπου η κάθε μία από τις τέσσερις ανεξάρτητες μεταβλητές μεταβάλλεται σε δύο επίπεδα. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πιν. 3-2. Κάθε μία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές έλαβε δύο διαφορετικές τιμές, μία χαμηλή (με αρνητικό πρόσημο) και μία υψηλή (θετικό πρόσημο). Η θερμοκρασία (T) και η μερική πίεση του οξυγόνο (Po<sub>2</sub>) επιλέχθηκαν διότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο κόστος λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου αλλά και στον χρόνο υστέρησης που προηγείται της οξείδωσης του ρύπου, όπως άλλωστε προέκυψε από προκαταρκτικά

Η μεθοδολογία του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της μέσης επίδρασης, των κύριων επιδράσεων (δηλαδή της επίδρασης που έχει κάθε μία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές στην απόκριση Υ) και των αλληλεπιδράσεων δεύτερης και υψηλότερης τάξης. Η μέση επίδραση είναι η μέση τιμή για κάθε απόκριση, ενώ οι κύριες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις αποτελούν τη διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών:  $\overline{Y_+} - \overline{Y_-}$ όπου  $\overline{Y_+}$  και  $\overline{Y_-}$  είναι οι μέσες αποκρίσεις στο υψηλό και χαμηλό επίπεδο, αντιστοίχως, των ανεξάρτητων μεταβλητών ή των αλληλεπιδράσεών τους.

Οι κωδικοποιημένες μεταβλητές x<sub>i</sub> εκφράζονται ως συνάρτηση των πραγματικών τους τιμών σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$X_{i} = \frac{Z_{i} - \frac{Z_{high} + Z_{low}}{2}}{\frac{Z_{high} - Z_{low}}{2}}$$
(3.2)

όπου Z<sub>i</sub> είναι οι πραγματικές (μη κωδικοποιημένες) τιμές της μεταβλητής x<sub>i</sub> (Πιν.3-2).

#### Πίνακας 3-2

Συγκέντρωση καταλύτη, [cat.] (mg  $L^{-1}$ )

|  | 1 1     | <i>n</i> 1                                    |     |
|--|---------|---|-----|
| Μεταβλητή                                    | Σύμβολο | Πραγματικές τιμές κωδικοποιημένων<br>επιπέδων |     |
|  |         | -1  | +1  |
| Θερμοκρασία, Τ ( <sup>0</sup> C)             | $x_1$   | 150   | 180 |
| Μερική πίεση οξυγόνου, Po <sub>2</sub> (bar) | $x_2$   | 10  | 30  |
| Αρχική συγκέντρωση BA, $C_0$ (mg $L^{-1}$ )  | $x_3$   | 50  | 150 |

Ανεξάρτητες μεταβλητές του 2<sup>4</sup> παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η σημαντικότητα των επιδράσεων των ανεξάρτητων μεταβλητών, πρέπει να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα.

 $x_4$ 

50

150

Συνήθως οι αλληλεπιδράσεις  $3^{\eta\varsigma}$  και υψηλότερης τάξης δεν έχουν σημαντική επίδραση στην εξαρτημένη μεταβλητή, οπότε για το λόγο αυτό δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση διαφοροποιήσεων που προκύπτουν από πειραματικό λάθος<sup>75</sup>. Η διακύμανση (απόκλιση) της κάθε επίδρασης δίνεται από τη ακόλουθη σχέση:

$$\Delta i \alpha \kappa \dot{\upsilon} \mu \alpha \nu \sigma \eta \tau \omega \nu \varepsilon \pi i \delta \rho \dot{\alpha} \sigma \varepsilon \omega \nu = \frac{\sum (\varepsilon \pi i \delta \rho \dot{\alpha} \sigma \varepsilon i \zeta 3^{\eta \varsigma} \kappa \alpha i \mu \varepsilon \gamma \alpha \lambda \dot{\upsilon} \tau \varepsilon \rho \eta \varsigma \tau \dot{\alpha} \xi \eta \varsigma)^2}{A \rho i \theta \mu \dot{\omega} \varsigma \varepsilon \pi i \delta \rho \dot{\alpha} \sigma \varepsilon \omega \nu 3^{\eta \varsigma} \kappa \alpha i \mu \varepsilon \gamma \alpha \lambda \dot{\upsilon} \tau \varepsilon \rho \eta \varsigma \tau \dot{\alpha} \xi \eta \varsigma}$$
(3.3)

Το τυπικό-πειραματικό σφάλμα είναι η τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης (διαιρούμενο δια 2 για την μέση επίδραση) και υπολογίστηκε ίσο με 11,15. Εάν μία επίδραση πλησιάζει ή είναι μικρότερη από το τυπικό σφάλμα, μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντη (δηλαδή δεν θεωρείται διαφορετική από το μηδέν). Ωστόσο, η συνεισφορά μιας μεταβλητής, της οποίας η επίδραση είναι διαφορετική από το μηδέν, δεν είναι απαραίτητα μεγάλη ή αλλιώς σημαντική.

Ένας τρόπος να αναγνωριστούν οι πιο σημαντικές επιδράσεις είναι να κατασκευαστεί το γράφημα κανονικής πιθανότητας<sup>75</sup> ή το γράφημα Pareto. Όλες οι μικρές επιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν ως «θόρυβος» και ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή το μηδέν. Στο γράφημα οι επιδράσεις αυτές σχηματίζουν ευθεία γραμμή, ενώ κάθε επίδραση που εντοπίζεται σε απόσταση από την γραμμή, μπορεί να θεωρηθεί σημαντική. Οι απόλυτες τιμές των επιδράσεων, καθώς και η γραμμή αναφοράς που αντιστοιχεί στο όριο του πειραματικού λάθους, παρατίθενται σε ένα γράφημα με ράβδους (Pareto). Στην περίπτωση που δεν υπάρχουν επαναληπτικές μετρήσεις, είτε στο κέντρο είτε στα άκρα του σχεδιασμού, ώστε να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα, το στατιστικό πρόγραμμα αναγνωρίζει τις σημαντικές επιδράσεις χρησιμοποιώντας το ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth<sup>76, 77</sup> (Pseudo Standard Error, PSE). Πρόκειται για μία προσέγγιση του τυπικού σφάλματος των επιδράσεων που βασίζεται στη γενική ιδέα των σποραδικών επιδράσεων και την υπόθεση ότι η διακύμανση στις μικρότερες επιδράσεις οφείλεται στο πειραματικό (τυπικό) σφάλμα. Για τον προσδιορισμό του ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικά υπολογίζεται ο μέσος όρος των απόλυτων τιμών των επιδράσεων τρίτης και μεγαλύτερης τάξης και από τον πολλαπλασιασμό του με 1,5 προκύπτει ο όρος S0. Κάθε επίδραση που υπερβαίνει την τιμή που προκύπτει πολλαπλασιάζοντας τον όρο S<sub>0</sub> με 2,5 απορρίπτεται και υπολογίζεται ο νέος μέσος όρος των επιδράσεων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να μην υπάρχουν επιδράσεις μικρότερες από την τιμή 2,5\*S<sub>0</sub> οπότε ο τελευταίος S<sub>0</sub> αντιστοιχεί στο ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth (PSE) με τιμή 16,68. Η γραμμή αναφοράς στο γράφημα Pareto αντιστοιχεί στο όριο του σφάλματος (ME, Margin of *Error*), το οποίο προκύπτει από τον τύπο:  $ME = t_{(1-\alpha/2, \alpha \rho i \theta \mu \delta \varsigma \epsilon \pi i \delta \rho \delta \sigma \epsilon \omega v/3)}*PSE$ , όπου

t<sub>(1-α/2, αριθμός επιδράσεων/3)</sub> λαμβάνεται από πίνακες της κατανομής *t* Student. Η παρούσα στατιστική μελέτη έγινε για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, οπότε το επίπεδο εμπιστοσύνης α λαμβάνεται ίσο με 0,05.

## 3.4.2. Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην ηλεκτροχημική οξείδωση

Η βελτιστοποίηση των μεταβλητών επεξεργασίας κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του ΒΑ προσεγγίστηκε με εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού και μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM).

Ο σύνθετος κεντρικός σχεδιασμός (CCD) που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από έναν πλήρη  $2^3$  πειραματικό σχεδιασμό, ενισχυμένο με τρεις επαναλήψεις στο κέντρο του και έξι ακτινωτά (αξονικά) σημεία (Εικ. 3-5). Τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές μετατράπηκαν σε αδιάστατες ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ), με τις κωδικοποιημένες τιμές να μεταβάλλονται σε πέντε επίπεδα. Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη είναι η εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος ( $x_1$ ), η αρχική συγκέντρωση του BA ( $x_2$ ) και ο χρόνος επεξεργασίας ( $x_3$ ). Η επιλογή των συγκεκριμένων μεταβλητών και των επιπέδων τους (Πιν. 3-3) προέκυψε από προηγούμενη εργασία<sup>78</sup> και από τη διεξαγωγή προκαταρκτικών πειραμάτων.

Τα πειράματα στο κεντρικό σημείο είναι χρήσιμα για την ενίσχυση του σχεδιασμού, καθώς αυξάνουν τον αριθμό των επιπέδων που κυμαίνεται η κάθε μεταβλητή, ενώ παράλληλα παρέχουν επιπλέον βαθμούς ελευθερίας οι οποίοι απαιτούνται για την δοκιμή του τυπικού σφάλματος<sup>79</sup>. Επιπλέον, δίνουν τη δυνατότητα ελέγχου καμπυλότητας στο σύστημα (δηλαδή εάν η επιφάνεια της απόκρισης παρουσιάζει γραμμικότητα ή όχι σε σχέση με τις μεταβλητές). Τα ακτινωτά σημεία επιλέχθηκαν σε μία απόσταση  $a=(F)^{1/4} = \pm 1,68$  από το κέντρο του σχεδιασμού, ώστε να εξασφαλίζεται η περιστροφή της πειραματικής περιοχής ενδιαφέροντος. Η τιμή a ορίζεται ως η απόσταση ανάμεσα στο κέντρο του σχεδιασμού και των αξονικών σημείων, όπου το *F* ισούται με τον αριθμό των πειραματικών δοκιμών (2<sup>3</sup> = 8).
#### Πίνακας 3-3

| Ανεξάρτητες μεταβλητές του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού, τα κωδικοποιημένα του |
|---|
| επίπεδα και οι πραγματικές τιμές που αντιστοιχούν σε αυτά.                      |

| Μεταβλητή                                   | Σύμβολο               | Πραγματικές τιμές σε κωδικοποιημένα επίπεδα |     |     |     |       |
|---|-----------------------|---|-----|-----|-----|-------|
| Metaphilti                                  |                       | -a  | -1  | 0   | +1  | +a    |
| Ένταση ρεύματος, Ι (Α)                      | $x_1$                 | 11,3  | 14  | 18  | 22  | 24,7  |
| Αρχική συγκέντρωση BA, $C_0$ (mg $L^{-1}$ ) | $x_2$                 | 16  | 50  | 100 | 150 | 185   |
| Χρόνος επεξεργασίας, t (min)                | <i>x</i> <sub>3</sub> | 99,5  | 120 | 150 | 180 | 200,5 |

Οι κωδικοποιημένες μεταβλητές x<sub>i</sub> εκφράζονται ως συνάρτηση των πραγματικών τους σύμφωνα με την Εξ. (3.2) που δίνεται παραπάνω.

Το πρώτο βήμα στην μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) είναι ο προσδιορισμός μίας μαθηματικής εξίσωσης που περιγράφει τη σχέση ανάμεσα στην απόκριση Υ και μίας ομάδας ανεξάρτητων μεταβλητών *x*. Η μαθηματική έκφραση της απόκρισης μπορεί να είναι ένα μοντέλο 1<sup>ης</sup> ή 2<sup>ης</sup> τάξης που κάνει καλή προσαρμογή στην περιοχή των ανεξάρτητων μεταβλητών.<sup>79, 80</sup>

Η απόκριση ορίστηκε ως: Y<sub>1</sub> = η μάζα BA που απομακρύνεται ανά λίτρο και Y<sub>2</sub> = η μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο. Κάθε μία απόκριση εξετάστηκε σε συνάρτηση της έντασης του ρεύματος (x<sub>1</sub>), της αρχικής συγκέντρωσης BA (x<sub>2</sub>) και του χρόνου επεξεργασίας (x<sub>3</sub>) και εκφράστηκε ως το άθροισμα μίας σταθεράς (β<sub>0</sub>), τριών κύριων επιδράσεων 1<sup>ης</sup> τάξης (β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub>), τριών αλληλεπιδράσεων 2<sup>ης</sup> τάξης (β<sub>12</sub>, β<sub>13</sub>, β<sub>23</sub>) και τριών επιδράσεων 2<sup>ου</sup> βαθμού (β<sub>11</sub>, β<sub>22</sub>, β<sub>33</sub>) σύμφωνα με την Εξ. (3.4). Πιθανή επίδραση από 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> τάξης αλληλεπιδράσεις θεωρήθηκε αμελητέα. Εφαρμόστηκε ανάλυση παλινδρόμησης για την κατασκευή ενός ικανοποιητικού μοντέλου για την εκάστοτε απόκριση, ενώ ο στατιστικός έλεγχος των μοντέλων έγινε με ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για διάστημα εμπιστοσύνης 95% (επίπεδο βεβαιότητας α=0,05).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$$
(3.4)

#### 3.5. ΛΟΙΠΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

#### 3.5.1. Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας

Προκειμένου να γίνει η σύγκριση διαφορετικών ΠΟΜΑ ως προς την απόδοση της καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, υπολογίστηκε η ειδική κατανάλωση ενέργειας ως εξής<sup>81</sup>:

$$EKE = [P t / (V (C_0 - C))]$$
(3.5)

όπου V είναι ο όγκος του υπό επεξεργασία διαλύματος (L), t είναι ο χρόνος επεξεργασίας (hr), P είναι η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος (kW) και  $C_0$  και C είναι η αρχική συγκέντρωση και η εναπομένουσα συγκέντρωση του ρύπου μετά από χρόνο t (g L<sup>-1</sup>), αντιστοίχως. Η Εξ.(3.5) υπολογίζει την ενέργεια που καταναλώνεται ανά απομακρυνόμενη μάζα του οργανικού ρύπου (g).

#### 3.5.2. Μέσος Βαθμός Οξείδωσης και Απόδοση Μερικής Οξείδωσης

Από την αναλογία COD προς DOC είναι δυνατό να υπολογιστεί η τιμή του μέσου βαθμού οξείδωσης (Average Oxidation State, AOS) του οργανικού άνθρακα στο διάλυμα, ως εξής:

$$AOS = 4 \left( DOC - COD \right) / DOC \tag{3.6}$$

όπου DOC και COD δίνονται σε μοριακές συγκεντρώσεις (M).

Ο μέσος βαθμός οξείδωσης αποτελεί μία πολύτιμη παράμετρο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός οξείδωσης σε ένα πολύπλοκο διάλυμα, που αποτελείται από το αρχικό συστατικό και τα παραπροϊόντα οξείδωσής του. Βασίζεται στο γεγονός ότι ο AOS του άνθρακα δύναται να λάβει τιμές από –4 (η πιο ανηγμένη μορφή άνθρακα, ως CH<sub>4</sub>) έως +4 (η πιο οξειδωμένη μορφή άνθρακα, ως CO<sub>2</sub>). Ο AOS αποτελεί πολύτιμη παράμετρο η οποία μπορεί να εκτιμήσει την οξείδωση που έχει λάβει χώρα σε ένα πολύπλοκο διάλυμα που συνίσταται από τις αρχικές ενώσεις και τα αντίστοιχα παράγωγα από την οξείδωσή τους. Επίσης, μπορεί να δώσει έμμεσες πληροφορίες σχετικά με την βιοαποδομησιμότητα του διαλύματος, μιας και εντοπίζει μεταβολές στη σύσταση του αποβλήτου οι οποίες ενδεχομένως προκαλούν αλλαγές στην βιοαποδομησιμότητα/τοξικότητα του διαλύματος<sup>82</sup>

Εντούτοις, η χρήση του AOS δεν δίνει πληροφορίες που αφορούν στον βαθμό μερικής ή και ολικής οξείδωσης που έχει συμβεί από την έναρξη της αντίδρασης, αλλά απλώς προσδιορίζει τον βαθμό οξείδωσης σε μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή, δίχως να ακολουθεί την εξέλιξη των αντιδράσεων μερικής οξείδωσης<sup>83</sup>. Η μείωση του COD που οφείλεται στη μερική οξείδωση (COD<sub>partial</sub>) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση<sup>84</sup>:

$$COD_{partial} = COD_0 (DOC / DOC_0) - COD$$
(3.7)

Οι Mantzavinos et al.<sup>83</sup> εξέλιξαν την προαναφερόμενη σχέση (Εξ. (3.7)), έτσι ώστε να δίνει επιπρόσθετες πληροφορίες σε ό,τι αφορά στην αναλογία μεταξύ μερικής και ολικής οξείδωσης που έχει λάβει χώρα, ώστε η χημική διεργασία να μπορεί να αξιολογηθεί όχι μόνο ως προς τη μεγιστοποίηση του βαθμού μερικής οξείδωσης, αλλά ταυτόχρονα και ως προς την ελαχιστοποίηση του βαθμού ολικής οξείδωσης. Ο δείκτης ε αντιπροσωπεύει την απόδοση ως προς την απομάκρυνση του COD μέσω μερικής οξείδωσης και ορίζεται ως ο λόγος της μείωσης του COD λόγω μερικής οξείδωσης (COD<sub>partial</sub>) προς την ολική μείωση του COD<sup>83</sup>:

$$\varepsilon = \text{COD}_{\text{partial}} / (\text{COD}_0 - \text{COD})$$
(3.8)

όπου ο δείκτης ε κυμαίνεται από 0 (λαμβάνει χώρα μόνο πλήρης οξείδωση) έως 1 (λαμβάνει χώρα μόνο μερική οξείδωση).

#### 3.5.3. Στιγμιαία Απόδοση Ρεύματος

Τα δεδομένα που λαμβάνονται από μετρήσεις COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της στιγμιαίας απόδοσης του ρεύματος (*Instantaneous Current Efficiency*, ICE), σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση<sup>45, 85</sup>:

ICE (%) =100 [((COD<sub>t</sub> - COD<sub>t+
$$\Delta t$$</sub>) F V<sub>s</sub>)/8 I  $\Delta t$ ] (3.9)

όπου COD<sub>t</sub> and COD<sub>t+Δt</sub> είναι οι τιμές COD (σε g O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) τις χρονικές στιγμές t και t+Δt (σε sec), αντιστοίχως, Ι η ένταση του ρεύματος (A), F η σταθερά Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), V ο όγκος του ηλεκτρολύτη (L) και 8 που αντιστοιχεί σε έναν διαστατικό παράγοντα για συνέπεια μονάδων (32 g O<sub>2</sub> mol<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>/4 mole e<sup>-1</sup> Mole<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>).

## Αποτελέσματα & Συζήτηση

# Μέρος Α' Φωτοχημικές ΠΟΜΑ

## 4. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΗΣ ΚΟΝΕΩΣ

Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία του βενζοϊκού οξέος (BA) παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO2) έχει μελετηθεί από λίγους ερευνητές τα τελευταία χρόνια. Οι Vione et al.<sup>86</sup> απέδειξαν την ανωτερότητα ενός εμπορικού λευκού πιγμέντου που περιέχει ΤiO2 στην αποδόμηση της φαινόλης και δευτερευόντως του βενζοϊκού οξέος, έναντι του διαδεδομένου καταλύτη Degussa P-25 (TiO<sub>2</sub>). Επίσης, οι Mehrotra et al.<sup>87</sup> προσδιόρισαν τις κινητικές παραμέτρους της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του βενζοϊκού οξέος σε έναν εργαστηριακό αντιδραστήρα μονολιθικού τύπου με ακινητοποιημένο καταλύτη Degussa P-25 και παρατήρησαν ότι σε βέλτιστες συνθήκες ο ρυθμός διάσπασης του BA σε σύστημα αιωρήματος καταλύτη Degussa P- $25^{88}$  είναι αυξημένος κατά 40% σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό σε σύστημα ακινητοποιημένου καταλύτη. Μελέτες, που αφορούν στην επεξεργασία υδατικού διαλύματος βενζοϊκού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις, διεξήγθησαν σε αντιδραστήρα<sup>89</sup> καταλυτικό ηλιακό διαδογικών έναν πιλοτικό πλακών. επιστρωμένων με TiO2 καθώς και σε έναν αντίστοιχο εργαστηριακής κλίμακας που χρησιμοποιεί τεχνητό φως (UV)<sup>90</sup>, όπου διερευνήθηκε η επίδραση διάφορων πειραματικών συνθηκών (ρυθμός ροής, θερμοκρασία, ένταση φωτός, αρχική συγκέντρωση και προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου). Αντίστοιχα, οι Di Paola et al.<sup>91</sup> μελέτησαν την επίδραση της πρόσμιξης του  $TiO_2$  με διάφορα μέταλλα στην δράση του σε ότι αφορά στην αποδόμηση αρκετών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου και του βενζοϊκού οξέος. Ωστόσο, λίγα είναι γνωστά σχετικά με την επίδραση των πειραματικών συνθηκών στην διάσπαση του BA και κυρίως τον προσδιορισμό των ενδιάμεσων παραγόμενων ενώσεων, καθώς επίσης και την επίδραση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στην τοξικότητα.

Η πειραματική μελέτη που ακολουθεί διερευνά διάφορες παραμέτρους που ενδεχομένως επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης παρουσία TiO2 υδατικών διαλυμάτων του βενζοϊκού οξέος, όπως το είδος και η συγκέντρωση του καταλύτη, το αρχικό pH του διαλύματος και η αρχική συγκέντρωση του BA. Τα ενδιάμεσα προϊόντα ταυτοποιούνται και ποσοτικοποιούνται, ενώ προσδιορίζεται η οικοτοξικότητα του διαλύματος καθόλη τη διάρκεια και με το πέρας της επεξεργασίας. Επίσης, διερευνάται η συνεισφορά των ταυτοποιημένων ενδιάμεσων προϊόντων στην παρατηρούμενη τοξικότητα.

#### 4.1. Προκαταρκτικά Πειραματά Φωτολύσης και Προσροφήσης

Πριν την έναρξη των πειραμάτων φωτοκατάλυσης με διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) έγιναν προκαταρκτικά πειράματα προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα άμεσης φωτόλυσης του βενζοϊκού οξέος λόγω της επίδρασης της τεχνητής υπεριώδους ακτινοβολίας που θα εφαρμοστεί στα πειράματα. Το μόριο του βενζοϊκού οξέος επιδεικνύει, απουσία καταλύτη, μεγάλη φωτοσταθερότητα, όπως αναφέρουν και προηγούμενες μελέτες<sup>87, 92</sup>. Επίσης, η προσθήκη TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25) στο υδατικό διάλυμα BA, σε συνθήκες απουσίας φωτός, προκάλεσε μια μικρή μείωση της τάξης του 10% στη συγκέντρωση του BA που αποδίδεται στην προσρόφηση του οργανικού συστατικού πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

#### 4.2. Επιδράση Είδους Καταλύτη

Διερευνήθηκε η απόδοση τριών διαφορετικών ημιαγώγιμων κόνεων τύπου TiO<sub>2</sub> στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση 50 mg L<sup>-1</sup> βενζοϊκού οξέος σε υδατικό διάλυμα. Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι Degussa P-25, Hombikat και Tronox A-K-1 (Πιν. 3-1)

Στην εικόνα 4-1 φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης του BA με τον χρόνο σε αρχική συγκέντρωση καταλύτη 1 g L<sup>-1</sup>. Τα πρώτα 30 min φαίνεται η προσροφητική ικανότητα του κάθε καταλύτη, ενώ από τη στιγμή της ακτινοβόλησης και έπειτα παρατηρούμε ότι ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη εξαφάνιση του BA μειώνεται με σειρά Hombikat > Tronox A-K-1 > Degussa P-25. Ο παράγοντας 'κλειδί' της έντονης δραστικότητας του Degussa P-25 εντοπίζεται στη σύσταση της κρυσταλλικής του δομής από σωματίδια ανατάσης και ρουτιλίου (αναλογία 3:1, αντίστοιχα), η οποία έχει συνεργιστική δράση ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων.



Εικόνα 4-1. Ετερογενής φωτοκαταλυτική αποδόμηση 50 mg  $L^{-1}$  βενζοϊκού οξέος συναρτήσει του χρόνου. Πειραματικές συνθήκες: 1 g  $L^{-1}$  TiO<sub>2</sub>, [BA]<sub>0</sub> : 50 mg  $L^{-1}$ , φυσικό pH = 3,8

Παρατηρούνται, επίσης, διαφορές στην προσροφητική ικανότητα των κόνεων. Ο Hombikat προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα BA (περίπου 20% της αρχικής ποσότητας) σε σχέση με τους δύο άλλους ημιαγωγούς που κυμαίνονται περίπου στο ίδιο επίπεδο. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί από την μεγάλη ειδική επιφάνεια που χαρακτηρίζει τον Hombikat (Πιν. 3-1).

Η γρηγορότερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του βενζοϊκού οξέος, η οποία επιτυγχάνεται με την χρήση του Degussa P-25, οδήγησε στην χρησιμοποίηση του συγκεκριμένου ημιαγωγού για τα πειράματα φωτοκατάλυσης που ακολουθούν.

#### 4.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Degussa P-25 που κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 1 g L<sup>-1</sup> χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του BA και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4-2. Με γνώμονα την πλήρη απομάκρυνση του αρχικού οργανικού ρύπου, φαίνεται ότι η αποδόμηση του BA αυξάνει συνεχώς με αυξανόμενη συγκέντρωση TiO<sub>2</sub> έως την τιμή των 0,6 g L<sup>-1</sup>,

οπότε η πλήρης απομάκρυνση του ρύπου επιτυγχάνεται μέσα σε 45 min αντίδρασης. Ο Degussa P-25 αποτελεί έναν ιδιαίτερα φωτοαντιδραστικό καταλύτη, του οποίου η δράση αποδίδεται γαμηλό ρυθμό επανασύνδεσης στον του ζεύγους ηλεκτρόνιο/οπή<sup>93-95</sup>. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του καταλύτη δεν παρατηρείται βελτίωση της διεργασίας. Καθώς η ποσότητα των σωματιδίων του TiO2 μέσα στο υδατικό διάλυμα αυξάνεται, περισσότερα φωτόνια προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενισχύοντας κατ' αυτό τον τρόπο την όλη διαδικασία. Η βέλτιστη συγκέντρωση της ημιαγώγιμης κόνεος εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του καταλύτη, τη γεωμετρία του αντιδραστήρα και τις πειραματικές συνθήκες<sup>96, 97</sup>. Το πλατό που δημιουργείται σε συγκεντρώσεις TiO2 άνω των 0,6 g  $L^{-1}$  (π.χ. στα 30 και 45 min της αντίδρασης) υποδεικνύει ότι υπάρχουν ήδη επαρκώς διαθέσιμα σωματίδια καταλύτη ώστε α) τα μόρια του BA να μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνειά τους και να οξειδωθούν και β) να παραγθούν αρκετές ρίζες υδροξυλίου και άλλα είδη που οξειδώνουν τον ρύπο στην υδατική φάση.



Εικόνα 4-2. Μετατροπή του βενζοϊκού οξέος κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε διάφορες συγκεντρώσεις του Degussa P-25: (♦) 0,2 g L<sup>-1</sup>, (■) 0,4 g L<sup>-1</sup>, (▲) 0,6 g L<sup>-1</sup>, (×) 0,8 g L<sup>-1</sup>, (●) 1 g L<sup>-1</sup>. Εσωτερικό γράφημα: εξάρτηση του αρχικού ρυθμού αντίδρασης r<sub>0</sub> από την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: pH αρχικού διαλύματος : 3,8 ,  $[BA]_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>.

Επιπλέον, η περίσσεια των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> δύναται να καταστείλει την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος, αφού το αιώρημα καθίσταται λιγότερο διαυγές,

<u>64</u>

αυξάνοντας την ανακλαστικότητα του φωτός<sup>98</sup>. Το φαινόμενο αυτό είναι εμφανές κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης· όπως προκύπτει από το εσωτερικό γράφημα της εικόνας 4-2, ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης (r<sub>0</sub>, προσδιορίζεται για τα πρώτα 15 min) παραμένει πρακτικά αμετάβλητος σε συγκεντρώσεις TiO<sub>2</sub> από 0,6 έως 0,8 g L<sup>-1</sup>, αλλά μειώνεται ελαφρώς σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (π.χ. 1 g L<sup>-1</sup>). Επομένως, όλα τα πειράματα που ακολούθησαν διεξήχθησαν σε συγκεντρώσεις καταλύτη 0,6 g L<sup>-1</sup>.

#### 4.4. Επιδράση Χημικής Δομής Οργανικού Ρυπού

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση που έχει η χημική δομή του ρύπου στην ετερογενή φωτοκατάλυση, παρουσία TiO<sub>2</sub>, διεξήχθησαν συμπληρωματικά πειράματα σε πρότυπο υδατικό διάλυμα κινναμικού οξέος (CA), που αποτελεί το πρόδρομο μόριο διαφορετικής οικογένειας φαινολικών ενώσεων, η οποία, ωστόσο, συγγενεύει με αυτήν του βενζοϊκού οξέος. Από την εικόνα 4-3 προκύπτει ότι το κινναμικό οξύ οξειδώνεται πλήρως μέσα σε 15 min από την έναρξη της αντίδρασης. Η ύπαρξη εξωκυκλικού διπλού δεσμού στη δομή του συγκεκριμένου μορίου (CA) το καθιστά ευάλωτο στην φωτοκαλυτική διάσπαση.



Εικόνα 4-3. Μετατροπή πρότυπου υδατικού διαλύματος κινναμικού οξέος με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία TiO<sub>2</sub>. Πειραματικές συνθήκες:  $[CA]_0$ = 50 mg L<sup>-1</sup>, 0,6 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, φυσικό pH 4.

#### 4.5. Επιδράση Αρχικού ρΗ

Στην εικόνα 4-4 παρουσιάζεται η επίδραση του αρχικού pH του ακτινοβολούμενου διαλύματος στην μετατροπή του βενζοϊκού οξέος. Το αρχικό pH πήρε τιμές που διακυμάνθηκαν από ισχυρά όξινες (π.χ. pH 2) σε φυσικές και ουδέτερες με pH 3,8 και 7,5 αντιστοίχως, έως αλκαλικές (π.χ. pH 10,6). Το TiO<sub>2</sub> επιδεικνύει αμφοτερικό χαρακτήρα, έτσι ώστε το φορτίο που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του είναι είτε θετικό είτε αρνητικό<sup>69</sup>. Το σημείο μηδενικής φόρτισης (pzc) για τον Degussa P-25 είναι σε pH  $\approx$  6, που σημαίνει ότι σε pH διαλύματος πάνω και κάτω από αυτή την τιμή, η επιφάνεια των σωματιδίων του TiO<sub>2</sub> φορτίζεται αρνητικά και θετικά, αντίστοιχα.



Εικόνα 4-4. Μετατροπή του βενζοϊκού οξέος κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε διαφορετικές τιμές αρχικού pH: (•) pH 7,5 , (×) pH 10,6 , ( $\blacktriangle$ ) φυσικό pH 3,8 , (**n**) pH 2. Εσωτερικό γράφημα: εξάρτηση του αρχικού ρυθμού αντίδρασης r<sub>0</sub> από το αρχικό pH του διαλύματος. Πειραματικές συνθήκες: Degussa P-25: 0,6 g L<sup>-1</sup>, [BA]<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ποσότητα του ΒΑ που προσροφείται απουσία φωτός και στις προαναφερθείσες τιμές του αρχικού pH του διαλύματος, έγιναν κάποια προκαταρκτικά πειράματα. Σχεδόν 15% της αρχικής ποσότητας του ΒΑ φαίνεται να προσροφείται στην επιφάνεια του καταλύτη σε pH 3,8 (φυσικό) και 2, ενώ η προσρόφηση σε αλκαλικές συνθήκες βρέθηκε να είναι αμελητέα. Το βενζοϊκό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ με  $pk_a$  4,21 και διαλελυμένο στο νερό βρίσκεται, μερικώς, στην ιοντική του κατάσταση. Αυτό σημαίνει ότι ανάμεσα στα μόρια του οργανικού ρύπου και τα θετικά φορτισμένα σωματίδια του  $TiO_2$  (pH < 6) αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη. Σε 4,21 < pH < 6, όπου το BA βρίσκεται κυρίως στην ιοντική του μορφή, παρατηρείται αρκετά μεγάλη προσρόφηση. Ακολούθως, σε pH < 4,21, όπου το BA βρίσκεται κυρίως στην πρωτονιομένη του μορφή, η ποσότητα του ρύπου που απομακρύνεται μέσω προσρόφησης αναμένεται να μειωθεί, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα σχετικά χαμηλά επίπεδα προσρόφησης που καταγράφηκαν σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Αντίθετα, σε pH > 6δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση μιας και, τόσο τα σωματίδια του TiO2, όσο και ο οργανικός ρύπος, είναι φορτισμένα αρνητικά. Αν και θα ήταν αναμενόμενο η φωτοκαταλυτική αποδόμηση να ενισχυόταν σε όξινες συνθήκες, ωστόσο, όπως φαίνεται στην εικόνα 4-4, η απομάκρυνση του ΒΑ μειώνεται καθώς το pH πέφτει. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έκδηλο κατά τα αρχικά στάδια της επεξεργασίας, όπως παρατηρείται από τη σχέση εξάρτησης του αρχικού ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από το αρχικό pH του διαλύματος (εσωτερικό γράφημα της εικόνας 4-4).

Εφόσον η προσρόφηση του BA στην επιφάνεια του καταλύτη δεν φαίνεται να είναι σημαντική σε ουδέτερες ή αλκαλικές συνθήκες, η αποδόμηση του ρύπου φαίνεται να οφείλεται σε σημαντικό βαθμό σε αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου στο υδατικό διάλυμα. Ο ευεργετικός ρόλος των υψηλών τιμών του pH στην αποδόμηση του BA δύναται να οφείλεται στην μεγάλη παραγωγή ανιόντων υδροξυλίου, τα οποία με τη σειρά τους προκαλούν παραγωγή ριζών υδροξυλίου σύμφωνα με την Εξ. (4.1)<sup>99, 100</sup>:

$$h_{vb}^{+} + OH^{-} \to HO^{\bullet}$$
(4.1)

Θα πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι καθώς η αντίδραση προχωρά το pH μειώνεται, πιθανώς εξαιτίας του σχηματισμού όξινων παραπροϊόντων (το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην έναρξη των πειραμάτων αλλά όχι κατά τη διάρκειά τους) και η μείωση αυτή είναι περισσότερο έντονη σε πειράματα που διεξήχθησαν κάτω από αλκαλικές ή ουδέτερες συνθήκες. Ως εκ τούτου, δεν πρέπει να προκαλεί εντύπωση το γεγονός ότι η απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος μετά από 45-60 min

67

φτάνει σχεδόν το 100%, για αρχικές τιμές pH 3,8 και 10,6, παρόλο που οι αντίστοιχοι αρχικοί ρυθμοί διαφέρουν κατά τρεις φορές.

Μια πιθανή εξήγηση για τους χαμηλούς αρχικούς ρυθμούς αντίδρασης που παρατηρούνται σε έντονα όξινες συνθήκες μπορεί να περιλαμβάνει τη μείωση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία ακολούθως προκαλεί πτώση στον αριθμό των προσροφημένων φωτονίων. Επιπλέον, η ηλεκτροστατική έλξη που αναπτύσσεται ανάμεσα στα θετικά φορτισμένα σωματίδια του καταλύτη και το BA θα μπορούσε να προκαλέσει τον σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων από οργανικά μόρια γύρω από τα σωματίδια, που δεν επιτρέπουν σε πολλά από τα μόρια αυτά να έρθουν σε άμεση επαφή με τον καταλύτη, καταλήγοντας, έτσι, σε χαμηλότερους ρυθμούς αποδόμησης.

#### 4.6. Επιδράση Αρχικής Σύγκεντρώσης Οργανικού Ρυπου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του βενζοϊκού οξέος μελετήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις, όπως 25, 50, 100 και 150 mg L<sup>-1</sup> σε σταθερή συγκέντρωση TiO<sub>2</sub> 0,6 g L<sup>-1</sup> και φυσικό pH 3,8. Η εικόνα 4-5 δείχνει τις μεταβολές της συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C_{eq}$ )<sup>†</sup> συναρτήσει του χρόνου και, όπως φαίνεται, η ποσοστιαία απομάκρυνση του ρύπου μειώνεται ελαφρώς καθώς αυξάνεται η αρχική του συγκέντρωση. Για παράδειγμα, πλήρης απομάκρυνση του BA επιτυγχάνεται μετά από 30, 45 και 90 min αντίδρασης για αρχική συγκέντρωση 25, 50 και 100 mg L<sup>-1</sup>, αντιστοίχως.

Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με τον σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων προσροφημένων οργανικών μορίων πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη, φαινόμενο το οποίο γίνεται πιο έντονο καθώς η συγκέντρωση αυξάνει. Τα προσροφημένα μόρια δεν μπορούν να έρθουν εύκολα σε άμεση επαφή με τις φωτοπαραγόμενες οπές (*h*<sub>vb</sub>) και ρίζες υδροξυλίου (HO·), με αποτέλεσμα η φωτοκαταλυτική μετατροπή του ρύπου να καταστέλλεται. Επιπλέον, καθώς η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται, η διαδρομή που πρέπει να διανύσουν τα φωτόνια που εισέρχονται στο διάλυμα μειώνεται, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Πρόκειται για τη συγκέντρωση του ρύπου μετά που έχει αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ των προσροφημένων στην επιφάνεια του καταλύτη και μη προσροφημένων μορίων βενζοϊκού οξέος.

προσρόφηση λιγότερων φωτονίων πάνω στα σωματίδια του TiO<sub>2</sub> και κατά συνέπεια χαμηλότερες μετατροπές του ρύπου<sup>101</sup>. Ωστόσο, θα έπρεπε να τονιστεί ότι, σε αντίθεση με την έννοια της ποσοστιαίας μετατροπής, η απόδοση της διεργασίας, με κριτήριο τη μάζα του βενζοϊκού οξέος που αποδομείται, ενισχύεται σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις BA. Έτσι, η ποσότητα του BA που απομακρύνεται μετά από 90 min αντίδρασης είναι 20, 42, 82 και 100 mg L<sup>-1</sup> για 25, 50, 100 και 150 mg L<sup>-1</sup> αρχικής συγκέντρωσης, αντιστοίχως.



Εικόνα 4-5. Διακύμανση της συγκέντρωσης του βενζοϊκού οξέος κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις: (■) 25 mg L<sup>-1</sup>, (▲) 50 mg L<sup>-1</sup>, (●) 100 mg L<sup>-1</sup>, (×) 150 mg L<sup>-1</sup>. Εσωτερικό γράφημα: γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης (4.2). Πειραματικές συνθήκες: Degussa P-25: 0,6 g L<sup>-1</sup>, αρχικό pH: 3,8.

Συνήθως η φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός οργανικού συστατικού ακολουθεί το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood, το οποίο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K} \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{k_r}$$
(4.2)

όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας του οργανικού ρύπου στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> και  $k_r$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Από την γραφική παράσταση της σχέσης του αντιστρόφου του αρχικού ρυθμού συναρτήσει του αντιστρόφου της συγκέντρωσης ισορροπίας (εσωτερικό γράφημα στην εικόνα 4-5) υπολογίζονται οι τιμές K (κλίση της σχηματιζόμενης ευθείας) και  $k_r$  (τεταγμένη επί τη αρχή των αξόνων) σε 0,037 L mg<sup>-1</sup> και 2,23 mg (L.min)<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

69

#### 4.7. Προσδιορισμός Ενδιαμέσων Προϊόντων

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος συνοδεύεται από τον σχηματισμό τεσσάρων βασικών ενδιάμεσων προϊόντων, τα 2-, 3- και 4υδροξυβενζοϊκά οξέα (HBAs) και την φαινόλη. Η εικόνα 4-5 παρουσιάζει τις χρονικές μεταβολές στη συγκέντρωση και/ή την επιφάνεια των χρωματογραφικών κορυφών των τεσσάρων ταυτοποιημένων συστατικών.



Εικόνα 4-6. Εξέλιξη των ενδιάμεσων προϊόντων κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος: (•) μη ταυτοποιημένη ένωση, ( $\blacktriangle$  και Δ) 4-HBA, ( $\blacksquare$  και  $\square$ ) 3-HBA, (•) 2-HBA, (×) βενζοϊκό οξύ υποδεκαπλασιασμένο, (+) φαινόλη. Πειραματικές συνθήκες: αρχικό pH: 3,8, Degussa P-25: 0,6 g L<sup>-1</sup>. Τα κλειστά σύμβολα παραπέμπουν στον αριστερό κάθετο άξονα, ενώ τα ανοιχτά σύμβολα παραπέμπουν στον δεξιό κάθετο άξονα.

Η ανίχνευση και προσδιορισμός των τριών μονοϋδροξυβενζοϊκών οξέων έγινε από διαδοχικά δείγματα που ελήφθησαν από την φωτοκαταλυτική επεξεργασία 50 mg L<sup>-1</sup> βενζοϊκού οξέος, του οποίου το προφίλ συγκέντρωσηςχρόνου (υποδεκαπλασιασμένο) παρατίθεται επίσης στην εικόνα 4-6. Η ανίχνευση της φαινόλης ήταν εφικτή κατά την επεξεργασία μεγαλύτερης αρχικής συγκέντρωσης. Ως εκ τούτου, στην εικόνα 4-6 ο σχηματισμός της φαινόλης αντιστοιχεί σε επεξεργασία διαλύματος BA 150 mg L<sup>-1</sup>. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, και τα τρία HBAs φτάνουν το μέγιστο της συγκέντρωσής τους μετά από 15 min αντίδρασης, οπότε το πρόγονο συστατικό (BA) έχει μετατραπεί κατά 70%, και ακολούθως αποδομούνται σταδιακά. Από αυτά, το 4-ΗΒΑ σχηματίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και ακολουθούν τα 3-ΗΒΑ και 2-ΗΒΑ. Η ποσοτικοποίηση ήταν εφικτή για τα 4-HBA και 3-HBA, ενώ το 2-HBA και η συγκεντρώσεις ορίου φαινόλη σχηματίστηκαν σε χαμηλότερες του ποσοτικοποίησης (LOQ, limit of quantification) της μεθόδου, 1 mg  $L^{-1}$ , μην επιτρέποντας την ποσοτικοποίησή τους. Έτσι, μετά από 15 min αντίδρασης τα 3-HBA και 4-HBA ανιγνεύτηκαν σε συγκεντρώσεις 1.6 και 0.9 mg  $L^{-1}$ , αντίστοιγα, ενώ ταυτοχρόνως, η εναπομένουσα συγκέντρωση του BA είναι περίπου 14 mg L<sup>-1</sup>. Ο σχηματισμός των HBAs μπορεί να εξηγηθεί διαμέσου του μηχανισμού της υδροξυλίωσης του αρωματικού δακτυλίου του ΒΑ, στις θέσεις ορθο- (2), μετα- (3) και παρα- (4), που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Chan et al.<sup>89</sup>, Deng et al.<sup>102</sup> και Matthews <sup>103, 104</sup>

Πέρα από τα προαναφερόμενα συστατικά, μια τέταρτη κορυφή εμφανίζεται στο χρωματογράφημα της HPLC, η οποία φαίνεται να αντιστοιχεί σε βασικό ενδιάμεσο συστατικό του βενζοϊκού οξέος. Το προφίλ της συγκεκριμένης ένωσης αντιστοιχεί σε μεταβολές στο εμβαδόν της χρωματογραφικής κορυφής και παρουσιάζεται επίσης στην εικόνα 4-6. Παρόλο που η ταυτοποίησή της δεν ήταν εφικτή με HPLC/DAD, ωστόσο υπάρχει η υποψία ότι πρόκειται για μικρό αλειφατικό οργανικό οξύ μιας και (α) παραμένει σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση, ακόμη και μετά από 30-45 min επεξεργασίας, όταν η αρχική ποσότητα του βενζοϊκού οξέος και η πλειοψηφία των αρωματικών ενδιάμεσων προϊόντων έχουν αποδομηθεί, γεγονός που υποδηλώνει την ρήξη του αρωματικού δακτυλίου και (β) δεν απορροφάει σε μήκος κύματος άνω των 210 nm. Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση, ετοιμάστηκαν πρότυπα υδατικά διαλύματα από διάφορα καρβοζυλικά οξέα, όπως οξαλικό, μυρμηκικό, οξικό, γαλακτικό, μηλεϊνικό και σουξινικό οξύ<sup>†</sup> και αναλύθηκαν με HPLC/DAD, αλλά κανένα από αυτά δεν είχε τον ίδιο χρόνο κατακράτησης με το άγνωστο συστατικό.

Στην εικόνα 4-7 παρουσιάζεται το προφίλ της συγκέντρωσης του διαλελυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) όπως μειώνεται κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία διαλύματος βενζοϊκού οξέος 50 mg L<sup>-1</sup>, όπου επιτυγχάνεται 85% ανοργανοποίηση μετά από 60 min αντίδρασης. Επιπρόσθετα, η

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Αλλιώς γνωστό και ως ηλεκτρικό οξύ, από το ήλεκτρο ή κεχριμπάρι, από το οποίο ελήφθη πρώτη φορά.

εικόνα 4-7 δείχνει τα προφίλ συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα για τις τρεις γνωστές και ποσοτικοποιημένες ενώσεις που βρίσκονται στο διάλυμα (δηλαδή το εναπομένον βενζοϊκό οξύ, το 3-HBA και το 4-HBA), καθώς επίσης και τον ολικό υπολογισμένο οργανικό άνθρακα (TCOC, Total Calculated Organic Carbon) που ορίζεται ως το άθροισμα οργανικού άνθρακα από τις συνεισφορές όλων των γνωστών και ποσοτικοποιημένων ενώσεων. Η διαφορά ανάμεσα στον DOC και ΤΟΟΟ οφείλεται σε ενδιάμεσα συστατικά που δεν κατέστη δυνατό να ταυτοποιηθούν ή και να ποσοτικοποιηθούν με τα αναλυτικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν. Κατά τα πρώτα στάδια της επεξεργασίας, αυτή η διαφορά είναι σχετικά μικρή (περίπου 20% για το δείγμα που ελήφθη στα 15 min), γεγονός που υποδηλώνει ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του οργανικού άνθρακα που εμπεριέχεται στο δείγμα, αντιστοιχεί στον οργανικό άνθρακα του εναπομείναντος ΒΑ και στα ενδιάμεσα προϊόντα του που έχουν ανιχνευτεί. Εντούτοις, μετά από παρατεταμένη ακτινοβόληση (30-45 min) η διαφορά αυτή αυξάνεται στο 75-90%, πιθανώς εξαιτίας της παρουσίας μικρών καρβοξυλικών οξέων και άλλων τελικών προϊόντων που δεν ήταν ανιγνεύσιμα.



Εικόνα 4-7. Προφίλ συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα για (×) BA, (Δ) 4-HBA, (□) 3-HBA, (●) DOC, (♦)TCOC, (◊)άθροισμα του TCOC και οργανικού άνθρακα προερχόμενου από την μη ταυτοποιημένη ένωση. Πειραματικές συνθήκες: [BA]<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>, Degussa P-25: 0,6 g L<sup>-1</sup>, αρχικό pH: 3,8.

Έγινε μια προσπάθεια προκειμένου να αξιολογηθεί η συνεισφορά του άγνωστου συστατικού στο ισοζύγιο του οργανικού άνθρακα. Παρατηρώντας ότι τα διάφορα οξέα που δοκιμάστηκαν, όπως οξαλικό, οξικό, γαλακτικό, μηλεϊνικό και σουξινικό, έχουν παρόμοιο παράγοντα απόκρισης στα χρωματογραφήματα (ορίζεται ως η αναλογία του εμβαδού της κορυφής προς την γνωστή συγκέντρωση), με μέση τιμή 1,2 ± 0,2 x 10<sup>-5</sup>, έγινε η υπόθεση ότι η άγνωστη ένωση θα έχει επίσης παρόμοιο παράγοντα απόκρισης ίσο με 1,2·10<sup>-5</sup>. Επιπλέον, το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα του εν λόγω συστατικού θεωρήθηκε ίσο με τη μέση τιμή των περιεχομένων σε άνθρακα των μικρών οξέων (κυμαίνονται μεταξύ 19 και 43% για οξαλικό και γαλακτικό οξύ, αντιστοίχως). Με βάση αυτές τις υποθέσεις, προσδιορίστηκε το προφίλ του ΤCOC. Συγκρίνοντας το DOC με το άθροισμα του TCOC και της αντίστοιχης συνεισφοράς του άγνωστου συστατικού (Εικ. 4-7), φαίνεται ότι επιτυγχάνεται καλή προσέγγιση του ισοζυγίου του οργανικού άνθρακα.

#### 4.8. Προόδος Οξείας Οικοτοξικότητας

Προσδιορίστηκε η οξεία οικοτοξικότητα που προκαλείται στο θαλάσσιο βακτήριο V. fischeri από την έκθεσή του σε υδατικό διάλυμα βενζοϊκού οξέος 50 mg  $L^{-1}$ , πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την επεξεργασία του με φωτοκατάλυση, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4-8. Αν και το αρχικό διάλυμα δεν είναι τοξικό στον συγκεκριμένο οργανισμό σε συγκέντρωση 50 mg  $L^{-1}$ , ωστόσο η τοξικότητα φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολία. Η αναστολή που προκαλείται στον πληθυσμό των βακτηρίων μετά από 30 min έκθεσής τους στα δείγματα που λαμβάνονται στα 15 και 30 min επεξεργασίας, παίρνει τιμές ίσες με 96 και 87%, αντίστοιχα (για 15 min έκθεσης η αναστολή είναι χαμηλότερη, αλλά ακόμη υψηλή). Η συγκεκριμένη χρονική κλίμακα ταυτίζεται με την χρονική κλίμακα που εμφανίζονται τα βασικά ενδιάμεσα προϊόντα και λαμβάνουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις τους στο μίγμα (βλ. Εικ. 4-6). Καθώς η επεξεργασία παρατείνεται, η τοξικότητα σημειώνει μείωση και το διάλυμα είναι μη τοξικό μετά από 60 min, πιθανώς εξαιτίας της αποδόμησης των παραπροϊόντων της αντίδρασης τα οποία τελικώς ανοργανοποιούνται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το γεγονός αυτό επίσης φαίνεται στην εικόνα 4-8, όπου παρουσιάζονται οι προσωρινές διακυμάνσεις του λόγου COD/DOC με τιμή έναρξης το 1,7, ο λόγος μειώνεται στο 0,68 και 0,14 μετά από 45 και 60 min αντίδρασης.

Σε μία προσπάθεια διερεύνησης της πιθανότητας η αυξημένη οικοτοξικότητα να οφείλεται στο σχηματισμό των κύριων ενδιάμεσων συστατικών από την αποδόμηση του BA, προετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν δείγματα που περιείχαν καθένα από τα τρία HBAs σε συγκεντρώσεις όμοιες με αυτές που βρέθηκαν στο επεξεργασμένο διάλυμα μετά από 30 min ακτινοβολίας, αλλά αποδείχθηκαν μη τοξικά. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε με ένα δείγμα που περιείχε φαινόλη σε συγκέντρωση 1 mg L<sup>-1</sup> (πρόκειται για την τιμή που αντιστοιχεί στο όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου για την



Εικόνα 4-8. Εξέλιξη της οξείας οικοτοξικότητας (αριστερός κάθετος άξονας) και λόγος COD/DOC (δεξιός κάθετος άξονας) συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλισης. Πειραματικές συνθήκες:  $[BA]_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, Degussa P-25: 0,6 g L<sup>-1</sup>, αρχικό pH: 3,8.

περίπτωση της φαινόλης), τα τρία ταυτοποιημένα HBAs και BA, ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα τοξικότητας λόγω συνεργιστικής ή ανταγωνιστικής δράσης μεταξύ των διαφόρων μορίων<sup>105</sup>. Ομοίως, δεν καταγράφηκε τοξικότητα για το συγκεκριμένο δείγμα. Επομένως, προκύπτει η υπόθεση ότι η οικοτοξικότητα των δειγμάτων πιθανώς να οφείλεται στο άγνωστο συστατικό που ανιχνεύτηκε στο μίγμα της αντίδρασης και/ή στην παρουσία άλλων ενώσεων που δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευτούν.

#### 4.9. Συνοπτικά Αποτελέσματα

Η αποδόμηση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος συγκέντρωσης 25-150 mg L<sup>-1</sup> με ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία διοξειδίου του τιτανίου λαμβάνει χώρα σχετικά εύκολα και, γενικά, πλήρης απομάκρυνση του συγκεκριμένου ρύπου μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε 30 έως 120 λεπτά αντίδρασης ενεργοποιούμενης από τεχνητή υπεριώδη ακτινοβολία (UVA). Οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας, όπως η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, το pH του διαλύματος και η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, επηρέασαν σημαντικά τη μετατροπή του BA.

Ανιχνεύτηκε, μέσω ΗΡLC, ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος και από αυτά ταυτοποιήθηκαν ή και ποσοτικοποιήθηκαν με επιτυχία τρία μονοϋδροξυβενζοϊκά οξέα (2-, 3- και 4υδροξυβενζοϊκά οξέα) και φαινόλη. Μία τέταρτη ένωση που εμφανιζόταν στα χρωματογραφήματα της HPLC δεν κατέστη δυνατό να ταυτοποιηθεί. Ωστόσο, ενδεχομένως να είναι μικρό καρβοξυλικό οξύ, προϊόν πο παράγεται από την ρήξη του αρωματικού δακτυλίου. Ο σχηματισμός μονοϋδροξυβενζοϊκού οξέος επιβεβαιώνεται και με ανάλυση LC/MS-MS. Επίσης, με ανάλυση LC/MS-MS ανιχνεύτηκαν ίχνη από διϋδροξυβενζοϊκό οξύ και γαλλικό οξύ, στα πρώτα 15 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης, που συμπίπτει με τον χρονικό διάστημα που εμφανίζονται οι προαναφερθείσες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις αρωματικού χαρακτήρα. Η απουσία τους, ωστόσο, σε επόμενες δειγματοληψίες οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αποδομούνται πολύ πιο εύκολα από το γονικό μόριο του BA και το βασικό προϊόν οξείδωσης, το μονοϋδροξυβενζοϊκό οξύ. Η φύση των ενδιάμεσων συστατικών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου του αρχικού μορίου του ΒΑ έως την τελική ρήξη του. Παρατείνοντας την επεξεργασία δύναται να επιτευχθεί πλήρης ανοργανοποίηση του οργανικού περιεχομένου του διαλύματος προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Το βενζοϊκό οξύ αποδείχθηκε μη τοξικό για το θαλάσσιο βακτήριο V.fischeri σε ένα εύρος συγκεντρώσεων 50- 450 mg L<sup>-1</sup>. Ακόμη και στην υψηλότερη τιμή της συγκέντρωσης (450 mg L<sup>-1</sup>) η αναστολή των βακτηρίων δεν ξεπέρασε το 25%. Εντούτοις, η επεξεργασία με ετερογενή φωτοκατάλυση, παρουσία TiO<sub>2</sub>, προκάλεσε αύξηση της οικοτοξικότητας, που, όπως αποδείχθηκε, δεν οφείλεται στον σχηματισμό των ενδιάμεσων προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν νωρίτερα. Η αναστολή, που προκλήθηκε από δείγματα που ελήφθησαν από 15 έως 45 λεπτά της αντίδρασης και κυμαίνεται μεταξύ 95 και 40%, αντίστοιχα, αποδόθηκε στην εναπομένουσα οργανική ύλη που δεν κατέστη δυνατό να ταυτοποιηθεί. Ωστόσο, παράταση της οξείδωσης πέρα των 45 λεπτών προκαλεί σταδιακή εξαφάνιση της τοξικότητας.

### 5. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΦΩΤΟ-ΦΕΝΤΟΝ

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η αποδόμηση υδατικού διαλύματος βενζοϊκού οξέος με εφαρμογή ετερογενούς οξείδωσης με διεργασία φωτο-Φέντον, και χρήση στερεού καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15. Όπως είναι γνωστό, οι περισσότερες μελέτες που ασχολούνται με διεργασίες φωτο-Φέντον, είναι επικεντρωμένες σε ομογενή καταλυτικά συστήματα, ενώ λιγότερες είναι οι μελέτες ετερογενών καταλυτών που περιέχουν σίδηρο και στοχεύουν στην επεξεργασία πρότυπων διαλυμάτων ΒΑ ή αποβλήτων που περιέχουν παραπροϊόντα του ΒΑ, όπως για παράδειγμα απόβλητα ελαιουργείων. Οι Thiruvenkatachari et al.<sup>106</sup> επέδειξαν μια αποτελεσματική μετατροπή του BA κατά 80% μέσα σε 30 min αντίδρασης ομογενούς φωτο-Φέντον. Επιπρόσθετα, η σύζευξη φωτο-Φέντον με οζονισμό προκάλεσε πλήρη αποδόμηση του συγκεκριμένου ρύπου μέσα σε 10 min. Oι Andreozzi and Marrotta<sup>107</sup> επίσης ερεύνησαν την απόδοση του συστήματος Fe<sup>3+</sup>/αέρας/υπεριώδης ακτινοβολία (απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου) και ανέπτυξαν ένα πλήρες κινητικό μοντέλο. Σε ό,τι αφορά στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα, η χρήση TiO<sub>2</sub> στην αποδόμηση του ΒΑ μελετήθηκε για διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (π.χ. επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και υποστρώματος και αρχικό pH διαλύματος), επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε πρότυπα διαλύματα συνθετικών αποβλήτων<sup>108</sup>. Τόσο η φωτοκαταλυτική επεξεργασία με TiO<sub>2</sub> όσο και η ομογενής διεργασία φωτο-Φέντον, έχουν αξιολογηθεί στην επεξεργασία αγροβιομηχανικών αποβλήτων, και συγκεκριμένα το αντιδραστήριο φωτο-Φέντον αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικό, με 100% και 85%, αντίστοιγα, απομάκρυνση φαινολών και COD, για διαφορετικά απόβλητα ελαιουργείων<sup>109</sup>.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αξιολόγηση διαφορετικών πειραματικών συνθηκών, όπως η ποσότητα του καταλύτη, η αρχική συγκέντρωση του  $H_2O_2$  και η αρχική συγκέντρωση του BA, και η επίδραση αυτών στην αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος, με στόχο την βελτίωση (α) της απόδοσης της διεργασίας από πλευράς μείωσης του οργανικού ρύπου και του COD, αλλά και (β) της επίδρασης της χημικής επεξεργασίας στην αερόβια βιοαποδομησιμότητα και τοξικότητα του αποβλήτου.

<u>77</u>

#### 5.1. Επιδράση της Συγκεντρώσης του Υπεροξείδιου του Υδρογονου

Στην εικόνα 5-1 παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής 50 mg L<sup>-1</sup> βενζοϊκού οξέος συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, κατά την επεξεργασία φωτο-Φέντον και παρουσία ετερογενούς καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 σε συγκέντρωση 0,6 g L<sup>-1</sup>. Οι τιμές της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κυμαίνονται μεταξύ 42 και 210 mg L<sup>-1</sup> και αντιστοιχούν σε 20% και 100% της στοιχειομετρικής ποσότητας που απαιτείται για την πλήρη ανοργανοποίηση του βενζοϊκού οξέος, σύμφωνα με την Εξ. (5.1):



Εικόνα 5-1. Μετατροπή του βενζοϊκού οξέος κατά την επεξεργασία με αντιδραστήριο φωτο-Φέντον σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $H_2O_2$ : (■) 0 mg L<sup>-1</sup>, (○) 42 mg L<sup>-1</sup> (20 %), (▲) 84 mg L<sup>-1</sup> (40 %), (◊) 126 mg L<sup>-1</sup> (60 %), (•) 168 mg L<sup>-1</sup> (80 %), (+) 210 mg L<sup>-1</sup> (100 %). Πειραματικές συνθήκες: [BA]<sub>0</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15: 0,6 g L<sup>-1</sup>, αρχικό pH: 3,8.

$$C_7H_6O_2 + 15 \cdot H_2O_2 \rightarrow 7 \cdot CO_2 + 18 \cdot H_2O$$
 (5.1)

Όπως φαίνεται από την εικόνα 5-1, ο αρχικός ρυθμός της μετατροπής του ΒΑ αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για 84 mg  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (αντιστοιχεί σε 40% της στοιχειομετρικής ποσότητας) επιτυγχάνεται 85% και 100% απομάκρυνση του ρύπου μέσα σε 120 και 240 min αντίδρασης, αντιστοίχως. Παρόμοιες ποσοστιαίες μεταβολές επιτεύχθηκαν για υψηλότερες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στους ίδιους χρόνους επεξεργασίας, ενώ σε αντίστοιχο πείραμα με 42 mg  $L^{-1}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η μετατροπή του BA ήταν χαμηλότερη, φτάνοντας το 70% και 90% στα 120 και 240 min, αντίστοιχα. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η συνεισφορά της παρουσίας του οξειδωτικού στην απόδοση της διεργασίας, διεξήχθη επιπρόσθετο πείραμα, απουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, το οποίο οδήγησε σε μικρή απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος.

Στον πίνακα 5-1 παρουσιάζονται οι τελικές (δηλ. στα 240 min επεξεργασίας) τιμές της απομάκρυνσης BA, COD και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, για τα αντίστοιχα πειράματα της εικόνας 5-1. Εκτός από την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου, σημειώθηκε σημαντική μείωση του COD μεταξύ 65 και 90% όταν χρησιμοποιήθηκε οξειδωτικό σε συγκεντρώσεις μεταξύ 84 και 210 mg L<sup>-1</sup>. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το BA μετατρέπεται σε περισσότερο οξειδωμένα παραπροϊόντα, που τελικώς αποδομούνται πλήρως σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Παραδόξως, η αύξηση της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> από 126 σε 168 ή 210 mg L<sup>-1</sup> είχε δυσμενή επίδραση στη απομάκρυνση του COD, η οποία μειώθηκε από 90% σε περίπου 75-80%.

Πίνακας 5-1.

Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην απομάκρυνση BA, COD και  $H_2O_2$  μετά από 240 min επεξεργασίας.

| $[H_2O_2]_0 (mg L^{-1})$ | X <sub>BA</sub> (%) | $X_{COD}$ (%) | $X_{H2O2}$ (%) | $Aπ όδοση^{\dagger}$ |
|--------------------------|---------------------|---------------|----------------|----------------------|
| 0 (0)*                   | 7,6                 | 7,0           | -              | -                    |
| 42 (20)*                 | 90,9                | 12,3          | 88             | 0,29                 |
| 84 (40)*                 | 100                 | 65,8          | 99             | 0,70                 |
| 126 (60)*                | 100                 | 87,9          | 93             | 0,66                 |
| 168 (80)*                | 100                 | 81,2          | 85             | 0,51                 |
| 210 (100)*               | 100                 | 75,8          | 86             | 0,37                 |

Πειραματικές συνθήκες: βλ. Εικ. 5-1

<sup>\*</sup>Τα νούμερα στις παρενθέσεις δείχνουν την συγκέντρωση του οξειδωτικού ως ποσοστό της στοιχειομετρικής ποσότητας.

 $^{\dagger}$  COD<sub>(removed)</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2 (consumed)</sub>

Η τελευταία στήλη του πίνακα 5-1 δείχνει τον λόγο της συγκέντρωσης του COD που απομακρύνεται προς την αντίστοιχη ποσότητα, σε mg  $L^{-1}$ , του

καταναλισκόμενου  $H_2O_2$  και αποτελεί έναν δείκτη της αποτελεσματικής χρησιμοποίησης του οξειδωτικού. Χαμηλές τιμές της συγκεκριμένης παραμέτρου υποδηλώνουν ότι το  $H_2O_2$  δεν αξιοποιείται αποτελεσματικά στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου που θα οξειδώσουν περαιτέρω τα οργανικά συστατικά. Όπως προκύπτει, η αποτελεσματικότητα χρησιμοποίησης του οξειδωτικού για την απομάκρυνση του COD μεγιστοποιείται σε 84-126 mg L<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ , ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υπόκειται σε μεγάλη μείωση που συνοδεύεται από ανάλογη μείωση στην απομάκρυνση του COD. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην μη εκλεκτική μετατροπή του  $H_2O_2$  σε υδροξυλιακές ρίζες ή και, από τη στιγμή που οι HO· παράγονται, στην άσκοπη κατανάλωσή τους μέσα από μηχανισμούς αντιδράσεων «παγίδευσης». Άλλωστε, είναι γνωστό ότι οι ρίζες υδροξυλίου δύνανται να αντιδράσουν, μερικώς, με το ίδιο το υπεροξείδιο του υδρογόνου (ιδιαίτερα σε αυξημένες συγκεντρώσεις του τελευταίου) προς σχηματισμό υδροπεροξικών ριζών (Εξ. (2.16)) χαμηλής οξειδωτικής δύναμης<sup>110</sup>, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν επίσης να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, σύμφωνα με την Εξ (5.2).

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \tag{5.2}$$

Προκειμένου να επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του οργανικού ρύπου, σημαντική μείωση στο COD και αποτελεσματική κατανάλωση οξειδωτικού, και γενικά η μέθοδος να έχει ικανοποιητική απόδοση, λαμβάνεται ως βέλτιστη συγκέντρωση οξειδωτικού η συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας.

#### 5.2. Επιδράση της Σύγκεντρώσης του Καταλύτη

Στην εικόνα 5-2 παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής 50 mg L<sup>-1</sup> βενζοϊκού οξέος συναρτήσει της συγκέντρωσης του ετερογενούς καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, παρουσία 126 mg L<sup>-1</sup> υπεροξειδίου του υδρογόνου (60% της στοιχειομετρικής ποσότητας για την πλήρη ανοργανοποίηση 50 mg L<sup>-1</sup> BA). Οι τιμές της συγκέντρωσης του καταλύτη κυμαίνονται μεταξύ 0,3 και 1,2 g L<sup>-1</sup>. Ο πίνακας 5-2 δείχνει τις τελικές (δηλ. στα 240 min επεξεργασίας) τιμές της απομάκρυνσης BA, COD και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, για τα αντίστοιχα πειράματα της εικόνας 5-2. Όπως φαίνεται, ο αρχικός ρυθμός μετατροπής του BA αυξάνει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη. Ωστόσο, ανεξάρτητα από την εισαγόμενη ποσότητα καταλύτη, μετά από 240 min επεξεργασίας, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του ρύπου. Στην περίπτωση, όμως, της απομάκρυνσης του COD, παρατηρείται πιο έντονη επίδραση. Αυξάνοντας τον καταλύτη από 0,3 σε 0,6 g  $L^{-1}$  η τελική απομάκρυνση του COD ενισχύεται αντιστοίχως από 73 σε 88%, γεγονός που ενδεχομένως υποδηλώνει ότι τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι πιο ανθεκτικά στη χημική οξείδωση από το BA.



Εικόνα 5-2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη  $Fe_2O_3/SBA-15$  στη μετατροπή του βενζοϊκού οξέος. (+) απουσία καταλύτη, (○) 0,3 g L<sup>-1</sup>, (■) 0,6 g L<sup>-1</sup>, (▲) 1,2 g L<sup>-1</sup> Πειραματικές συνθήκες:  $[BA]_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2]_0$ : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας, αρχικό pH: 3,8

Στην εικόνα 5-2 και τον πίνακα 5-2 παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα που προέκυψαν από επιπρόσθετο πείραμα που διεξήχθη απουσία καταλύτη, διατηρώντας τις λοιπές πειραματικές συνθήκες ίδιες με τις προηγούμενες. Σε αυτή την περίπτωση, η μετατροπή του ρύπου φτάνει το 66% και η απομάκρυνση του COD to 16% μετά από 240 min επεξεργασίας. Επειδή σε προηγούμενη μελέτη<sup>108</sup> έχει επιβεβαιωθεί ότι δεν συμβαίνει άμεση φωτόλυση του συγκεκριμένου οργανικού ρύπου, ενώ η προσρόφησή του στο συγκεκριμένο καταλύτη δεν ξεπερνά το 10% (βλ. παρακάτω), η εξήγηση που φαίνεται να επικρατεί είναι ότι λαμβάνει χώρα μερική αποδόμηση του BA ως αποτέλεσμα της παραγωγής ενεργών ριζών υδροξυλίου από τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ. 2.8).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη λάμπα υπεριώδους φωτός σε μήκη κύματος μεταξύ 320 και 290 nm πιθανώς να ενεργοποιεί τη φωτόλυση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Η εξήγηση αυτή επιβεβαιώνεται και από την 20%

#### Πίνακας 5-2

Επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη στην μετατροπή BA, COD και  $H_2O_2$ , την διαλυτοποίηση ιόντων Fe και την αποτελεσματική αξιοποίηση του  $H_2O_2$  μετά από 240 min επεξεργασίας.

| $[Fe_2O_3/SBA-15]$<br>(g L <sup>-1</sup> ) | $X_{BA}$ (%) | $X_{COD}$ (%) | X <sub>H2O2</sub> (%) | $Fe_{\delta \iota \alpha \lambda / vo}$<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | $Fe_{\delta\iota\alpha\lambda/\nu\sigma}$ (%) | Απόδοση <sup>β</sup> |
|--|--------------|---------------|-----------------------|--|---|----------------------|
| $0^{lpha}$                                 | $\approx 0$  | ≈0            | -                     | -  | -   | -                    |
| 0  | 66,1         | 15,7          | 21                    | -  | -   | 0,52                 |
| 0,3  | 96,8         | 72,6          | 92                    | 1,1  | 3,7   | 0,56                 |
| 0,6  | 100          | 87,9          | 93                    | 2,7  | 4,5   | 0,66                 |
| 1,2  | 100          | 85,9          | 92                    | 3,6  | 3   | 0,65                 |

Πειραματικές συνθήκες: βλ. Εικ. 5-2

α Απουσία  $H_2O_2$ 

<sup>β</sup>βλ. Πιν. 5-1

αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που ανιχνεύτηκε στα 240 min για το συγκεκριμένο πείραμα (Πιν. 5-2). Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται εμφανής ο ενεργός ρόλος του ετερογενούς καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου στην αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος.

Εντούτοις, προηγούμενες μελέτες αποκαλύπτουν την, ενδεχομένως, σημαντική συνεισφορά αντιδράσεων Φέντον, απουσία φωτός, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και καταλύτη<sup>111</sup>. Σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί το συγκεκριμένο ενδεχόμενο, διεξήχθησαν δύο πειράματα σε συνθήκες απουσίας φωτός για 50 mg L<sup>-1</sup> διαλύματος βενζοϊκού οξέος και 0,6 g L<sup>-1</sup> καταλύτη: (α) δίχως προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (προσρόφηση σε σκοτάδι) και (β) με προσθήκη 126 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Φέντον σε σκοτάδι). Η προσρόφηση, απουσία φωτός, στην επιφάνεια του καταλύτη προκάλεσε 10% απομάκρυνση του BA. Η συνεισφορά της αντίδρασης Φέντον, απουσία φωτός, ήταν μέτρια, οδηγώντας σε 64% και 14% απομάκρυνση BA και COD, αντίστοιχα, μετά από 240 min αντίδρασης. Οι αντίστοιχες τιμές για την αντίδραση φωτο-Φέντον ήταν 100% και 88%, επιβεβαιώνοντας, έτσι, τη σημαντική επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στη δράση του Φέντον, σε ό,τι αφορά στην αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος.

Για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του καταλύτη κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, ελήφθησαν δείγματα στο τέλος της αντίδρασης (240 min) και αναλύθηκαν για να προσδιοριστεί η ποσότητα των διαλελυμένων ιόντων σιδήρου στο υδατικό διάλυμα (Πιν. 5-2). Ανάλογα με την αρχική ποσότητα του καταλύτη, η συγκέντρωση των διαλελυμένων ιόντων σιδήρου έλαβε τιμές από 1,1 έως 3,6 mg L<sup>-1</sup>, οι οποίες αντιστοιχούν σε ποσοστό μικρότερο του 5% του συνολικού περιεχομένου σε σίδηρο στον φρέσκο (αχρησιμοποίητο) καταλύτη. Οι Pulgarin and Kiwi<sup>112</sup> αναφέρουν ότι το οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μορφή του αιματίτη δύναται να αναχθεί σε Fe<sup>2+</sup> στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω του διαχωρισμού ζευγών ηλεκτρονίων (e<sub>cb</sub><sup>-</sup>) και οπών (h<sub>vb</sub><sup>+</sup>) που συμβαίνει με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Εξ. (5.3) & (5.4)). Επίσης στην ίδια μελέτη προτείνεται η μερική διαλυτοποίηση των αναγμένων επιφανειακών ιόντων Fe<sup>2+</sup> σε ιόντα Fe<sup>3+</sup> μέσα στο υδατικό διάλυμα, μέσα από αντιδράσεις με θετικές οπές, h<sub>vb</sub><sup>+</sup> (Εξ. (5.5)):

$$Fe_2O_3 \to Fe_2O_3 (e_{cb}, h_{vb}^+)$$
 (5.3)

$$e_{cb}^{-} + F e_{\epsilon \pi \iota \phi \dot{\alpha} \nu \epsilon \iota \alpha}^{3+} \rightarrow F e_{\epsilon \pi \iota \phi \dot{\alpha} \nu \epsilon \iota \alpha}^{2+}$$
(5.4)

$$\operatorname{Fe}_{\mathrm{extip}\acute{a}\mathrm{veta}}^{2^{+}} + \operatorname{h_{vb}}^{+} \to \operatorname{Fe}_{\delta \mathrm{ta}\lambda/\mathrm{vo}}^{3^{+}}$$
(5.5)

Για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, προετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα που περιείχε 0,6 g L<sup>-1</sup> καταλύτη και 126 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, αλλά δίχως την παρουσία βενζοϊκού οξέος και ακτινοβολήθηκε για 240 min. Τα αποτελέσματα είχαν ενδιαφέρον, αφού η συγκέντρωση των διαλελυμένων ιόντων σιδήρου ήταν χαμηλότερη από 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Εμμέσως, λοιπόν, αποδεικνύεται ότι η διαλυματοποίηση του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 σχετίζεται με την ενδεχόμενη ιδιότητα του BA ή και των παραπροϊόντων του να δημιουργούν, κατά την οξείδωσή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, μεταλλικά σύμπλοκα που διαλύονται μέσα στο διάλυμα (π.χ. σύμπλοκο οξαλικού σιδήρου). Η συγκεκριμένη υπόθεση έχει ήδη προταθεί σε μελέτες πάνω στην Υγρή Οξείδωση, για να εξηγηθεί η διαλυματοποίηση των μετάλλων από τους καταλύτες<sup>113, 114</sup>. Η αποδόμηση του BA αποδίδεται κυρίως στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου από αντιδράσεις τύπου Φέντον που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των καταλυτών (Εξ. (5.6), (5.7) & (2.12)):

$$\mathrm{Fe}^{3+}(\mathrm{OH}^{-}) + hv \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HO}^{\bullet}$$
(5.6)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$$
 (5.7)

Λαμβάνοντας υπόψη τον προτεινόμενο μηχανισμό οξείδωσης, η απόδοση των ενεργών περιοχών του σιδήρου που βρίσκεται ακινητοποιημένος σε υπόστρωμα πυριτίου (silica) σχετίζεται με τη διάσπαση του οξειδωτικού και την ικανότητα του καταλύτη για προσρόφηση-εκρόφηση τόσο του οξειδωτικού όσο και των οργανικών ρύπων. Η ακινητοποίηση των οξειδίων σιδήρου σε μεσοδομημένα υλικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας έχει τεράστια σημασία για την ενίσχυση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων.

Η συνεισφορά του διαλελυμένου σιδήρου στην ομογενή απομάκρυνση του BA προσδιορίστηκε με την ακτινοβόληση 50 mg L<sup>-1</sup> διαλύματος βενζοϊκού οξέος, παρουσία 126 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 0,6 g L<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15. Το διάλυμα που ελήφθη μετά από 240 min διηθήθηκε ώστε να απομακρυνθεί ο ετερογενής καταλύτης και χρησιμοποιήθηκε εκ νέου: Σε αυτό εισήχθη καινούργια ποσότητα βενζοϊκού οξεός και οξειδωτικού, σε συγκεντρώσεις 50 mg L<sup>-1</sup> και 126 mg L<sup>-1</sup>, αντιστοίχως και ακολούθως υποβλήθηκε σε ακτινοβολία UV. Η διαφοροποίηση με το προηγούμενο αρχικό πείραμα είναι ότι στη θέση του ετερογενή Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, υπάρχουν περίπου 3 mg L<sup>-1</sup> διαλελυμένου σιδήρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ενδιαφέρον αφού μέσα σε 180 min επιτυγχάνεται πλήρης αποδόμηση του BA. Η απόδοση, επομένως, της ομογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη ετερογενή (Εικ. 5-2). Ωστόσο, το ποσοστό απομάκρυνσης COD μετά από 240 min ομογενούς αντίδρασης ήταν μόλις 32%, ενώ στην ετερογενή έφτασε το 88% (Πιν. 5-2).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος και των μεταβολιτών του δεν μπορεί να αποδοθεί πλήρως στην ετερογενή καταλυτική δράση του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, αλλά μερικώς αποδίδεται (α) σε φωτολυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούμενες από το υπεροξείδιο του υδρογόνου και (β) στην ομογενή καταλυτική δράση των διαλελυμένων μετάλλων.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 προσδιορίστηκαν με την ανάκτηση δείγματος του ετερογενή καταλύτη μετά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία 50 mg  $L^{-1}$  υδατικού διαλύματος βενζοϊκού οξέος, παρουσία 126 mg  $L^{-1}$  $H_2O_2$  και 0,6 g L<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15. Στην εικόνα 5-3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD και οι ισόθερμες αζώτου (-196°C) τόσο του φρέσκου όσο και του ανακτημένου, μετά τη χρήση, δείγματος καταλύτη. Επίσης, ο πίνακας 5-3 συνοψίζει τη μικροπορώδη, μεσοπορώδη και ολική επιφάνεια που προκύπτουν από τις ισόθερμες αζώτου, αλλά και το περιεχόμενο σε σίδηρο για τα δύο δείγματα. Παρατηρείται καθαρά η εξαγωνική κατανομή του υποστρώματος SBA-15 καθώς και οι κορυφές περίθλασης, χαρακτηριστικές των κρυσταλλικών δομών του αιματίτη<sup>†</sup> του ανακτημένου καταλύτη. Από πλευράς σύστασης, η αντίδραση φωτο-Φέντον προκάλεσε αμελητέες αλλαγές. Η μικρή μείωση που παρατηρήθηκε στο περιεχόμενο σιδήρου του ανακτημένου δείγματος επιβεβαιώνει την χαμηλή συγκεντρωση σιδήρου που ανιχνεύτηκε στο υδατικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα αυτά αποκαλύπτουν την εξαιρετική σταθερότητα του ετερογενούς καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15, γεγονός που τον καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό υλικό για παρόμοιου τύπου περιβαλλοντικές εφαρμογές.



Εικόνα 5-3. Χαρακτηρισμός φρέσκου και ανακτημένου καταλύτη: (α) ανάλυση XRD και (β) ισόθερμες N<sub>2</sub> στους -196°C.

#### Πίνακας 5-3

Χαρακτηρισμός φρέσκου και χρησιμοποιημένου καταλύτη.

| Καταλύτης   | Περιεχόμενο σε σίδηρο<br>(w/w %) | ${S_{\text{BET}} \over (m^2/g)}$ | $\frac{S_{micropores}}{(m^2/g)}$ | $\frac{S_{mesopores}}{(m^2/g)}$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15 (φρέσκος)          | 19.3                             | 559.7                            | 214.3                            | 195.9                           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SBA-15 (χρησιμοποιημένος) | 18.4                             | 568.8                            | 220.7                            | 214.9                           |

 $^{\dagger}$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ένα από τα κυριότερα ορυκτά σιδήρου.

#### 5.3. Επιδράση της Αρχικής Σύγκεντρώσης του Βενζοϊκού Οξέος

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του βενζοϊκού οξέος μελετήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις BA που κυμαίνονται μεταξύ 25 και 450 mg L<sup>-1</sup> σε συγκέντρωση καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 0,6 g L<sup>-1</sup> και συγκέντρωση οξειδωτικού H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ίση με 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας που απαιτείται για πλήρη οξείδωση του ρύπου. Από την εικόνα 5-4 προκύπτει ότι η μετατροπή του BA μειώνεται με την αύξηση της αρχικής του συγκέντρωσης, αν και, σε όλες τις περιπτώσεις, η απομάκρυνση του οργανικού ρύπου είναι πλήρης μετά από 240 min αντίδρασης. Στην περίπτωση, ωστόσο, του COD, η τελική απομάκρυνση (240 min) φτάνει το 92%, 88%, 72% και 16% για τα πειράματα που διεξήχθησαν σε αρχική συγκέντρωση BA ίση με 25, 50, 150 και 450 mg L<sup>-1</sup>, αντιστοίχως.



Εικόνα 5-4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του βενζοϊκού οξέος στην μετατροπή του. Πειραματικές συνθήκες:  $Fe_2O_3/SBA-15$ : 0,6 g  $L^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0$ : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας, αρχικό pH: 3,8

Υποθέτοντας ότι η αντίδραση μεταξύ οργανικού ρύπου και ριζών υδροξυλίου είναι ο παράγοντας που καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της αποδόμησης ενός οργανικού ρύπου<sup>115</sup>, δύναται να διεξαχθεί η κινητική μελέτη της διεργασίας

φωτο-Φέντον. Έτσι, η αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος μπορεί να περιγραφεί από το μαθηματικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως που ακολουθεί:

$$-\frac{dC}{dt} = k C_{OH} C = k_{app} C \Longrightarrow \ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t$$
(5.8)

όπου *C* είναι η συγκέντρωση του βενζοϊκού οξέος, *C*<sub>OH</sub> η συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου που θεωρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, *k* η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και  $k_{app}$  είναι η σταθερά ψευδο-πρώτης τάξεως. Η εικόνα 5-5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της εικόνας 5-4 προσαρμοσμένα στη Εξ. (5.8). Οι ευθείες που διέρχονται από την αρχή των αξόνων κάνουν καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης, *R*<sup>2</sup>, έχει σε κάθε περίπτωση τιμή μεγαλύτερη του 0,98) και από την κλίση των ευθειών, οι τιμές  $k_{app}$  υπολογίζονται σε 0,02, 0,017, 0,014 και 0,011 L min<sup>-1</sup> για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση βενζοϊκού οξέος ίση με 25, 50, 150 και 450 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η γραμμική προσαρμογή έγινε για εκείνους τους χρόνους αντίδρασης, απαραίτητους να επιτευχθεί έως 75% μετατροπή του βενζοϊκού οξέος.



Εικόνα 5-5. Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με προσαρμογή της Εξ. (5.11) στην αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος. Πειραματικές συνθήκες:  $Fe_2O_3/SBA-15$ : 0,6 g  $L^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0$ : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας, αρχικό pH: 3,8

Το συγκεκριμένο κριτήριο τέθηκε, υποθέτοντας σταθερή παραγωγή ριζών υδροξυλίου από την αποδόμηση του  $H_2O_2$  η οποία πιθανότατα συμβαίνει κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Η μείωση που παρατηρείται στον ρυθμό αποδόμησης του BA με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, μπορεί να εξηγηθεί λόγω (α) της αύξησης των συντελεστών γραμμομοριακής απόσβεσης εξαιτίας της δημιουργίας αρκετών παραπροϊόντων της αντίδρασης σε σημαντικές συγκεντρώσεις, τα οποία απορροφούν σημαντικό ποσοστό της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και (β) της μικρότερης διαθεσιμότητας ενεργών ειδών σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις BA, ενεργοποιώντας, κατ΄ αυτό τον τρόπο, ανταγωνιστικά φαινόμενα προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη<sup>113</sup>.

#### 5.4. Προσαιορισμός Εναιαμέσων Προϊόντων

Η οξείδωση του βενζοϊκού οξέος με εφαρμογή της διεργασίας φωτο-Φέντον συνοδεύεται από τον σχηματισμό τεσσάρων ενδιάμεσων προϊόντων, όπως 2-, 3-, 4υδροξυβενζοϊκά οξέα και οξαλικό οξύ (ΟΑ), τα οποία αναγνωρίστηκαν με τη βοήθεια HPLC/DAD. Η εικόνα 5-6 δείχνει τα προφίλ συγκέντρωσης-χρόνου των τεσσάρων ενδιάμεσων ενώσεων, καθώς και του αρχικού ΒΑ με αρχική συγκέντρωση 50 mg L<sup>-1</sup>, 0,6 g L<sup>-1</sup> καταλύτη και 126 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ο σχηματισμός των τριών HBAs οφείλεται στην υδροξυλίωση του BA στην ορθο-, μετα-, και παραθέση, όπως έχει προταθεί και στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του ΒΑ, παρουσία TiO2<sup>108</sup> Ο σγηματισμός διϋδροξυβενζολίων (αρωματικές ενώσεις αναγωγικού χαρακτήρα) όπως η κατεχόλη και η υδροκινόνη, είναι επίσης πιθανός μέσω αποκαρβοξυλίωσης του αρχικού μορίου ή των HBAs. Τα συγκεκριμένα προϊόντα αποδόμησης έχουν ήδη προταθεί για οργανικούς ρύπους παρόμοιας δομής όπως το φαινοξυοξικό οξύ, το φαινυλοξικό οξύ<sup>116</sup> και 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ<sup>117</sup>. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα συστατικά δεν ανιχνεύτηκαν στην παρούσα εργασία. Η ρήξη του αρωματικού δακτυλίου έχει ως συνέπεια τον σχηματισμό πληθώρας οργανικών ενώσεων, όπως καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, μέσω διαδοχικών κύκλων οξείδωσης και αποκαρβοξυλίωσης.

Το οξαλικό οξύ ήταν το κυρίαρχο, από πλευράς συγκέντρωσης, ενδιάμεσο συστατικό που ανιχνεύτηκε κατά την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος. Η

συγκέντρωσή του έφτασε τη μέγιστη τιμή μέσα στα πρώτα 15-30 min της αντίδρασης (όταν έχει συμβεί 20-30% μετατροπή του βενζοϊκού οξέος) και έπειτα μειώθηκε πιθανώς λόγω της γρήγορης αποκαρβοξυλίωσης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Τα μονοϋδροξυβενζοϊκά οξέα ανιχνεύτηκαν σε ίχνη (< 2,5 mg L<sup>-1</sup>, βλ. εσωτερική εικόνα 5-6), με μέγιστη τιμή συγκέντρωσης μεταξύ των 60 και 120 min (όταν έχει συμβεί 60-90% μετατροπή του βενζοϊκού οξέος). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το βενζοϊκό οξύ και ενδεχομένως άλλα ενδιάμεσα αρωματικά συστατικά επιδέχονται ταχεία ρήξη σε μη αρωματικές ενώσεις. Μετά από 240 min αντίδρασης κανένα από τα τέσσερα ενδιάμεσα συστατικά, αλλά ούτε και το BA, δεν ανιχνεύονται στο διάλυμα. Ως εκ τούτου, η εναπομένουσα οργανική ύλη (περίπου 12% COD - βλ. Πιν. 5-1) μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία μη αναγνωρισμένων παραπροϊόντων. Αναλύσεις με LC/MS-MS επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό των μονοϋδροξυβενζοϊκών οξέων, ενώ ανιχνεύτηκε και η παρουσία γαλλικού οξέος.



Εικόνα 5-6. Προφίλ συγκέντρωσης-χρόνου του βενζοϊκού οξέος και ενδιάμεσων προϊόντων. Πειραματικές συνθήκες:  $[BA]_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15: 0,6 g L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2]_0$ : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας, αρχικό pH: 3,8

#### 5.5. Απολομήση Παραγωγών Ενώσεων του Βενζοϊκού Οξέος

Σε περαιτέρω πειράματα, μελετήθηκε η οξείδωση με φωτο-Φέντον δύο παραγώγων του βενζοϊκού οξέος και συγκεκριμένα του 4-υδροξυβενζοϊκού (4-HBA) και του γαλλικού (3,4,5-τριϋδροξυβενζοϊκού) οξέος (GA). Τα πειράματα διεξήγθησαν σε αρχική συγκέντρωση του οργανικού ρύπου ίση με 50 mg  $L^{-1}$ , σε συγκέντρωση καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 0.6 g L<sup>-1</sup> και συγκέντρωση οξειδωτικού Η2O2 ίση με 60% της στοιγειομετρικής ποσότητας που απαιτείται για πλήρη οξείδωση του αρχικού ρύπου. Στην εικόνα. 5-7 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα προφίλ μετατροπής ρύπου-γρόνου, ενώ στον πίνακα 5-4 συγκεντρώνονται τα αντίστοιχα ποσοστά μετατροπής του αρχικού ρύπου, του COD και του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, καθώς επίσης και οι φαινόμενες σταθερές ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξεως που υπολογίστηκαν για κάθε συστατικό σύμφωνα με την Εξ. (5.11) (έως 75% μετατροπή). όπως προκύπτει, η δραστικότητα μειώνεται με τη σειρά γαλλικό οξύ > 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ > βενζοϊκό οξύ, δηλαδή μειώνεται όσο λιγοστεύει ο αριθμός των ομάδων που είναι δότες ηλεκτρονίων. Η παρουσία των συγκεκριμένων ομάδων διευκολύνει την ηλεκτρονιόφιλη επίθεση των ριζών υδροξυλίου στον αρωματικό δακτύλιο<sup>92, 118</sup>, γεγονός που είναι πιο έκδηλο στην περίπτωση του γαλλικού οξέος (φέρει τρεις ομάδες δότες ηλεκτρονίων) το οποίο οξειδώνεται ραγδαία μέσα στα πρώτα 15 min της αντίδρασης (μην επιτρέποντας τον ακριβή υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας).

Ένα επιπρόσθετο πείραμα διεξήχθη με το π-κουμαρικό οξύ (4υδροξυκινναμικό οξύ, 4-HCA), το οποίο ανήκει στα παράγωγα του κινναμικού οξέος που συνήθως απαντώνται σε αγροβιομηχανικά απόβλητα και τα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται επίσης στην εικόνα 5-7 και τον πίνακα 5-4. Είναι προφανές ότι το 4-HCA είναι πιο επιρρεπές στην οξείδωση από το 4υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-HBA) (η αντίστοιχη ένωση της οικογένειας του BA), γεγονός που υποδεικνύει ότι ο εξωκυκλικός διπλός δεσμός που εμπεριέχεται στα παράγωγα του κινναμικού οξέος ενισχύει την δραστικότητα των συγκεκριμένων ενώσεων κατά την διεργασία φωτο-Φέντον. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του κινναμικού οξέος, του οποίου ο ρυθμός οξείδωσης ήταν διπλάσιος του αντίστοιχου ρυθμού του βενζοϊκού οξέος (αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται).


Εικόνα 5-7. Προφίλ μετατροπής-χρόνου του βενζοϊκού οξέος, παραγώγων του και 4-κουμαρικού οξέος. Πειραματικές συνθήκες:  $[0\xi \dot{v}]_0$ : 50 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15: 0,6 g L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2]_0$ : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας για πλήρη οξείδωση.

### Πίνακας 5-4

| Δραστικότητα του | βενζοϊκού α | οξέος και | παραγώγων | του. |
|------------------|-------------|-----------|-----------|------|
|------------------|-------------|-----------|-----------|------|

| Οργανική<br>ένωση | $k_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) | $X_{ m acid}$ (%) $^{lpha}$ | $X_{\rm acid}$ (%) $^{\beta}$ | $X_{\text{COD}}$ (%) <sup><math>\beta</math></sup> | $X_{\rm H2O2}$ (%) <sup>β</sup> |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
| BA                | 0,02                           | 18                          | 100                           | 87,9   | 93                              |
| 4-HBA             | 0,024                          | 36                          | 100                           | 87,6   | 100                             |
| GA                | ΔΠ                             | 100                         | 100                           | 83,9   | 100                             |
| 4-HCA             | 0,038                          | 52                          | 100                           | 98,9   | 100                             |

Πειραματικές συνθήκες: βλ. Εικ. 5-7. ΔΠ: δεν προσδιορίστηκε

<sup>α</sup> Τιμές στα 15 min αντίδρασης

<sup>β</sup> Τιμές στα 240 min αντίδρασης

### 5.6. Αεροβία ΒιοαπολομηΣιμοτητα

Σε μία προσπάθεια να διερευνηθεί η επίδραση της οξείδωσης με φωτο-Φέντον στην αερόβια βιοαποδομησιμότητα, δημιουργήθηκαν υδατικά διαλύματα των 150 και 450 mg L<sup>-1</sup> βενζοϊκού οξέος και υποβλήθησαν σε οξείδωση για 240 min, παρουσία καταλύτη σε συγκέντρωση 0,6 g  $L^{-1}$  και οξειδωτικού  $H_2O_2$  σε συγκέντρωση ίση με 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας που απαιτείται για πλήρη οξείδωση. Τα εναπομείναντα διαλύματα εμβολιάστηκαν με ενεργό ιλύ σε δοκιμές ανακινούμενων φιαλών. Παράλληλα, μη επεξεργασμένα διαλύματα επίσης εμβολιάστηκαν με ενεργό ιλύ κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες. Η εικόνα 5-8 δείχνει τα προφίλ μετατροπής COD συναρτήσει του χρόνου σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών βιοαποδομησιμότητας.

Η οξείδωση με φωτο-Φέντον προκάλεσε 72% και 16% μείωση του COD στα διαλύματα με αρχική συγκέντρωση BA 150 και 450 mg L<sup>-1</sup>, αντιστοίχως. Όταν τα αρχικά, μη επεξεργασμένα δείγματα υποβλήθηκαν απευθείας σε αερόβια βιολογική επεξεργασία, οι αντίστοιχες τιμές, μετά από 12 ημέρες επώασης, ήταν 30% και 37%, που καταδεικνύουν χαμηλούς ρυθμούς βιοαποδόμησης. Ωστόσο, η σύζευξη χημικής οξείδωσης φωτο-Φέντον με αερόβια βιολογική μετεπεξεργασία οδήγησε σε 77% και 69% συνολική απομάκρυνση του COD στα διαλύματα με αρχική συγκέντρωση BA 150 και 450 mg L<sup>-1</sup>, αντιστοίχως.



Εικόνα 5-8. Προφίλ μετατροπής COD - χρόνου κατά την αερόβια βιολογική επεξεργασία μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και OMW: ( $\blacksquare$ , $\Box$ ) διάλυμα BA 150 mg L<sup>-1</sup>, ( $\bullet$ , $\circ$ ) διάλυμα BA 450 mg L<sup>-1</sup>, ( $\blacktriangle$ , $\Delta$ ) OMW. Κλειστά σύμβολα: χωρίς χημική προεπεξεργασία, Ανοιχτά σύμβολα: προεπεξεργασμένο με φωτο-Φέντον (πειραματικές συνθήκες: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 : 0,6 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> : 60% της στοιχειομετρικής ποσότητας).

Η βελτιωμένη δράση του συνδυασμού των δύο διεργασιών ήταν πιο εμφανής στην περίπτωση της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης BA (450 mg L<sup>-1</sup>), αν και η απομάκρυνση του COD κατά το βήμα φωτο-Φέντον ήταν σχετικά χαμηλή. Ωστόσο, αυτή η συνέργεια ήταν λιγότερο φανερή στην περίπτωση της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης BA (150 mg L<sup>-1</sup>), εφόσον, για τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού περιεχομένου είχε ήδη απομακρυνθεί στο χημικό βήμα που προηγείται του βιολογικού.

Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι, αν και τα οξειδωμένα παραπροϊόντα φαίνεται να είναι περισσότερο άμεσα βιοαποδομήσιμα από το αρχικό BA, παρουσιάζουν μεγαλύτερη οικοτοξικότητα στα θαλάσσια βακτήρια V. fischeri. Η μείωση της βιοφωταύγειας των βακτηρίων που προκλήθηκε από ανεπεξέργαστο διάλυμα BA των 150 και 450 mg  $L^{-1}$  μετρήθηκε σε 9% και 25%, αντιστοίχως, σε αντίθεση με τα επεξεργασμένα δείγματα (φωτο-Φέντον) όπου οι αντίστοιχες τιμές αυξήθηκαν σε 87% και 83%. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Oller et al.<sup>119</sup> και Zapata et al.<sup>120</sup> που επιβεβαιώνουν ότι η επεξεργασία φωτο-Φέντον παρουσία ηλιακού φωτός διαλυμάτων που περιέγουν φυτοφάρμακα, ενισγύει την αερόβια βιοαποδομησιμότητα αν και φαίνεται να αυξάνει την οικοτοξικότητά τους στο V. fischeri. Οι συγγραφείς αποδίδουν το συγκεκριμένο γεγονός στη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών που απαντώνται στην ενεργό ιλύ, σε σχέση με τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές οικοτοξικότητας (V. fischeri) στην παρουσία βιοανθεκτικών συστατικών. Στην παρούσα εργασία, η αύξηση στην τοξικότητα δεν μπορεί να αποδοθεί σε εναπομένον οξειδωτικό, επειδή αυτό απομακρύνθηκε πριν από τις δοκιμές τοξικότητας και βιοαποδομησιμότητας. Ωστόσο, η πιθανότητα να οφείλεται μερικώς στον διαλελυμένο σίδηρο, δεν μπορεί να αποκλειστεί.

Σε μια τελευταία σειρά πειραμάτων, διερευνήθηκε η δυνατότητα σύζευξης χημικής και βιολογικής οξείδωσης για πραγματικά αγροβιομηχανικά απόβλητα που προκύπτουν από την επεξεργασία ελαιολάδου (OMW). Το απόβλητο αρχικά διηθήθηκε προκειμένου να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά και κατόπιν αραιώθηκε με νερό ώστε να καταλήξει σε αρχική συγκέντρωση 1400 mg L<sup>-1</sup> COD. Έπειτα υποβλήθηκε σε οξείδωση με φωτο-Φέντον, παρουσία 0,6 g L<sup>-1</sup> καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 και 1900 mg L<sup>-1</sup> οξειδωτικό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>· αυτή η ποσότητα οξειδωτικού αντιστοιχεί σε 60% του στοιχειομετρικού ποσού που απαιτείται για την πλήρη ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης του OMW, υποθέτοντας ότι το μετρούμενο COD οφείλεται εξ ολοκλήρου στο βενζοϊκό οξύ.

Μετά από 240 min οξείδωσης, που οδήγησε σε 34% απομάκρυνση του COD, το απόβλητο εμβολιάστηκε με ενεργό ιλύ. Ομοίως, το ανεπεξέργαστο OMW επίσης εμβολιάστηκε με ενεργό ιλύ, κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες. Τα προφίλ απομάκρυνσης COD – χρόνου τόσο για το επεξεργασμένο όσο και για το ανεπεξέργαστο OMW παρουσιάζονται στην εικόνα 5-8. Η απευθείας βιολογική επεξεργασία προκάλεσε 68% απομάκρυνση του COD μετά από 12 μέρες επώασης, ενώ η αντίστοιχη απομάκρυνση για τη συζευγμένη επεξεργασία ήταν 75%. Αν και τόσο το αρχικό όσο και το οξειδωμένο δείγμα ΟΜW παρουσίασαν μεγάλη οικοτοξικότητα (89% και 78%, αντίστοιχα), ωστόσο ήταν σχετικά άμεσα βιοαποδομήσιμα με την πορεία του COD σχεδόν πανομοιότυπη. Η οικοτοξικότητα του οξειδωμένου COD δεν μπορεί να αποδοθεί στο οξειδωτικό που έχει απομείνει ή και στην παρουσία διαλελυμένου σιδήρου, μιας και το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει απομακρυνθεί πριν τις δοκιμές οικοτοξικότητας και βιοαποδομησιμότητας και η συγκέντρωση του διαλελυμένου σιδήρου είναι πολύ χαμηλή (0,2 mg  $L^{-1}$ ). Επομένως, η μεγάλη οικοτοξικότητα ενδεχομένως να οφείλεται στην πολύπλοκη οργανική μήτρα και το αυξημένο περιεχόμενο COD του OMW.

Τα χρωματογραφήματα (HPLC) του αρχικού ανεπεξέργαστου OMW και των επεξεργασμένων δειγμάτων μετά από (α) χημική επεξεργασία και (β) συζευγμένη χημική και βιολογική οξείδωση, παρουσιάζονται στην εικόνα 5-9. Όπως φαίνεται καθαρά, οι περισσότερες κορυφές που εμφανίζονται στο αρχικό ανεπεξέργαστο απόβλητο, εξαφανίζονται σταδιακά μετά από χημική προεπεξεργασία με φωτο-Φέντον που ακολουθείται από αερόβια βιολογική οξείδωση. Επομένως, ένα σύστημα που συνδυάζει φωτοχημική και βιολογική διεργασία, δύναται να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία στην επεξεργασία των αγροβιομηχανικών αποβλήτων.



Εικόνα 5-9. Χρωματογραφήματα HPLC ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων δειγμάτων OMW.

## 5.7. Συνοπτικά Αποτελέσματα

Ως προς την ετερογενή φωτοκατάλυση με διεργασία φωτο-Φέντον, παρουσία οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15), αποδείχθηκε ότι αποτελεί μία ικανοποιητική μέθοδο επεξεργασίας για πρότυπα υδατικά διαλύματα βενζοϊκού οξέος και παρεμφερών οργανικών ενώσεων, όπως 4-μονοϋδροξυβενζοϊκό, 4-κουμαρικό και γαλλικό οξύ.

Η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας, τόσο ως προς την μετατροπή του αρχικού μορίου όσο και ως προς την απομάκρυνση του COD του διαλύματος, επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η συγκέντρωση του καταλύτη και η αρχική συγκέντρωση του οργανικού ρύπου.

Η αποδόμηση του BA με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και λαμβάνει χώρα μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης αρωματικού χαρακτήρα και ενώσεων που προκύπτουν από ρήξη του αρωματικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα, έγινε ταυτοποίηση των μονοϋδροξυβενζοϊκών οξέων ( < 2,5 mg L<sup>-1</sup>) και του οξαλικού οξέος, το οποίο ήταν και το κυρίαρχο, από πλευράς συγκέντρωσης, ενδιάμεσο συστατικό. Επίσης, ανιχνεύτηκαν ίχνη GA. Το BA και ενδεχομένως και άλλα αρωματικά ενδιάμεσα

οργανικά συστατικά υπόκεινται σε γρήγορη ρήξη του αρωματικού δακτυλίου. Η εναπομένουσα ποσότητα COD στο επεξεργασμένο διάλυμα και οι αυξημένες τιμές τοξικότητας που παρατηρήθηκαν σε σχέση με το αρχικό ανεπεξέργαστο διάλυμα, υποδεικνύουν ότι κάποια από τα μη ανιχνεύσιμα ή ταυτοποιήσιμα προϊόντα οξείδωσης είναι περισσότερο τοξικά από το αρχικό μόριο BA.

Τα προϊόντα οξείδωσης του BA (4-υδροξυβενζοϊκό και γαλλικό οξύ) και παρεμφερή συστατικά (π-κουμαρικό οξύ) ήταν επίσης επιρρεπή στην αποδόμηση με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον. Η αντιδραστικότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό των ομάδων υδροξυλίου που βρίσκονται αγκυρωμένες στον αρωματικό δακτύλιο. Ενώσεις με μία ομάδα υδροξυλίου στον αρωματικό δακτύλιο οξειδώνονται άμεσα, ενώ ο ρυθμός οξείδωσης ενισχύεται με την αύξηση του αριθμού των αγκυρωμένων ριζών υδροξυλίου. Αντίστοιχα, η απομάκρυνση του πρόδρομου μορίου, BA, συνοδεύεται από χαμηλότερο ρυθμό οξείδωσης.

Η προεπεξεργασία των πρότυπων διαλυμάτων ΒΑ με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον ενίσχυσε την αερόβια αποδομησιμότητα του αρχικού διαλύματος. Όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και σε δοκιμή που έγινε με πραγματικό απόβλητο από ελαιουργείο (OMW). Συνεπώς, η ετερογενής διεργασία φωτο-Φέντον θα μπορούσε να συμμετέχει επιτυχώς σε μία συνδυασμένη δράση διάφορων μεθόδων επεξεργασίας με στόχο την αποτελεσματική διαχείριση αποβλήτων αγροβιομηχανικού τύπου.

# 6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΗΛΙΑΚΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΦΩΤΟ-ΦΕΝΤΟΝ

# 6.1. Προκαταρκτικά Πειραμάτα Φωτολύσης και Οξειδώσης από Υπεροξείδιο του Υδρογονού

Πριν την έναρξη των βασικών πειραμάτων ομογενούς φωτοκατάλυσης με διεργασία φωτο-Φέντον έγιναν προκαταρκτικά πειράματα προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα μείωσης του οργανικού φορτίου ή και των ενεργών ουσιών του μίγματος φυτοφαρμάκων λόγω της επίδρασης άλλων παραγόντων (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία, οξείδωση από H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) πέραν της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Αρχικά, το μίγμα εισάγεται στον πιλοτικό φωτοαντιδραστήρα και υποβάλλεται σε ακτινοβόληση, απουσία σιδήρου αλλά με συνεχή προσθήκη Η<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ώστε η συγκέντρωση του οξειδωτικού να διατηρείται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος μεταξύ 100 και 300 mg L<sup>-1</sup>. Μετά από 350 min ( $t_{30W}$ ) και την κατανάλωση 2 mM Η2Ο2 όλα τα ενεργά συστατικά επιδέχονται μερική αποδόμηση (μεταξύ 35 και 80%). Ωστόσο, η τιμή του DOC παρέμεινε σχεδόν σταθερή σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας, με μια ελαφριά μείωση 4% στο τέλος. Σε επόμενο πείραμα διερευνήθηκε η επίδραση της παρουσίας σιδήρου (20 mg  $L^{-1}$ ), δίχως την προσθήκη άλλων αντιδραστηρίων. Σε αυτή την περίπτωση, μετά από 300 min ( $t_{30W}$ ), η μείωση που παρατηρήθηκε στα ενεργά συστατικά ήταν πολύ μικρότερη (μεταξύ 3 και 17%), ενώ δεν παρατηρήθηκε καθόλου ανοργανοποίηση. Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του μίγματος με διεργασία φωτο-Φέντον (Εικ. 6-1 και Πιν. 6-1), μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντη όποια επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στη μήτρα του αποβλήτου.

# 6.2. Φωτοκαταλυτική Επεξεργάσια με Διεργάσια φωτο-Φεντόν Παρουσία Ηλιακού Φωτός: Επιαράση Είδους και Συγκεντρώσης Ομογενους Καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία με διεργασία φωτο-Φέντον του μίγματος των πέντε εμπορικών φυτοφαρμάκων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας δύο είδη

σιδήρου (Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>) σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (5, 20 και 55 mg L<sup>-1</sup>), οι οποίες επιλέχθηκαν βάσει προηγούμενων μελετών που έδειξαν ότι το βέλτιστο εύρος τιμών της συγκέντρωσης του σιδήρου για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα, παρουσία ηλιακού φωτός, είναι 0,2-0,5 mM<sup>121</sup>. Τα συστατικά διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό ωσότου κάθε ενεργή ουσία να φτάσει αρχική συγκέντρωση DOC ίση με 40 mg L<sup>-1</sup>, έτσι ώστε το μίγμα να έχει αρχικό DOC ίσο με 200 mg L<sup>-1</sup>.Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων που αντιστοιχούν σε 40 mg L<sup>-1</sup> DOC έκαστη, είναι 84 mg L<sup>-1</sup> (oxamyl), 22 mg L<sup>-1</sup> (methomyl), 20 mg L<sup>-1</sup> (imidacloprid), 32 mg L<sup>-1</sup> (dimethoate) και 54 mg L<sup>-1</sup> (pyrimethanil).

Στην εικόνα 6-1 φαίνεται η εξέλιξη της ανοργανοποίησης του μίγματος των φυτοφαρμάκων που επιτυγχάνεται στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις  $Fe^{2+}$  και οι αντίστοιχες απαιτήσεις σε  $H_2O_2$  κατά την επεξεργασία. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά που ελήφθησαν σε αντίστοιχα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε  $Fe^{3+}$ , ιδιαίτερα στις χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου.



Εικόνα 6-1. Ανοργανοποίηση του μίγματος φυτοφαρμάκων (DOC<sub>0</sub>=200 mg L<sup>-1</sup>) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $Fe^{2+}$  με την αντίστοιχη καταναλισκόμενη ποσότητα  $H_2O_2$ 

Ο πίνακας 6-1 συγκρίνει την κατανάλωση του  $H_2O_2$  και τον χρόνο ακτινοβόλησης για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις των δύο ειδών σιδήρου,

κατά τα πειράματα φωτο-Φέντον. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές του DOC ανάμεσα στον δισθενή και τρισθενή σίδηρο, αν και αυτό δεν συμβαίνει και στην περίπτωση που θεωρήσουμε την αποδόμηση του κάθε φυτοφαρμάκου ξεχωριστά, όπως θα συζητηθεί παρακάτω (βλ. Πιν. 6-2).

Το αλάτι του δισθενούς σιδήρου μετατρέπεται ραγδαία σε τρισθενή σίδηρο εφόσον υπάρχει περίσσεια  $H_2O_2$  (τα πρώτα δευτερόλεπτα μετά την προσθήκη  $H_2O_2$ ), αλλά οι ρίζες υδροξυλίου HO' που παράγονται από την αντίδραση Φέντον (Εξ. (2.12)) δεν επαρκούν για σημαντική οξείδωση των οργανικών ουσιών. Όταν χρησιμοποιείται αλάτι τρισθενούς σιδήρου, ο σίδηρος ανάγεται σε δισθενή, κυρίως από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και το  $H_2O_2$  (Εξ. (5.7)).

### Πίνακας 6-1

Καταναλισκόμενη ποσότητα  $H_2O_2$  και κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβόλησης που απαιτούνται για την αποδόμηση με διεργασία φωτο-Φέντον όλων των ενεργών ουσιών που περιέχονται στο μίγμα φυτοφαρμάκων (ολικό  $DOC_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) με τη χρήση διαφορετικών ειδών και συγκεντρώσεων σιδήρου.

| Συγκέ<br>σιδήρ   | ντρωση<br>ου(mg L <sup>-</sup> | Πλήρης αποδό<br>ουσιών | μηση των ενεργών | 75% ανοργανο<br>μίγματος | ποίηση του    |
|------------------|--------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------|---------------|
| 1)               |                                | $t_{30W}$ (min)        | $H_2O_2$ (mM)    | $t_{30W}$ (min)          | $H_2O_2$ (mM) |
| Fe <sup>2+</sup> |                                |                        |                  |                          |               |
|                  | 5                              | 175                    | 38               | 460                      | 75            |
|                  | 20                             | 50                     | 16               | 220                      | 50            |
|                  | 55                             | 35                     | 17               | 125                      | 48            |
| Fe <sup>3+</sup> |                                |                        |                  |                          |               |
|                  | 5                              | 200                    | 47               | 500                      | 78            |
|                  | 20                             | 55                     | 17               | 220                      | 54            |
|                  | 55                             | 36                     | 15               | 155                      | 50            |

Η ακτινοβολία φωτός με μήκος κύματος έως 580 nm οδηγεί σε φωτοαναγωγή του διαλελυμένου τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή<sup>122</sup>. Αρχικά συμβαίνει μια αντίδραση μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη L προς το μέταλλο. Αργότερα διαχωρίζονται τα ενδιάμεσα σύμπλοκα, όπως φαίνεται στην Εξ. (6.1)<sup>123</sup>. Υποκαταστάτης μπορεί να είναι οποιαδήποτε βάση Lewis<sup>†</sup> ικανή να σχηματίσει σύμπλοκο με τον τρισθενή σίδηρο (OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, R-COO<sup>-</sup>, R-OH, R-NH<sub>2</sub>, κτλ.). Ανάλογα με τον υποκαταστάτη, το προϊόν μπορεί να είναι μια ρίζα υδροξυλίου, όπως στην Εξ. (6.2) και (6.3) ή κάποια άλλη ρίζα που προέρχεται από αυτόν.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO' + OH^-$$
 (2.12)

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Κάθε χημικό σωματίδιο που μπορεί να διαθέσει και να μοιραστεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων με ένα άλλο σωματίδιο (οξύ κατά Lewis) προς σχηματισμό άλατος κατά Lewis.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$$
 (5.7)

$$[Fe^{3+}L] + hv \rightarrow [Fe^{3+}L]^* \rightarrow Fe^{2+} + L^{\bullet}$$
 (6.1)

$$[Fe(H_2O)]^{3+} + hv \to Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^+$$
 (6.2)

$$\left[\mathrm{Fe(OH)}\right]^{2+} + hv \to \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HO}^{\bullet}$$
(6.3)

Τα σύμπλοκα τρισθενούς σιδήρου απορροφούν ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος, ανάλογα με το συμπλοκοποιητικό σωματίδιο και η Εξ. (6.1) λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά μήκη κύματος, διαφορετικής κβαντικής απόδοσης. Το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας φωτο-Φέντον, επειδή επηρεάζει σημαντικά το είδος των συμπλόκων που θα σχηματιστούν. Έτσι, το pH 2,8 έχει καθιερωθεί ως το βέλτιστο pH για την επεξεργασία με φωτο-Φέντον, επειδή στη συγκεκριμένη τιμή δε λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση και το κυρίαρχο είδος σιδήρου μέσα στο υδατικό διάλυμα είναι το [Fe(OH)]<sup>2+</sup>, που συνιστά το περισσότερο φωτοδραστικό σύμπλοκο τρισθενούς σιδήρου με νερό<sup>124</sup>.

Καθώς το σύστημα συμπεριφέρεται ανεξάρτητα της αρχικής κατάστασης οξείδωσης του σιδήρου, ο δισθενής σίδηρος δεν μπορεί, συνήθως, να διαχωριστεί από τον τρισθενή σίδηρο στον μηχανισμό της αντίδρασης. Όμως, στην πράξη, ίσως παρατηρηθούν διαφοροποιήσεις στους ρυθμούς αποδόμησης. Η παρουσία του Fe<sup>2+</sup> προκαλεί μία αρχική φάση ραγδαίας αποδόμησης<sup>125</sup>. Το εύρος αυτής της φάσης εξαρτάται από τη μοριακή αναλογία συγκεντρώσεων σιδήρου/οργανικού ρύπου. Αντίθετα, όταν ο Fe<sup>3+</sup> είναι η αρχική πηγή σιδήρου, ο ρυθμός οξείδωσης είναι χαμηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό στην περίπτωση του Fe<sup>2+</sup>, πιθανώς εξαιτίας του γεγονότος ότι καθώς ο Fe<sup>3+</sup> ανάγεται προς Fe<sup>2+</sup>, οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται πιο αργά<sup>126</sup>.

Αξίζει να αναφερθεί ότι με 5 mg L<sup>-1</sup> σιδήρου η επεξεργασία είναι εμφανώς λιγότερο αποδοτική (αργή αποδόμηση των φυτοφαρμάκων, απαίτηση μεγαλύτερων χρόνων για επαρκή ανοργανοποίηση και κατανάλωση περισσότερου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Αυτό συμβαίνει επειδή όταν η συγκέντρωση σιδήρου είναι πολύ χαμηλή, ο περιοριστικός παράγοντας της διεργασίας φωτο-Φέντον είναι η συγκέντρωση του καταλύτη και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> καταναλώνεται σε δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως η Εξ. (5.7). Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις προαναφερόμενες παραμέτρους όταν χρησιμοποιήθηκαν οι δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου (20 και 55 mg L<sup>-1</sup>), αν και, όπως και ήταν αναμενόμενο, τα αποτελέσματα ήταν ελαφρώς καλύτερα στην περίπτωση των 55 mg L<sup>-1</sup>. Η εξήγηση είναι ότι, λόγω του σχεδιασμού του συγκεκριμένου φωτοαντιδραστήρα, η συγκέντρωση του σιδήρου είναι και στις δύο περιπτώσεις αρκετή για να απορροφήσει όλη την ηλιακή ακτινοβολία. Επομένως, οι Εξ. (6.2) και (6.3) μεγιστοποιούνται, επιτρέποντας τη γρήγορη αναγέννηση των ιόντων δισθενούς σιδήρου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η ποσότητα των απορροφημένων φωτονίων είναι σχεδόν ίδια για 20 και 55 mg L<sup>-1</sup>

Θα έπρεπε να αναφερθεί ότι όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του σιδήρου, τόσο λιγότερα είναι τα φωτόνια που φτάνουν στον κεντρικό άξονα του Εντούτοις, να φωτοαντιδραστήρα. μπορεί ειπωθεί ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου, απαιτείται μικρότερη ποσότητα H2O2 για την ίδια αποδόμηση. Αυτό ισχύει γιατί, παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων σιδήρου, η διεργασία επιταχύνεται εξαιτίας δύο πρόσθετων πλεονεκτημάτων. Η φωτοκαταλυτική αναγέννηση του  $Fe^{2+}$  από τον  $Fe^{3+}$  είναι γρηγορότερη και υπάρχουν πάντα διαθέσιμα ιόντα δισθενούς σιδήρου για να καταναλώσουν το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και να παράγουν ρίζες υδροξυλίου. Επίσης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου αξιοποιείται καλύτερα, αφού καταναλώνεται κυρίως σε «χρήσιμες» αντιδράσεις. Όταν η διεργασία είναι πολύ αργή, μέρος του οξειδωτικού αποδομείται προς μοριακό οξυγόνο και νερό, χωρίς να συμμετέχει στην οξείδωση των οργανικών ρύπων. Οι Εξ. (6.4), (2.16) και (5.2) δείχνουν κάποιες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στη μήτρα του αποβλήτου, όταν η συγκέντρωση του H2O2 είναι πολύ υψηλή<sup>27, 127</sup>.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \tag{6.4}$$

$$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \tag{2.16}$$

$$HO_2 + HO \to H_2O + O_2 \tag{5.2}$$

Οι αντιδράσεις αυτές ελαττώνουν την απόδοση της διεργασίας φωτο-Φέντον, μιας και η κατανάλωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου δεν σχετίζονται σημαντικά με την αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Η εξέλιξη της απομάκρυνσης των ενεργών οργανικών συστατικών που περιέχονται στο μίγμα, κατά την επεξεργασία, παρακολουθήθηκε με ανάλυση HPLC. Όλα τα αποτελέσματα ακολουθούν κινητική μηδενικής τάξης, που σημαίνει ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του εκάστοτε οργανικού ρύπου είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσής του στο μίγμα, αλλά εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου και συνεπώς, σε συνθήκες περίσσειας οξειδωτικού, από την συγκέντρωση του σιδήρου. Σε όλα τα πειράματα η συγκέντρωση του  $H_2O_2$  διατηρήθηκε σταθερή μεταξύ 100 και 500 mg L<sup>-1</sup>, οπότε οι σταθερές ταχύτητας (*k*) αναμένονται να αυξηθούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου. Στον πίνακα 6-2 παρουσιάζονται οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης που υπακούει σε κινητική μηδενικής τάξης, για το κάθε φυτοφάρμακο που εμπεριέχεται στο μίγμα με αρχικό DOC 200 mg L<sup>-1</sup>, παρουσία δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου, σε τρεις διαφορετικές συγκέντρωση του σιδήρου, φαινόμενο, οι σταθερές *k* αυξάνονται καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του σιδήρου, φαινόμενο που είναι πιο έκδηλο στην περίπτωση του Fe<sup>2+</sup>, εξαιτίας της προαναφερόμενης φάσης της ραγδαίας αρχικής αποδόμησης.

### Πίνακας 6-2

Σταθερές κινητικής μηδενικής τάξης (k, mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), συντελεστές γραμμικής παλινδρόμησης (R<sup>2</sup>) και τυπική απόκλιση (SD) για κάθε φυτοφάρμακο που υπόκειται σε επεξεργασία με διεργασία φωτο-Φέντον.

|              |  | 、<br>、       |              |  | \            |              |
|--------------|--|--------------|--------------|--|--------------|--------------|
| Ένωση        | $\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{mg} L^{-1})$ |              |              | $\operatorname{Fe}^{3+}(\operatorname{mg} L^{-1})$ |              |              |
|              | 5  | 20           | 55           | 5  | 20           | 55           |
|              | 0,47   | 1,48         | 0,29         | 0,29   | 1,34         | 2,50         |
| Oxamyl       | $(R^2:0,99)$                                       | $(R^2:0,99)$ | $(R^2:0,9)$  | $(R^2:0,91)$                                       | $(R^2:0,98)$ | $(R^2:0,96)$ |
| -            | (SD: 3,18)   | (SD: 2,94)   | (SD: 3,41)   | (SD: 2,87)   | (SD: 3,00)   | (SD: 3,22)   |
|              | 0,11   | 0,40         | 0,55         | 0,10   | 0,36         | 0,47         |
| Methomyl     | $(R^2:0,98)$                                       | $(R^2:0,97)$ | $(R^2:0,93)$ | $(R^2:0,91)$                                       | $(R^2:0,99)$ | $(R^2:0,97)$ |
| -            | (SD: 0,87)   | (SD: 1,34)   | (SD: 2,77)   | (SD: 1,14)   | (SD: 0,97)   | (SD: 1,73)   |
|              | 0,11   | 0,44         | 1,08         | 0,10   | 0,41         | 0,69         |
| Imidacloprid | $(R^2:0,99)$                                       | $(R^2:0,99)$ | $(R^2:0,9)$  | $(R^2:0,91)$                                       | $(R^2:0,99)$ | $(R^2:0,99)$ |
|              | (SD: 0,27)   | (SD: 0,85)   | (SD: 3,42)   | (SD: 0,77)   | (SD: 0,92)   | (SD: 1,00)   |
|              | 0,24   | 0,89         | 0,99         | 0,24   | 0,75         | 1,14         |
| Pyrimethanil | $(R^2:0,99)$                                       | $(R^2:0,96)$ | $(R^2:0,9)$  | $(R^2:0,92)$                                       | $(R^2:0,98)$ | $(R^2:0,99)$ |
|              | (SD: 0,91)   | (SD: 2,76)   | (SD: 3,25)   | (SD: 1,48)   | (SD: 3,21)   | (SD: 0,96)   |
|              | 0,32   | 0,99         | 1,69         | 0,39   | 1,16         | 1,56         |
| Dimethoate   | $(R^2:0,99)$                                       | $(R^2:0,9)$  | $(R^2:0,97)$ | $(R^2:0,97)$                                       | $(R^2:0,99)$ | $(R^2:0,96)$ |
|              | (SD: 2,42)   | (SD: 2,31)   | (SD: 3,00)   | (SD: 2,58)   | (SD: 3,15)   | (SD: 3,22)   |

Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του σιδήρου (υψηλότερη αναλογία μοριακής συγκέντρωσης σιδήρου / ρύπου), το συγκεκριμένο φαινόμενο γίνεται πιο εμφανές, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όταν ο βασικός σκοπός της επεξεργασίας είναι η σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, δεν έχει ουσιαστική σημασία ποιο είδος σιδήρου (δισθενής ή τρισθενής) θα χρησιμοποιηθεί,

αρκεί η συγκέντρωσή του να μην είναι πολύ υψηλή (κλίμακα mM). Το ίδιο ισχύει όταν ο χρόνος της αντίδρασης αναμένεται να είναι μεγαλύτερος των μερικών λεπτών.

Στην εικόνα 6-2 φαίνεται η σύγκριση της πορείας των τριών από τα πέντε φυτοφαρμάκων (oxamyl, methomyl, pyrimethanil) κατά την επεξεργασία με φωτο-Φέντον σε 55 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> ή Fe<sup>3+</sup>. Τα αποτελέσματα ήταν όμοια για τα υπόλοιπα δύο φυτοφάρμακα και γι' αυτό παραλείπεται η αναφορά σε αυτά. Όταν χρησιμοποιείται δισθενής σίδηρος, παρατηρούνται δύο στάδια αντίδρασης. Αρχικά, συμβαίνει μια ραγδαία αποδόμηση των ρύπων κατά τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης (απότομη κλίση), η οποία ακολουθείται από μια πιο αργή φάση όπου λαμβάνει χώρα ήπια οξείδωση των ρύπων έως την ολοκληρωτική απομάκρυνση. Η γρήγορη απομάκρυνση στο αρχικό στάδιο πιθανώς να οφείλεται στη μεγάλη παραγωγή ριζών υδροξυλίου που συμβαίνει κατά την οξείδωση του Fe<sup>2+</sup> σε Fe<sup>3+</sup> (Εξ. (2.12)), που ακολουθείται από την αναγέννηση του Fe<sup>2+</sup> με μία αντίδραση που προωθείται από την ηλιακή ακτινοβολία. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και για τις τρεις συγκεντρώσεις σιδήρου, αλλά ήταν πιο έντονο στις δύο υψηλότερες.



Εικόνα 6-2. Μείωση της συγκέντρωσης τριών φυτοφαρμάκων που περιέχονται σε μίγμα με αρχικό DOC 200 mg L<sup>-1</sup>, όταν αυτό υπόκειται σε επεξεργασία με φωτο-Φέντον, παρουσία 55 mg L<sup>-1</sup> σιδήρου.

Από τα δύο είδη σιδήρου, ο  $Fe^{2+}$  ήταν ελαφρώς πιο αποτελεσματικός, ενώ με 20 mg L<sup>-1</sup> ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν ελάχιστα πιο αργός σε σχέση με τα 55 mg L<sup>-1</sup>, επιτρέποντας επαρκή επεξεργασία δίχως την προσθήκη μεγάλης ποσότητας σιδήρου. Βάσει όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων, επιλέχθηκαν να χρησιμοποιούνται τα 20 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> στα πειράματα που ακολουθούν.

## 6.3. Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία με Αντιδράστηριο Φεντόν: Συγκριτική Μελετή με φωτο-Φεντόν

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μίγματος φυτοφαρμάκων με εφαρμογή του αντιδραστηρίου Φέντον για δύο διαφορετικά είδη σιδήρου ως καταλύτη (Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>) σε συγκέντρωση 20 mg L<sup>-1</sup> και με δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις DOC (50 και 100 mg  $L^{-1}$ ). Ως αρχική τιμή DOC δεν χρησιμοποιήθηκαν τα 200 mg  $L^{-1}$ , όπως στην μελέτη που προηγήθηκε με διεργασία φωτο-Φέντον, ώστε να δύναται να επιτευχθεί σημαντική αποδόμηση των ρύπων μέσα σε λογικό χρόνο επεξεργασίας. Παράλληλα, για λόγους άμεσης σύγκρισης με την αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου Φέντον, διεξήγθηκε πείραμα φωτο-Φέντον κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας για μίγμα φυτοφαρμάκων (DOC<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>) και παρουσία 20 mg L<sup>-1</sup> δισθενούς σιδήρου. Στην εικόνα 6-3 γίνεται η σύγκριση της πορείας της ανοργανοποίησης του μίγματος μεταξύ των αντιδραστηρίων Φέντον και φωτο-Φέντον, χρησιμοποιώντας και τα δύο είδη σιδήρου. Προκειμένου να είναι πιο εύκολη η σύγκριση, η ανεξάρτητη μεταβλητή στο πείραμα φωτο-Φέντον εκφράζεται επίσης ως χρόνος αντίδρασης και όχι ως κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβόλησης (t<sub>30W</sub>), όπως γινόταν έως τώρα στα προηγούμενα πειράματα. Η μέση ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία κατά την αντίδραση φωτο-Φέντον προσδιορίστηκε σε 38 W m<sup>-2</sup>.

Όμοια με τα πειράματα φωτο-Φέντον, δεν εντοπίστηκαν σημαντικές διαφορές κατά την επεξεργασία του μίγματος με Φέντον, απουσία φωτός, με χρήση  $Fe^{2+}$  ή  $Fe^{3+}$ . Ο δισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε τρισθενή μέσω της Εξ. (2.12), αλλά παράγονται μικρές ποσότητες HO<sup>•</sup>, εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης σιδήρου (20 mg L<sup>-1</sup>). Η αναγωγή του  $Fe^{3+}$  σε  $Fe^{2+}$  γίνεται μόνο μέσω της Εξ. (5.7), επομένως είναι προφανές ότι και οι δύο διεργασίες έχουν την ίδια συμπεριφορά (σε ό,τι αφορά στην ανοργανοποίηση) μετά το αρχικό στάδιο. Η αντίδραση φωτο-Φέντον είναι πολύ πιο αποτελεσματική (μεγαλύτερος βαθμός ανοργανοποίησης,



Εικόνα 6-3. Σύγκριση του αντιδραστηρίου Φέντον ( $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$ ) σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $DOC_0$  (50 και 100 mg  $L^{-1}$ ) και της διεργασίας φωτο-Φέντον ( $Fe^{2+}$ ) σε αρχική συγκέντρωση  $DOC_0 = 100$  mg  $L^{-1}$ του μίγματος των φυτοφαρμάκων, χρησιμοποιώντας 20 mg  $L^{-1}$  σιδήρου. Ο χρόνος t εκφράζει τον χρόνο αντίδρασης και στις δύο περιπτώσεις.

συντομότεροι χρόνοι επεξεργασίας) από το αντιδραστήριο Φέντον κατά την αποδόμηση του μίγματος των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων με DOC<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>. Επομένως δεν κρίθηκε ουσιώδης η σύγκριση των δύο διεργασιών σε ακόμη χαμηλότερες τιμές DOC<sub>0</sub>, όπως 50 mg L<sup>-1</sup> και για τον λόγο αυτό δεν διεξήχθηκε το αντίστοιχο πείραμα φωτο-Φέντον. Στον πίνακα 6-3 συγκρίνονται οι διεργασίες Φέντον και φωτο-Φέντον σε σχέση με την αποδόμηση του μίγματος φυτοφαρμάκων με DOC<sub>0</sub> 100 mg L<sup>-1</sup>, παρουσία 20 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, χρησιμοποιώντας διαφορετικές παραμέτρους. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι το αντιδραστήριο Φέντον προκάλεσε 35% ανοργανοποίηση μέσα σε 3000 min, ενώ με το φωτο-Φέντον επιτεύχθηκε 80% ανοργανοποίηση μετά από μόλις 240 min αντίδρασης (αντιστοιχεί σε t<sub>30W</sub> = 168 min). Ωστόσο η κατανάλωση του  $H_2O_2$  που απαιτήθηκε για την πλήρη αποδόμηση των ενεργών συστατικών, κυμάνθηκε σε όμοια επίπεδα για τις δύο περιπτώσεις.

### Πίνακας 6-3

Σύγκριση της επεξεργασίας μίγματος φυτοφαρμάκων αρχικού DOC 100 mg  $L^{-1}$ με αντιδραστήριο Φέντον και φωτο-Φέντον (20 mg  $L^{-1}$  Fe<sup>2+</sup>).

|   | Φέντον | φωτο-Φέντον |
|---|--------|-------------|
| Χρόνος αντίδρασης έως την πλήρη αποδόμηση των ενεργών ουσιών (min)        | 820    | 45          |
| Καταναλισκόμενο $H_2O_2$ έως την πλήρη αποδόμηση των ενεργών ουσιών (mM)  | 5,5    | 6           |
| Καταναλισκόμενο H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για 20% ανοργανοποίηση (mM) | 6,7    | 10          |
| Καταναλισκόμενο H2O2 για 35% ανοργανοποίηση (mM)                          | 10     | 15          |

Εξαιτίας του σχετικά μεγάλου χρόνου επεξεργασίας που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση των ενεργών ουσιών ή και την σημαντική ανοργανοποίηση του αποβλήτου, το αντιδραστήριο Φέντον δεν αποτελεί καλή εναλλακτική λύση και, συνεπώς, απορρίφθηκε ως πιθανή προεπεξεργασία για συνδυασμένη δράση χημικής και βιολογικής επεξεργασίας. Είναι φανερό ότι, με χρήση υψηλότερης σιδήρου, αντιδραστήριο Φέντον συγκέντρωσης το θα έδινε καλύτερα της αποτελέσματα, αλλά, εφόσον είναι επιθυμητός 0 προσδιορισμός βιοσυμβατότητας του αποβλήτου σε διαφορετικά στάδια της διεργασίας, η γρησιμοποιούμενη συγκέντρωση του σιδήρου θα πρέπει να είναι ελάγιστη.

Εντούτοις, το αντιδραστήριο Φέντον πιθανόν να διατηρεί κάποια πλεονεκτήματα σε ό,τι αφορά στην συνολική απόδοση της επεξεργασίας, εάν λάβουμε υπόψη μας τη λειτουργία της ηλιακής μονάδας επεξεργασίας. Ο πίνακας 6-3 δείχνει ότι καταναλώνεται λιγότερο υπεροξείδιο του υδρογόνου κατά την επεξεργασία με Φέντον (απουσία φωτός) από ό,τι κατά την αντίστοιχη επεξεργασία με φωτο-Φέντον, προκειμένου να επιτευχθεί ο ίδιος βαθμός ανοργανοποίησης. Αυτό σημαίνει ότι όταν λειτουργεί ο ηλιακός αντιδραστήρας, η ύπαρξη χρονικών περιόδων με απουσία φωτός (βραδινές ώρες ανά 24-ωρο) δύναται να βελτιώσει την απόδοση της επεξεργασίας, αφού οι οργανικοί ρύποι συνεχίζουν, αν και αργά, να ανοργανοποιούνται, καταναλώνοντας H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε χαμηλότερο ρυθμό. Ένας περιορισμός, ωστόσο, είναι ότι η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κατά την περίοδο απουσίας φωτός θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή ώστε να αποφευχθούν παράλληλες αντιδράσεις (βλ. Εξ. (6.4), (2.16) και (5.2)), που θα μπορούσαν να μειώσουν την συνολική απόδοση και να αυξήσουν την κατανάλωση του υπεροξείδιου του υδρογόνου.

### 6.4. Εκτιμήση Τοξικοτητάς και Βιοαπολομησιμοτητάς

Ελήφθησαν δείγματα από διάφορα στάδια της επεξεργασίας του μίγματος φυτοφαρμάκων με διεργασία φωτο-Φέντον και αναλύθηκαν ως προς την τοξικότητα και την βιοαποδομησιμότητά τους. Ο σκοπός των μελετών αυτών ήταν να διερευνηθεί η ενδεχόμενη μείωση της τοξικότητας ή και η ενίσχυση της βιοαποδομησιμότητας του αποβλήτου, που μπορεί να προκύψει με την προεπεξεργασία φωτο-Φέντον στις βέλτιστες συνθήκες, δηλαδή παρουσία δισθενούς σιδήρου σε συγκέντρωση 20 mg  $L^{-1}$ .

Η εικόνα 6-4 δείχνει την εξέλιξη του COD, DOC και AOS κατά την επεξεργασία με φωτο-Φέντον του μίγματος φυτοφαρμάκων. Ο AOS σταδιακά αυξάνει καθώς προχωρά η διεξαγωγή του πειράματος. Τα αποτελέσματα αυτά υπονοούν ότι περισσότερο οξειδωμένα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται κατά την διεργασία, γεγονός που προκαλεί αυτή την αλλαγή στη μέση χημική φύση του μίγματος. Η δημιουργία περισσότερο οξειδωμένων ενδιάμεσων προϊόντων αποτελεί έμμεση ένδειξη της ικανότητας της επεξεργασίας να ενισχύσει την βιοαποδομησιμότητα. Προκειμένου να διερευνηθεί αυτή η πιθανότητα, έγιναν μελέτες βιοαποδομησιμότητας και τοξικότητας σε δείγματα που η ανοργανοποίηση έφτασε έως 75%.



Εικόνα 6-4. Πορεία των παραμέτρων DOC, COD και AOS κατά την επεξεργασία με διεργασία φωτο-Φέντον μίγματος φυτοφαρμάκων. Πειραματικές συνθήκες:  $DOC_0 = 200 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2^+}] = 20 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ ,  $H_2O_2$  σε περίσσεια.

Στην εικόνα 6-5 παρουσιάζονται οι μεταβολές στην τοξικότητα του διαλύματος (εκφράζεται ως ποσοστιαία αναστολή των βακτηρίων όταν αυτά εκτίθενται στο δείγμα για 30 min). Μελετήθηκαν δείγματα που δεν υποβλήθηκαν σε αραίωση αλλά και δείγματα που αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10 και οι καμπύλες τοξικότητας που προέκυψαν φαίνεται να ακολουθούν την ίδια τάση. Στα αραιωμένα δείγματα (1:10) η αναστολή των βακτηρίων ελαττώθηκε από 80%, για το αρχικό μη επεξεργασμένο μίγμα, σε 50% μετά την επεξεργασία με φωτο-Φέντον (τελικό DOC 50 mg L<sup>-1</sup>), αλλά ενδιάμεσα υπήρχαν στάδια όπου η τοξικότητα ήταν ακόμη πιο μειωμένη. Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι η ελάττωση της τοξικότητας ήταν πιο έκδηλη στα δείγματα όπου τα ενεργά συστατικά είχαν εξαφανιστεί εντελώς ( $t_{30W} = 50$  min, DOC 175 mg L<sup>-1</sup>). Σε μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας, η τοξικότητα αυξάνεται ελαφρώς, πιθανώς λόγω του σχηματισμού τελικών προϊόντων, στην παρουσία των οποίων το *V*.fisceri είναι σχετικά ευαίσθητο.



Εικόνα 6-5. Εξέλιξη του DOC και ποσοστιαία αναστολή του *V. fischeri* μετά από 30 min έκθεση σε δείγματα μερικώς επεξεργασμένα με διεργασία φωτο-Φέντον. Πειραματικές συνθήκες: DOC<sub>0</sub> = 200 mg L<sup>-1</sup>,  $[Fe^{2+}] = 20$  mg L<sup>-1</sup>,  $H_2O_2$  σε περίσσεια.

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα των μελετών τοξικότητας είναι οι συχνές μεταβολές που παρατηρούνται στις τιμές της τοξικότητας καθόλη τη διάρκεια της επεξεργασίας, γεγονός που μειώνει σημαντικά το ρόλο της συγκεκριμένης

παραμέτρου σε ό,τι αφορά στον εντοπισμό του βέλτιστου σημείου της επεξεργασίας όπου η βιοαποδομησιμότητα είναι πιο ενισχυμένη και δύναται να γίνει σύζευξη με βιολογική διεργασία. Εντούτοις, η τοξικότητα σε συνδυασμό με τον δείκτη AOS δείχνουν ότι η βιοαποδομησιμότητα μπορεί να αλλάξει δραματικά κατά τη διεργασία. Επομένως, οι συγκεκριμένες μελέτες πρέπει να συνδυάζονται με μελέτες βιοαποδομησιμότητας, ώστε να προκύπτει μια πιο ολοκληρωμένη και καθαρή εικόνα.

Για την διεξαγωγή της δοκιμής βιοαποδομησιμότητας Zahn-Wellens (Z-W) ελήφθησαν έξι δείγματα (όπως φαίνονται σημειωμένα στην εικόνα 6-5) σε διάφορα στάδια της αντίδρασης φωτο-Φέντον, ώστε να διερευνηθεί η αερόβια αποδομησιμότητά τους. Το δείγμα S1 αντιστοιχεί στο αρχικό μίγμα φυτοφαρμάκων, ενώ το S2 έχει υποβληθεί σε ήπια επεξεργασία. Τόσο το S1 όσο και το S2 περιέχουν τα ενεργά συστατικά (oxamyl, methomyl, imidacloprid, dimethoate, pyrimethanil). Το δείγμα S3 περιέχει μόνο ίχνη από τις συγκεκριμένες ενώσεις, ενώ τα υπόλοιπα (S4-S6) δεν περιέχουν καθόλου φυτοφάρμακα. Οι συγκεντρώσεις των πέντε οργανικών συστατικών στα δείγματα S1 και S2, παρακολουθούνταν καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής. Τρία από αυτά (methomyl, imidacloprid και dimethoate) παρέμειναν σταθερά σε όλη τη διάρκεια της μελέτης. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των oxamyl και pyrimethanil παρουσίασαν μείωση με τον χρόνο. Συγκεκριμένα, για το oxamyl βρέθηκε ότι η μείωση της συγκέντρωσής του οφείλεται στην υδρόλυση που υπόκειται σε ουδέτερο pH, σχηματίζοντας την ένωση  $C_5H_{10}N_2O_2S^{128}$ . Η ένωση αυτή δεν βιοαποδομήθηκε κατά τη διάρκεια της δοκιμής Ζ-W, αλλά αποδομήθηκε ραγδαία κατά την επεξεργασία με φωτο-Φέντον και δεν υπήρχε σε χρόνο  $t_{30W} > 50$ min (δείγματα S3 - S6). Η παρακολούθηση της συγκέντρωσής του και περαιτέρω πειράματα υδρόλυσης επιβεβαιώνουν τα παραπάνω αποτελέσματα. Η απομάκρυνση του pyrimethanil αποδίδεται στην προσρόφησή του στη βιομάζα. Μετά το πέρας της δοκιμής Ζ-Ψ, έγινε εκρόφηση των προσροφημένων ενώσεων της βιομάζας σε ακετονιτρίλιο και η ποσότητα του pyrimethanil που ανιχνεύτηκε ήταν σε συμφωνία με το αρχικό ισοζύγιο μάζας. Επομένως, όπως ήταν αναμενόμενο, τα μελετούμενα πέντε οργανικά συστατικά είναι ελάχιστα ή μη βιοαποδομήσιμα. Όπως προκύπτει από την εικόνα 6-6, τα δείγματα S1 και S2 είναι ελάχιστα βιοαποδομήσιμα, με μόλις 50 και 60% βιοαποδομησιμότητα, αντιστοίχως, μετά από εννέα ημέρες βιολογικής επεξεργασίας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων

είναι συνήθως ευκολότερη σε βιολογικούς αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας από ό,τι σε εργαστηριακού τύπου δοκιμή Z-W, το S2 ενδεχομένως να έφτανε το όριο (70%) βιοαποδομησιμότητας βιοαποδομησιμότητα) σε έναν βιολογικό αντιδραστήρα. Ωστόσο, μιας και η βιοανθεκτικότητα των φυτοφαρμάκων (ενεργά συστατικά στα εμπορικά σκευάσματα) έχει αποδειχθεί, οι ενώσεις αυτές δύσκολα θα αποδομούνταν, έστω και σε μικρό ποσοστό, κατά την βιολογική διεργασία. Επίσης, προκειμένου να εξηγηθούν σωστά τα αποτελέσματα του S2, θα έπρεπε να αναφερθεί ότι η δοκιμή Z-W λαμβάνει υπόψη το συνολικό DOC που περιέχεται στο δείγμα και μόλις το 17% του DOC στο αρχικό μίγμα φυτοφαρμάκων αντιστοιχεί στα ενεργά συστατικά. Από την άλλη πλευρά, όλα τα δείγματα που δεν περιείχαν φυτοφάρμακα (δείγματα S3 – S6) έφτασαν το όριο βιοαποδομησιμότητας 70% μέσα σε εννέα ημέρες (DOC < 175 mg  $L^{-1}$ , βλ. Εικ. 6-6).



Εικόνα 6-6. Μελέτη βιοαποδομησιμότητας με τεστ Zahn-Wellens σε μερικώς επεξεργασμένα δείγματα με διεργασία φωτο-Φέντον (για τη σήμανση των δειγμάτων S1-S6 βλ. Διαγρ. 6-5).

Η συνεχής αύξηση της βιοαποδομησιμότητας όσο προχωρά η επεξεργασία, συμφωνεί με την σταδιακή αύξηση του AOS και τη μείωση της τοξικότητας. Αποδεικνύεται, λοιπόν, η δυνατότητα σύζευξης της, ενεργοποιούμενης με ηλιακό φως, διεργασίας φωτο-Φέντον με βιολογική μετεπεξεργασία και η αποτελεσματική εφαρμογή της συνδυασμένης δράσης των δύο διεργασιών στην αποτοξικοποίηση μίγματος εμπορικών φυτοφαρμάκων. Για να βελτιστοποιηθεί το συνδυασμένο σύστημα και να μειωθεί το κόστος, η επεξεργασία με φωτο-Φέντον πρέπει να είναι όσο το δυνατόν συντομότερη, έτσι ώστε, το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό του DOC να απομακρυνθεί μέσω της βιολογικής επεξεργασίας, που αποτελεί αποδεδειγμένα την πιο οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο επεξεργασίας<sup>129</sup>. Επιπλέον. όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα, το στάδιο της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να λήγει τη στιγμή που ολοκληρώνεται η απομάκρυνση των ενεργών ουσιών. Από τη μελέτη της διεργασίας φωτο-Φέντον με διαφορετικά είδη σιδήρου και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, προέκυψε ότι η ποσότητα του υπεροξείδιου του υδρογόνου που απαιτείται μόνο για την αποδόμηση των φυτοφαρμάκων είναι σημαντικά μειωμένη (μεταξύ 15 και 17 mM) σε σχέση με την ποσότητα που απαιτείται για να επιτευγθεί 75% ανοργανοποίηση (βλ. Πιν. 6-1) και για τα δύο είδη σιδήρου σε όλες τις μελετούμενες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, οι απαιτούμενοι χρόνοι ακτινοβόλησης έως την πλήρη απομάκρυνση των ενεργών συστατικών είναι ελαφρώς μικρότεροι για 55 mg  $L^{-1}$  σιδήρου, επειδή υπάρχει περισσότερος καταλύτης. Η κατανάλωση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους βελτιστοποίησης της διεργασίας φωτο-Φέντον και, χρησιμοποιώντας μόλις 20 mg L 1 σιδήρου, αποφεύγεται το στάδιο απομάκρυνσης του σιδήρου πριν την ασφαλή διάθεση σε αερόβια βιολογική μονάδα για περαιτέρω επεξεργασία. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την επιλογή των 20 mg  $L^{-1}$  ως την πιο κατάλληλη συγκέντρωση σιδήρου κατά την εφαρμογή της διεργασίας φωτο-Φέντον ως βήμα προεπεξεργασίας που προηγείται του βιολογικού συστήματος, μέχρι το σημείο που επιτυγγάνεται πλήρης απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων.

### 6.5. Συνοπτικά Αποτελέσματα

Η επιλογή χρησιμοποίησης ιόντων δισθενούς έναντι ιόντων τρισθενούς σιδήρου ως πηγή καταλύτη, δεν είναι ουσιαστικής σημασίας στην διεργασία Φέντον, καθώς τα αποτελέσματα ως προς την αποδόμηση των ενεργών ουσιών και την ανοργανοποίηση είναι συγκρίσιμα. Ο δισθενής σίδηρος αποδείχθηκε ελάχιστα πιο δραστικός από τον τρισθενή, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στον οξειδοαναγωγικό κύκλο Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> που προάγει τον γρήγορο σχηματισμό των δραστικών ριζών.

Ωστόσο, ήταν ξεκάθαρη η ενίσχυση της διεργασίας Φέντον, απουσία φωτός, όταν χρησιμοποιήθηκε η ηλιακή ακτινοβολία. Κάτω από ίδιες πειραματικές συνθήκες, η επεξεργασία με αντιδραστήριο Φέντον θα χρειαζόταν 40 φορές περισσότερο χρόνο για να επιτύχει πλήρη απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων και ακόμη περισσότερο χρόνο για συγκρίσιμο βαθμό ανοργανοποίησης. Η βέλτιστη συγκέντρωση σιδήρου σε σωληνοειδή ηλιακό πιλοτικό αντιδραστήρα (διάμετρος σωλήνων στα λίγα εκατοστά) προσδιορίστηκε στα 20 mg  $L^{-1}$ .

Η βασική προϋπόθεση για την επιτυχή σύζευξη της χημικής οξείδωσης ως προεπεξεργασία με την ακόλουθη βιολογική επεξεργασία ήταν η πλήρης εξαφάνιση των ενεργών συστατικών (φυτοφάρμακα), όπως αποδείχθηκε μέσα από δοκιμές οικοτοξικότητας και αερόβιας αποδομησιμότητας.

# Μέρος Β΄

# Μη φωτοχημικές ΠΟΜΑ

# 7. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

## 7.1. Προκαταρκτικά Πειραματά Υγρής Οξειδώσης

Προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα επεξεργασίας πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος με την τεχνική της υγρής οξείδωσης έγιναν προκαταρκτικά πειράματα, απουσία καταλύτη, σε υδατικά διαλύματα ΒΑ αργικής συγκέντρωσης 150 mg  $L^{-1}$ , σε σταθερή μερική πίεση οξυγόνου (Po<sub>2</sub>) 30 bar και σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μόριο του βενζοϊκού οξέος είναι ιδιαίτερα σταθερό σε θερμοκρασίες 120 έως 160°C. Μετά από τρεις ώρες επεξεργασίας στο προαναφερθέν εύρος θερμοκρασιών, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στη συγκέντρωση του ΒΑ. Αυξάνοντας, όμως, τη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος WO στους 180°C, το βενζοϊκό οξύ αρχίζει να αποδομείται σταδιακά (Εικ. 7-1), φτάνοντας 79% απομάκρυνση μέσα σε τρεις ώρες αντίδρασης. Όπως προκύπτει από την εικόνα 7-1, η απομάκρυνση του ΒΑ οφείλεται στην χημική οξείδωση, που ενεργοποιείται με την εισαγωγή του οξυγόνου στον αντιδραστήρα και όχι λόγω θερμικής αποδόμησης ως αποτέλεσμα της αύξησης θερμοκρασίας κατά την περίοδο προθέρμανσης<sup>†</sup>. Αντίθετα, σε θερμοκρασία 150°C, τόσο το βενζοϊκό όσο και το κινναμικό οξύ παραμένουν αμετάβλητα, αφού μετά από τρεις ώρες αντίδρασης η αρχική συγκέντρωση παρέμεινε αμετάβλητη (δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της χημικής δομής της οργανικής ένωσης, υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με WO, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (150°C), πρότυπα υδατικά διαλύματα του 4-υδροξυβενζοϊκού (4-HBA) και του 4-υδροξυκινναμικού οξέος ή π-κουμαρικού οξέος (4-HCA), παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμικού οξέος, αντίστοιχα.

Παρατηρείται ότι και τα δύο οργανικά συστατικά επιδεικνύουν μεγάλη θερμική σταθερότητα κατά το στάδιο της προθέρμανσης του συστήματος, αλλά με την επίδραση του οξειδωτικού αρχίζουν να διασπώνται γρήγορα. Αξίζει να

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Η χρονική περίοδος που απαιτείται ώστε η θερμοκρασία του συστήματος να αυξηθεί από τη θερμοκρασία δωματίου στην επιθυμητή για την διεξαγωγή της αντίδρασης

αναφερθεί ότι το 4-HCA οξειδώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό σε σύγκριση με το 4-HBA, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη του εξωκυκλικού διπλού δεσμού στην χημική δομή του 4-HCA, καθιστώντας το πιο ευάλωτο στην επίθεση των ριζών υδροξυλίου<sup>130</sup>.



Εικόνα 7-1. Μετατροπή 150 mg L<sup>-1</sup> πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών με υγρή οξείδωση σε θερμοκρασία λειτουργίας 150°C για τα 2-HBA, 3-HBA, 4-HBA και 4-HCA και 180°C για το BA ( $\blacksquare$ ). Πειραματικές συνθήκες: Po<sub>2</sub> = 30 bar, φυσικό pH: 3,8.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και κατά την επεξεργασία, σε 150°C, πρότυπων διαλυμάτων των ισομερών ενώσεων του 4-HBA, δηλαδή του 2υδροξυβενζοϊκού (2-HBA) και 3-υδροξυβενζοϊκού (3-HBA) οξέος. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται ελαφρώς με σειρά 2-HBA > 3-HBA > 4-HBA, γεγονός που υποδηλώνει κάποια μικρή επίδραση του σημείου αγκύρωσης της υδροξυλομάδας (εάν πρόκειται για την *ορθο-*, μετα- ή παρα- θέση, αντιστοίχως, στον αρωματικό δακτύλιο) στον ρυθμό οξείδωσης. Επίσης, κατά το στάδιο της προθέρμανσης δεν παρατηρείται θερμική αποδόμηση των οργανικών συστατικών. Από την εικόνα 7-1, φαίνεται ότι το στάδιο της αντίδρασης μπορεί να χωριστεί σε δύο διακριτά μέρη. Στο πρώτο, την περίοδο υστέρησης (*induction period*), λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου, ενώ στο δεύτερο λαμβάνει χώρα η οξείδωση του οργανικού ρύπου<sup>40</sup>. Παρατηρείται ότι η περίοδος υστέρησης διαρκεί οξείδωση στους 150°C και σε Po<sub>2</sub> 30 bar (2-HBA, 3-HBA, 4-HBA, 4-HCA). Έτσι, φαίνεται ότι διαρκεί περίπου 5 min για τα μονοϋδροξυλιωμένα παράγωγα του BA, ενώ για το 4-HCA η οξειδωτική περίοδος αρχίζει άμεσα.

# 7.2. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ: ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η καταλυτική υγρή οξείδωση αποτελεί μια διεργασία υγρής οξείδωσης αναβαθμισμένη μέσα από τη χρήση κατάλληλων καταλυτών. Μπορεί να διεξαχθεί κάτω από ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, μειώνοντας κατ' αυτό τον τρόπο το κόστος κεφαλαίου<sup>†</sup> και λειτουργίας, αλλά και τον χρόνο που απαιτείται για την επεξεργασία του αποβλήτου.

## 7.2.1. Επίδραση ομογενούς καταλύτη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρεις ομογενείς καταλύτες κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος σε θερμοκρασία 150°C και μερική πίεση οξυγόνου 30 bar. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O και Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, σε συγκέντρωση 150 mg L<sup>-1</sup>. Στην εικόνα 7-2 φαίνεται η επίδραση των καταλυτών στην μετατροπή του BA. Παρατηρείται ότι, παρουσία του FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, δεν υπάρχει περίοδος υστέρησης όπως συμβαίνει με τον Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, αλλά η οξείδωση του οργανικού ρύπου αρχίζει αμέσως μετά την έναρξη ροής του οξυγόνου στο σύστημα. Η απομάκρυνση προχωρά σταδιακά μέχρι το τέλος του πειράματος (180 min), όπου έχει μετατραπεί περίπου 25% του BA.

Στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , η περίοδος υστέρησης εκτείνεται έως τα 90 min αντίδρασης, μετά τα οποία λαμβάνει χώρα ραγδαία οξείδωση του BA. Με τη λήξη του πειράματος στα 180 min, έχει απομακρυνθεί 90% του BA. Αντίθετα, παρουσία του  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στην αρχική συγκέντρωση του βενζοϊκού οξέος.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Το υλικό του αντιδραστήρα πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση από τις έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα θεωρήθηκε καταλληλότερος καταλύτης ο  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε για τα πειράματα που ακολουθούν.

### 7.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας

Πρότυπα υδατικά διαλύματα BA 150 mg L<sup>-1</sup> υπεβλήθησαν σε καταλυτική υγρή οξείδωση, παρουσία 150 mg L<sup>-1</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε Po<sub>2</sub> 30 bar και θερμοκρασίες που κυμάνθηκαν μεταξύ 150 και 180°C. Στην εικόνα 7-3 φαίνεται ότι η περίοδος υστέρησης γίνεται πιο σύντομη καθώς αυξάνει η θερμοκρασία αντίδρασης. Συγκεκριμένα, από 120 min περίπου που διαρκεί στους 150°C, φτάνει μόλις τα 15 min στους 180°C. Ωστόσο, η διαφοροποίηση που διακρίνεται στην περίοδο υστέρησης, δεν φαίνεται να επηρεάζει την τελική απομάκρυνση του BA, αφού σε κάθε



Εικόνα 7-2. Επίδραση ομογενών καταλυτών στην μετατροπή 150 mg  $L^{-1}$  διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης]= 150 mg  $L^{-1}$ , Po<sub>2</sub> = 30 bar, T= 150°C, αρχικό pH= 3.

περίπτωση επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης (100%) μετατροπή του ρύπου, με το χρονικό διάστημα που απαιτείται για αυτό να κυμαίνεται από 45 έως 180 min. Έχει αναφερθεί<sup>131</sup> ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τον ρυθμό αντίδρασης του οργανικού ρύπου, λόγω του ότι η διαλυτότητα του οξυγόνου στο υδατικό διάλυμα αυξάνει. Ωστόσο, στην παρούσα μελέτη και για τις επικρατούσες πειραματικές συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε να υπάρχει κάποια σχέση εξάρτησης του ρυθμού μετατροπής του BA από την θερμοκρασία λειτουργίας, πιθανώς εξαιτίας της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας και της ραγδαίας οξείδωσής της σε συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>. Η μη σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στον ρυθμό οξείδωσης προκύπτει από την εικόνα 7-3 όπου οι ευθείες που αντιστοιχούν στην μετατροπή του BA σε διαφορετικές θερμοκρασίας (150°C) η κλίση στο σχήμα φαίνεται πιο ήπια, ωστόσο η απουσία ενδιάμεσων πειραματικών σημείων μεταξύ 120 και 180 min δεν αποκλείει την πιθανότητα η κλίση, στην ουσία, να είναι πιο απότομη και συγκρίσιμη με αυτή των λοιπών ευθειών.



Εικόνα 7-3. Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας στην μετατροπή 150 mg L<sup>-1</sup> διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες:  $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O] = 150$  mg L<sup>-1</sup>, Po<sub>2</sub> = 30 bar, αρχικό pH= 3.

## 7.2.3. Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου

Πρότυπα υδατικά διαλύματα BA 150 mg L<sup>-1</sup> υπεβλήθησαν σε υγρή οξείδωση στους  $180^{\circ}$ C, απουσία και παρουσία ομογενούς καταλύτη Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 50 mg L<sup>-1</sup>, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση που έχει η μερική πίεση οξυγόνου στην εξέλιξη της αντίδρασης (Εικ. 7-4). Όπως παρατηρείται, απουσία καταλύτη, η

επίδραση της Po<sub>2</sub> είναι πιο έντονη αφού, σε σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα παρουσία καταλύτη, η αύξηση της Po<sub>2</sub> από τα 10 στα 30 bar προκαλεί μετατροπή του βενζοϊκού οξέος από 0 έως 56%, αντίστοιχα σε 120 min, έναντι της πλήρους (100%) μετατροπής που επιτυγχάνεται σε κάθε περίπτωση παρουσία καταλύτη. Ωστόσο, το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε αποδόμηση του BA, απουσία καταλύτη, σε μερική πίεση οξυγόνου 10 bar, ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγάλη διάρκεια της περιόδου υστέρησης (δηλαδή άνω των 120 min) και στην ουσία η οξείδωση του BA να λαμβάνει χώρα, αλλά σε χρόνο που υπερβαίνει την χρονική κλίμακα 0-120 min.



Εικόνα 7-4. Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου Po<sub>2</sub> στην μετατροπή 150 mg L<sup>-1</sup> διαλύματος BA κατά την υγρή οξείδωση, απουσία (κόκκινα σύμβολα) και παρουσία (μπλε σύμβολα) καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]= 50 mg L<sup>-1</sup>, T = 180°C, αρχικό pH= 3-3,8.

Επίσης, η απουσία καταλύτη δεν επιδρά μόνο στη διάρκεια της περιόδου υστέρησης, αλλά και στον ρυθμό της αντίδρασης. Έτσι, παρατηρείται ότι παρουσία καταλύτη η οξείδωση του ΒΑ γίνεται πιο γρήγορα και η εξήγηση μπορεί να είναι η ενίσχυση των σχηματιζόμενων ριζών υδροξυλίου, παρουσία καταλύτη. Αν και, παρουσία καταλύτη, επιτυγχάνεται 100% μετατροπή του ρύπου ανεξαρτήτως της μερικής πίεσης, φαίνεται ότι το στάδιο υστέρησης, στη χαμηλότερη τιμή της Po<sub>2</sub> ίση με 10 bar, διαρκεί διπλάσιο χρόνο σε σχέση με τη διάρκειά της στην υψηλότερη Po<sub>2</sub> = 30 bar (δηλ. 30 έναντι 15 min, αντίστοιχα). Δηλαδή, η αύξηση της μερικής πίεσης

του οξυγόνου φαίνεται να μετατοπίζει την έναρξη της αντίδρασης νωρίτερα στην χρονική κλίμακα.

## 7.3. Μεθοδολογια Παραγοντικού Σχεδιάσμου

Η στατιστική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει έναν πλήρη πειραματικό σχεδιασμό 2<sup>4</sup>. Στον πίνακα 7-1 παρουσιάζονται ο αριθμός και η σειρά διεξαγωγής των πειραμάτων και οι συνδυασμοί των μεταβλητών στα καθορισμένα επίπεδα, έτσι ώστε να διερευνηθεί η σημαντικότητα των ανεξάρτητων μεταβλητών  $x_i$  και να αναπτυχθεί το μαθηματικό μοντέλο που θα περιγράφει την εξαρτημένη μεταβλητή Y (ορίζεται ως ο χρόνος υστέρησης και εκφράζεται σε min). Οι μεταβλητές  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  και  $x_4$  αντιπροσωπεύουν την θερμοκρασία, τη μερική πίεση οξυγόνου, την αρχική συγκέντρωση BA και την συγκέντρωση του καταλύτη, αντίστοιχα (Πιν. 3-2).

Πίνακας 7-1

| Πείραμα | $x_{I}$ | $x_2$ | <i>x</i> <sub>3</sub> | $x_4$ | Y   |
|---------|---------|-------|-----------------------|-------|-----|
| 1       | +       | +     | +                     | +     | 15  |
| 2       | -       | +     | +                     | +     | 180 |
| 3       | -       | -     | +                     | +     | 180 |
| 4       | -       | -     | -                     | -     | 180 |
| 5       | +       | -     | -                     | -     | 30  |
| 6       | -       | +     | -                     | -     | 120 |
| 7       | -       | -     | +                     | -     | 180 |
| 8       | -       | -     | -                     | +     | 180 |
| 9       | +       | -     | +                     | -     | 15  |
| 10      | +       | +     | -                     | -     | 5   |
| 11      | +       | +     | +                     | -     | 19  |
| 12      | -       | +     | +                     | -     | 180 |
| 13      | +       | -     | -                     | +     | 5   |
| 14      | -       | +     | -                     | +     | 60  |
| 15      | +       | +     | -                     | +     | 5   |
| 16      | +       | -     | +                     | +     | 15  |

Πλήρης  $2^4$  πειραματικός σχεδιασμός και πειραματική τιμή της απόκρισης Υ.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την στατιστική ανάλυση με το πρόγραμμα Minitab<sup>®</sup> παρουσιάζονται στον πίνακα 7-2. Δίνονται οι τιμές όλων των

επιδράσεων (θετικών ή αρνητικών) των ανεξάρτητων μεταβλητών, καθώς και το ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth (PSE) και το όριο του σφάλματος (ME).

#### Πίνακας 7-2

Τιμές των μέσων και κύριων επιδράσεων των μεταβλητών και οι 2<sup>ης</sup> και υψηλότερης τάξης αλληλεπιδράσεις τους πάνω στην απόκριση Υ όπως υπολογίστηκαν για τον πλήρη (2<sup>4</sup>) πειραματικό σχεδιασμό.

| Τύπος επίδοασης                          | Τιμή της επίδρασης   |
|--|----------------------|
| ι υπος επισρασης                         | Χρόνος υστέρησης (Υ) |
| Μέση επίδραση                            | 85.56                |
| Κύοια επίδοαση                           | 85,50                |
| x.                                       | -143.63              |
|  | -25.13               |
| X <sub>2</sub>                           | 24 88                |
| X4                                       | -11.12               |
| Αλληλεπιδράσεις δύο μεταβλητών           |                      |
| $\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2$              | 19,87                |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>            | 20.12                |
| V V                                      | -20,15               |
|  | 26.12                |
| $\mathbf{X}_2 \mathbf{X}_3$              | 4 99                 |
| $X_2 X_4$                                | -4,00                |
| $X_3 X_4$                                | 10,12                |
| Αλληλεπιδρασεις τριων μεταβλητων         |                      |
| $X_1 X_2 X_3$                            | -18,88               |
| $\mathbf{X}_1 \mathbf{X}_2 \mathbf{X}_4$ | 10,12                |
| $X_1 X_3 X_4$                            | -4,88                |
| $X_2 X_3 X_4$                            | 3.87                 |
| Αλληλεπιδράσεις τεσσάρων μεταβλητών      |                      |
| $x_1 x_2 x_3 x_4$                        | -11,13               |
|  |                      |
| Lenth's PSE                              | 16,68                |
| ME                                       | 42,9                 |

Οι πιο σημαντικές επιδράσεις αναγνωρίζονται από το γράφημα κανονικής πιθανότητας<sup>132</sup> (Εικ.7-5(α)) ή το γράφημα Pareto (Εικ.7-5(β)). Στο γράφημα κανονικής πιθανότητας (Εικ.7-5(α)) όλες οι επιδράσεις σχηματίζουν ευθεία γραμμή, ενώ κάθε επίδραση που εντοπίζεται σε απόσταση από την γραμμή, θεωρείται σημαντική. Οι απόλυτες τιμές των επιδράσεων, καθώς και η γραμμή αναφοράς που αντιστοιχεί στο όριο του πειραματικού λάθους, παρατίθενται στο γράφημα Pareto (Εικ. 7-5(β)). Η συμπαγής κόκκινη γραμμή στην εικόνα 7-5(β) αντιστοιχεί στην τιμή 42,9 και αναφέρεται στο όριο του σφάλματος.

Κάθε επίδραση που η τιμή της υπερβαίνει το όριο του τυπικού σφάλματος (ΜΕ), μπορεί να θεωρηθεί σημαντική. Αντίθετα, οι επιδράσεις που δεν ξεπερνούν το ΜΕ, μπορούν να θεωρηθούν στατιστικά ασήμαντες και να αποδοθούν σε πειραματικό λάθος. Όπως προκύπτει από την εικόνα 7-5 η θερμοκρασία φαίνεται

να έχει την πιο σημαντική αρνητική επίδραση στον χρόνο υστέρησης, δηλαδή αύξηση στην θερμοκρασία λειτουργίας οδηγεί σε μείωση στον χρόνο υστέρησης και αντίστροφα.-Αξίζει να αναφερθεί ότι, αν και από την εικόνα 7-4, η μερική πίεση του οξυγόνου φάνηκε να έχει μια μικρή αρνητική επίδραση στη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης (δηλαδή αύξηση της Po2 οδηγεί σε μείωση της περιόδου υστέρησης), ωστόσο η στατιστική ανάλυση δεν αξιολόγησε την συγκεκριμένη μεταβλητή ως σημαντική, τουλάχιστον για το εύρος τιμών που μελετάται. Επίσης, η θετική, αν και ασήμαντη, επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ΒΑ μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στο γεγονός ότι απαιτούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου (άρα μεγαλύτερος χρόνος υστέρησης μέχρι αυτές να παραχθούν σε επαρκή αριθμό) για την αποδόμηση του ρύπου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η λιγότερο σημαντική επίδραση στον χρόνο υστέρησης κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων BA είναι η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη  $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ . Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση στον χρόνο υστέρησης αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη από 50 σε 150 mg  $L^{-1}$ και, ενδεγομένως, ακόμη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη δεν θα επηρέαζε τη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης. Το γεγονός αυτό, καθώς επίσης και η ραγδαία οξείδωση που λαμβάνει χώρα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται, δείχνει ότι η μεταφορά  $O_2$  από την αέρια στην υγρή φάση δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την οξείδωση του ρύπου.

Ένας από τους στόχους του πειραματικού σχεδιασμό είναι η κατασκευή ενός απλού και, κατά το δυνατόν, αξιόπιστου μοντέλου που θα είναι ικανό να συσχετίσει άμεσα την απόκριση Y με τις σημαντικότερες ανεξάρτητες μεταβλητές. Σε αυτή τη λογική και με βάση το γράφημα Pareto (Εικ. 7-5) που υποδεικνύει ως μοναδική σημαντική ανεξάρτητη μεταβλητή την θερμοκρασία (x<sub>1</sub>), προκύπτει το παρακάτω απλοποιημένο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την απόκριση Y:

$$Y = 85,56 - 71,94 x_1 \tag{7.1}$$



(β)

Εικόνα 7-5. Γράφημα (α) κανονικής πιθανότητας και (β) Pareto των επιδράσεων για τον χρόνο υστέρησης (Υ). Λευκές ράβδοι: θετική επίδραση. Ράβδοι με πλέγμα: αρνητική επίδραση. Η κόκκινη ευθεία αντιστοιχεί στο όριο του PSE (Lenth).

Ο συντελεστές της μεταβλητής  $x_1$  που εμφανίζεται στο μοντέλο (Εξ. (7.1)) ισούται με το ήμισυ της υπολογισμένης τιμής της αντίστοιχης επίδρασης (-143,63), μιας και η αλλαγή από x = -1 σε x = +1 αντιστοιχεί σε μεταβολή δύο μονάδων κατά μήκος του άξονα των x (βλ. Πιν. 3-1 & Εξ. (3.1)). Σύμφωνα με την Εξ. (7.1), το μοντέλο προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση της χρονικής διάρκειας του σταδίου υστέρησης με την μεταβλητή  $x_1$  που εκφράζει την θερμοκρασία λειτουργίας (*T*) και η οποία μέσω της Εξ. (3.1) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$Y = 877 - 4,8 T$$
(7.2)

Για να γίνει έλεγχος της καλής προσαρμογής του απλοποιημένου μοντέλου στις πειραματικές τιμές, γίνεται γραφική αναπαράσταση των υπολοίπων από το μοντέλο της Εξ. (7.1) (Εικ. 7-6 (α)). Αν και η πλειοψηφία των σημείων που αντιστοιχούν στις υπολειμματικές τιμές κυμαίνονται εντός των ορίων του διαστήματος εμπιστοσύνης (95%) και σε κοντινή απόσταση με την ευθεία, υποδηλώνοντας την κανονική κατανομή τους, εντούτοις από την στατιστική παράμετρο Anderson-Darling (AD)<sup>†</sup> προκύπτει ότι το μοντέλο δεν είναι επαρκές (τιμή p <0,005). Ενδεχομένως, λοιπόν, να υπάρχουν επιπλέον επιδράσεις, πέραν από αυτές που λαμβάνει υπόψη του το συγκεκριμένο μοντέλο, οι οποίες δεν εξηγούνται από το τυχαίο σφάλμα. Εντούτοις, αξίζει να αναφερθεί ότι για μικρό αριθμό παρατηρήσεων (<50) το γράφημα πιθανότητας ενδέχεται να επιδείξει σημαντική διακύμανση και έλλειψη γραμμικότητας, ακόμη κι αν οι υπολειμματικές τιμές ουσιαστικά ακολουθούν κανονική κατανομή.

Πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι το στατιστικό πρόγραμμα ελέγχει τη σημαντικότητα των επιδράσεων με αρκετά αυστηρούς όρους, οι οποίοι ενδεχομένως να μην ανταποκρίνονται πλήρως στο πειραματικό σύστημα που μελετάται. Για τον λόγο αυτό, κρίθηκε απαραίτητο να εισαχθούν επιπλέον μεταβλητές στο απλοποιημένο μοντέλο της Εξ. (7.1), το οποίο θα κάνει καλύτερη προσαρμογή στις πειραματικές τιμές. Από τον πίνακα 7-2 και την εικόνα 7-5 (β), φαίνεται ότι οι αμέσως μεγαλύτερες τιμές των επιδράσεων αντιστοιχούν στις μεταβλητές x2, x3 και στην μεταξύ τους αλληλεπίδραση x2 x3. Έτσι, προκύπτει το ενισχυμένο μοντέλο της μορφής:

 $Y = 85,56 - 71,94 x_1 - 12,56 x_2 + 12,44 x_3 + 13,06 x_2 x_3$ (7.3)

η οποία μετασχηματίζεται μέσω της Εξ. (3.1) ως εξής:

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Πρόκειται για στατιστική παράμετρο που χρησιμοποιεί το Minitab<sup>®</sup> για να κάνει αξιολόγηση της ικανότητας προσαρμογής ενός μοντέλου. Μικρότερες τιμές του AD υποδηλώνουν καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου στις πειραματικές τιμές.







Εικόνα 7-6. Γράφημα κανονικής κατανομής των υπολειμματικών τιμών για (α) το απλοποιημένο μοντέλο της Εξ. (7.1) και (β) το ενισχυμένο μοντέλο της Εξ. (7.3).
Το γράφημα κανονικής κατανομής (Εικ. 7-6 (β)) δείχνει ότι το ενισχυμένο μοντέλο (Εξ. (7.3)) κάνει ικανοποιητική προσαρμογή και ότι οι λοιπές μικρότερες επιδράσεις που παραλήφθηκαν εξηγούνται ως τυχαίος θόρυβος (πειραματικό σφάλμα). Η ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου παρουσιάζεται, επίσης, στην εικόνα 7-7, που δείχνει τη σύγκριση ανάμεσα στις πειραματικές τιμές και στις τιμές που προβλέπονται από τα δύο μοντέλα. Παρατηρείται, ότι αν και το απλοποιημένο μοντέλο της Εξ. (7.2) ακολουθεί γενικώς την τάση των πειραματικών τιμών, ωστόσο οι τιμές που προβλέπονται από το ενισχυμένο μοντέλο της Εξ. (7.4) κυμαίνονται πιο κοντά στα πειραματικά δεδομένα και κάνουν καλύτερη προσαρμογή σε αυτά.



Εικόνα 7-7. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών (απλοποιημένο και ενισχυμένο μοντέλο) για την περίοδο υστέρησης Υ.

### 7.4. Συνοπτικά Αποτελέσματα

Αντίστοιχα, η καταλυτική υγρή οξείδωση αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση του ΒΑ. Η οξείδωση του ρύπου ολοκληρωνόταν σε λίγα λεπτά, ανεξαρτήτως των συνθηκών λειτουργίας, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση λάμβανε χώρα σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Ωστόσο, η περίοδος υστέρησης που προηγούταν της οξείδωσης, μελετήθηκε εκτενώς, συναρτήσει διάφορων λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η μερική πίεση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του ΒΑ και η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη.

Η αξιολόγηση της σημαντικότητας των προαναφερόμενων παραμέτρων έγινε με εφαρμογή της μεθοδολογίας του πειραματικού σχεδιασμού. Η στατιστική ανάλυση κατέδειξε την θερμοκρασία λειτουργίας ως την πιο σημαντική μεταβλητή, ωστόσο το απλό γραμμικό μοντέλο που προέκυψε δεν έκανε ικανοποιητική προσαρμογή στις πειραματικές τιμές. Για τον λόγο αυτό, κατασκευάστηκε ένα πιο σύνθετο γραμμικό μοντέλο με καλή προσαρμογή ως προς την πειραματική περιοχή μελέτης, που έχει ως συνιστώσες περισσότερες μεταβλητές. Συνεπώς, οι πιο σημαντικές μεταβλητές που επιδρούν στη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης είναι, εκτός από την θερμοκρασία λειτουργίας, η μερική πίεση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του ΒΑ και η αλληλεπίδραση της μερικής πίεσης οξυγόνου με την αρχική συγκέντρωση ΒΑ.

Η επεξεργασία με υγρή οξείδωση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων διαφορετικών οργανικών ενώσεων, της ίδιας ή διαφορετικής οικογένειας ρύπων, έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της χημικής δομής και του ρυθμού οξείδωσης. Το 4-HCA οξειδώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό σε σύγκριση με το 4-HBA και η εξήγηση εντοπίζεται στην ύπαρξη του εξωκυκλικού διπλού δεσμού στην χημική δομή του 4-HCA, σημείο που είναι πιο ευάλωτο στην επίθεση των ριζών υδροξυλίου. Επίσης, ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται ελαφρώς με σειρά 2-HBA > 3-HBA > 4-HBA, γεγονός που υποδηλώνει κάποια μικρή επίδραση του σημείου αγκύρωσης της ομάδας υδροξυλίου στον ρυθμό με τον οποίο αποδομείται ο ρύπος κατά την επεξεργασία με υγρή οξείδωση.

# 8. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Το παρόν κεφάλαιο μελετά την ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και συγκεκριμένα διερευνάται η επίδραση που έχουν βασικές παράμετροι λειτουργίας, όπως η εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος, η χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η αρχική συγκέντρωση του BA, ο τύπος του ηλεκτρολυτικού μέσου και το αρχικό pH του διαλύματος, στην ανοργανοποίηση και την αποδόμηση της οργανικής ένωσης. Ακολουθήθηκε μεθοδολογία πειραματικού σχεδιασμού ώστε να διερευνηθεί η σημαντικότητα των παραμέτρων και προσδιορίστηκε η επίδραση της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των διαλυμάτων BA στην οικοτοξικότητα.

Οι πληροφορίες που αφορούν στην ηλεκτροχημική αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος σε άνοδο από υμένιο αδάμαντα με προσμίξεις βορίου (BDD), δεν είναι πολλές στην επιστημονική βιβλιογραφία<sup>60</sup>. Οι Montilla et al.<sup>60</sup>, εφάρμοσαν κυκλική βολταμετρία και ηλεκτρόλυση σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 257 – 1080 mg L<sup>-1</sup> BA, κάτω από γαλβανοστατικές συνθήκες (1,5 A) σε ηλεκτρόδια p-Si/BDD και παρουσία περχλωρικού οξέος (0,5 M) ως ηλεκτρολύτη. Αναφέρθηκε ότι η ηλεκτρόλυση σε υψηλές τιμές δυναμικού στην άνοδο, στην περιοχή αποδόμησης του νερού και του ηλεκτρολυτικού μέσου, οδήγησε στην ηλεκτροχημική καύση του BA μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων οξείδωσης με δραστικές ρίζες υδροξυλίου.

# 8.1. Προσδιορισμός Σημαντικών Λειτουργικών Παραμέτρων

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση που έχουν διάφοροι ηλεκτρολύτες στην απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος (150 mg L<sup>-1</sup>), διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα σε ένταση ρεύματος 14 A, παρουσία 0,05 M διαφορετικών αλάτων κάθε φορά και συγκεκριμένα των NaNO<sub>3</sub>, NaCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος επίσης διερευνήθηκε , μέσω ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας διαλυμάτων BA 150 mg L<sup>-1</sup>, σε ένταση ρεύματος 18 A, παρουσία 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και για αρχικές τιμές pH 3,8 και 10. Στον πίνακα 8-1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προαναφερόμενα πειράματα. Φαίνεται ότι με τη χρήση του Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται, μετά από 2 hr επεξεργασίας, η μεγαλύτερη μετατροπή του BA (35%), σε σύγκριση με την απόδοση των NaNO<sub>3</sub> και NaCl, που φτάνει το 23% και 15%, αντιστοίχως. Έτσι, μετά από 2 hr επεξεργασίας, απομακρύνονται 46 mg L<sup>-1</sup> BA με χρήση του Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 32 mg L<sup>-1</sup> για το NaNO<sub>3</sub> και μόλις 19 mg L<sup>-1</sup> για το NaCl. Η υπεροχή του Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε σχέση με τα δύο άλλα άλατα αποδίδεται στον σχηματισμό του περοξοδιθειϊκού ιόντος<sup>61</sup> (Εξ. (8.1)), ισχυρού οξειδωτικού που ενισχύει περισσότερο την αποδόμηση του BA μέσω ριζών υδροξυλίου.

$$2 \text{ SO}_4^{2^-} \to \text{S}_2\text{O}_8^{2^-} + 2 \text{ e}^- \tag{8.1}$$

Επίσης, μέσα σε 1 hr και 2 hr επεξεργασίας στα 18 A, η απομάκρυνση του BA σε φυσικό pH (3,8) έφτασε το 25% και 41%, αντιστοίχως, που είναι διπλάσια, σχεδόν, με την απομάκρυνση που επιτεύχθηκε σε αλκαλικές συνθήκες. Όλα τα πειράματα που ακολουθούν, λοιπόν, διεξήχθησαν στο φυσικό pH του διαλύματος.

#### Πίνακας 8-1

Επίδραση του τύπου του ηλεκτρολυτικού μέσου και του αρχικού pH του διαλύματος στη μετατροπή του BA (%) και στη μάζα του BA που απομακρύνεται (mg  $L^{-1}$ ), για διαφορετικές τιμές της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος και του χρόνου ηλεκτρόλυσης.

| Χρόνος<br>(min) | Ένταση<br>ρεύματος<br>(A) | Τύπος<br>ηλεκτρολύτη            | Αρχικό<br>pH | Συγκέντρωση<br>BA<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Μετατροπή<br>ΒΑ<br>(%) | Απομακρυ-<br>νόμενη μάζα<br>BA (mg L <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------------|--------------|--|------------------------|--|
| 30<br>120       | ~ /                       | NaCl                            |              |  | 7<br>15                | 9<br>19  |
| 30<br>120       | 14                        | NaNO <sub>3</sub>               | 3,8          |  | - 23                   | -<br>32  |
| 30<br>120       |                           | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |              |  | 15<br>35               | 20<br>46   |
| 30              |                           |                                 |              | 150  | 14                     | 22   |
| 60              |                           |                                 | 3,8          |  | 25                     | 39   |
| 120             | 18                        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |              |  | 41                     | 64   |
| 30              |                           |                                 |              |  | -                      | -  |
| 60              |                           |                                 | 10           |  | 10                     | 13   |
| 120             |                           |                                 |              |  | 22                     | 29   |

Η εικόνα 8-1 δείχνει τη μείωση των συγκεντρώσεων DOC και BA σε συνάρτηση με το διερχόμενο φορτίο , κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 50 mg L<sup>-1</sup> BA σε ένταση ρεύματος 14 A, παρουσία 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Φαίνεται ότι ο DOC μειώνεται ικανοποιητικά και ότι το CO<sub>2</sub> αρχίζει να σχηματίζεται ήδη από το αρχικό στάδιο της επεξεργασίας. Μετά από 2 hr ηλεκτρόλυσης, έχει επιτευχθεί 56% απομάκρυνση BA, που είναι κατά 20% περισσότερο από την αντίστοιχη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται στις ίδιες συνθήκες για διάλυμα BA 150 mg L<sup>-1</sup> (Πίν. 8-1). Μετά την κατανάλωση 9,8 A h L<sup>-1</sup> (7 hr) έχει επιτευχθεί σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του αρχικού συστατικού. Ο εναπομένων DOC (9 mg L<sup>-1</sup>) αποδίδεται σε οξειδώσιμα προϊόντα αποδόμησης που παρίστανται ακόμη και μετά τη λήξη της επεξεργασίας. Η ανάλυση με LC/MS-MS επιβεβαιώνει ότι υπάρχουν ίχνη BA και υδροξυβενζοϊκών οξέων μετά από 4 hr ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 8-1. Μείωση του DOC και της συγκέντρωσης BA συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Πειραματικές συνθήκες: 14 A, T=28 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, BA 50 mg  $L^{-1}$ , φυσικό pH.

Στην εικόνα 8-2 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή του AOS και της απόδοσης της διεργασίας, εκφραζόμενη ως απομάκρυνση του COD λόγω μερικής οξείδωσης (ε), όπως προέκυψαν από τις Εξ. (3.6) & (3.8), για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις BA, σε εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος 18 A, παρουσία 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η αρχική τιμή του AOS στα υδατικά διαλύματα BA κυμαίνεται μεταξύ – 0,4 και –0,2. Στην περίπτωση που η οξείδωση του BA προς CO<sub>2</sub> είναι πλήρης και γίνεται ραγδαία, δίχως τον σχηματισμό ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων, ο AOS θα έπρεπε να παραμείνει αμετάβλητος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, η τιμή του αυξάνεται σταδιακά, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι σχηματίζονται περισσότερο οξειδωμένες μοριακές δομές καθώς προχωράει η επεξεργασία.



Εικόνα 8-2. Μεταβολές στον AOS (κλειστά σύμβολα) και την απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση του COD από αντιδράσεις μερικής οξείδωσης, ε (ανοιχτά σύμβολα) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις BA: (□, ■) 16 mg L<sup>-1</sup>; (▲, Δ) 100 mg L<sup>-1</sup>; (●, ○) 184 mg L<sup>-1</sup>. Πειραματικές συνθήκες: 18 A, T=31 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, φυσικό pH.

Η αύξηση του AOS είναι συνεχής για όλες τις μελετούμενες αρχικές συγκεντρώσεις BA, αλλά είναι πιο έκδηλη για χαμηλή συγκέντρωση BA (16 mg L<sup>-1</sup>). Ο AOS αυξάνει στα 16 mg L<sup>-1</sup> BA από –0,4 έως περίπου +1 (δηλαδή 1,4 μονάδες αύξηση), στα 100 mg L<sup>-1</sup> BA από –0,2 έως +0,6 (δηλαδή 0,8 μονάδες αύξηση) και στα 184 mg L<sup>-1</sup> BA από –0,4 έως +0,08 (δηλαδή 0,48 μονάδες αύξηση). Αυτό σημαίνει ότι περισσότερο οξειδωμένα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση σε χαμηλή αρχική συγκέντρωση BA.

Στα περισσότερα πειράματα φαίνεται να κυριαρχεί η πλήρης οξείδωση, μιας και η τιμή του δείκτη απόδοσης ε είναι πάντα χαμηλότερη από 0,5 (δηλαδή περισσότερο από 50% της συνολικής απομάκρυνσης COD οφείλεται σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης). Η οριακή αυτή τιμή αντιπροσωπεύεται στην εικόνα 8-2 από την διακεκομμένη γραμμή, πάνω από την οποία η μείωση του COD που επιτυγχάνεται οφείλεται κατά κύριο λόγο σε αντιδράσεις μερικής οξείδωσης, ενώ

κάτω από αυτήν οφείλεται κυρίως σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης. Η μόνη εξαίρεση όπου η μερική οξείδωση γίνεται πιο σημαντική έναντι της πλήρους, είναι κατά τα πρώτα 60 λεπτά οξείδωσης διαλύματος BA 16 mg L<sup>-1</sup>, όταν ο δείκτης ε λαμβάνει τιμές από 0,7 έως 0,5.

Οι εικόνες 3 (α), (β) και (γ) δείγνουν την μάζα ΒΑ που απομακρύνεται (εκφράζεται ως mg  $L^{-1}$ ), τη μείωση του COD και DOC, καθώς και την διακύμανση του ICE (Εξ. (3.9)), αντιστοίγως, συναρτήσει του φορτίου που έγει περάσει, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος BA 100 mg L<sup>-1</sup>. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η μάζα του ΒΑ και DOC που απομακρύνεται (Εικ. 3 (α) και (γ), αντίστοιχα), παραμένει ουσιαστικά ανεπηρέαστη από την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος, γεγονός που σημαίνει ότι η ίδια απόδοση (ως προς τη μάζα που απομακρύνεται) μπορεί να επιτευχθεί με μεγάλους χρόνους επεξεργασίας και μικρή ένταση ρεύματος ή αντίθετα με μικρούς χρόνους επεξεργασίας και μεγάλη ένταση ρεύματος. Ωστόσο, η μάζα του COD που απομακρύνεται, φαίνεται να αυξάνεται ελαφρώς σε χαμηλή ένταση ρεύματος (11,3 Α). Για παράδειγμα, μετά από διοχέτευση φορτίου ίσου με 2,5 A h  $L^{-1}$ , έχει απομακρυνθεί μάζα COD ίση με 49 mg  $O_2 L^{-1}$  σε ένταση ρεύματος 24,7 A και ίση με 67 mg  $O_2 L^{-1}$  σε ένταση ρεύματος 11,3 Α. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την απομάκρυνση 73 mg  $L^{-1}$  COD απαιτούνται 90 min επεξεργασίας (Q = 3,7 A h  $L^{-1}$ ) σε ένταση ρεύματος 24,7 A, ενώ, για την ίδια απομάκρυνση, απαιτούνται περίπου 150 min (Q = 2,8 A h L<sup>-1</sup>) σε ένταση ρεύματος 11,3 Α (Εικ. 3 (β)). Προκύπτει, δηλαδή, ότι για να απομακρυνθεί μία συγκεκριμένη ποσότητα οξειδώσιμης οργανικής ύλης απαιτούνται μεγαλύτερα φορτία στα 24,7 Α από ό,τι στα 11,3 Α. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην άσκοπη κατανάλωση σε υψηλότερες εντάσεις ρεύματος (π.χ. 24,7 A), μέρους από τις ηλεκτροχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου προς ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις, όπως παραγωγή  $O_2$  (Εξ. (8.2)):

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (8.2)

Αυτές οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της ανόδου δρουν ανταγωνιστικά στην έμμεση οξείδωση των οργανικών ουσιών<sup>48</sup>, ενώ σε χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος η πλειονότητα των ριζών υδροξυλίου χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση των ρύπων. Επίσης, θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη ότι η μέτρηση COD σχετίζεται με ένα περίπλοκο σύστημα αντιδράσεων που περιλαμβάνει χημικούς μετασχηματισμούς όπως πολυμερισμό, διμερισμό, μερική και ολική οξείδωση. Αντίθετα, η μέτρηση DOC σχετίζεται αποκλειστικά με την πλήρη οξείδωση του οργανικού άνθρακα προς σχηματισμό CO<sub>2</sub>, δίχως να συνεπιδρούν άλλου τύπου χημικοί μετασχηματισμοί. Ως εκ τούτου, η τιμή του DOC αναμένεται να είναι χαμηλότερη από την τιμή του COD.



Εικόνα 8-3. Επίδραση της έντασης του ρεύματος ( $\Box$ ) 11,3 A, (**o**) 18 A και ( $\Delta$ ) 24,7 A στην ανοδική οξείδωση υδατικών διαλυμάτων BA σε άνοδο BDD. Μεταβολές στη (α) μάζα BA που απομακρύνεται ανά λίτρο, (β) μάζα COD που απομακρύνεται ανά λίτρο, (γ) μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο και (δ) στον δείκτη ICE, σε συνάρτηση με το φορτίο Q που έχει περάσει. Πειραματικές συνθήκες: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, BA 100 mg L<sup>-1</sup>, T = 26-31 °C, φυσικό pH.

Η στιγμιαία απόδοση του ρεύματος (ICE) (Εικ. 8-3(δ)) μοιάζει να μην επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της έντασης του εφαρμοζόμενου ρεύματος, τουλάχιστον για την πειραματική περιοχή που μελετάται. Οι χαμηλές τιμές της ICE υποδεικνύουν ότι η οξείδωση εξελίσσεται σε ένταση ρεύματος πολύ υψηλότερη από αυτήν που απαιτείται στοιχειομετρικά για να οξειδωθεί το περιεχόμενο στο διάλυμα οργανικό φορτίο. Το φαινόμενο αυτό απαντάται συχνά κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία διαλυμάτων με χαμηλό COD<sup>47, 55, 133</sup> και αποδίδεται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια της ανόδου. Στο αρχικό στάδιο της διεργασίας παρατηρούνται υψηλότερες τιμές της ICE (π.χ. 22%) σε σχέση με αυτές που λαμβάνονται στη συνέχεια, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι διατίθεται μεγαλύτερη ποσότητα οργανικών ρύπων προς μετατροπή. Καθώς η αντίδραση συνεχίζεται, η απόδοση υπόκειται σε μια μικρή, αλλά συνεχή μείωση, που εξηγείται από τον σταδιακό σχηματισμό ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων, όπως μικρά καρβοξυλικά οξέα, τα οποία είναι πιο ανθεκτικά στην χημική οξείδωση.

Τα προαναφερόμενα προκαταρκτικά πειράματα υποδεικνύουν την σημαντική, ενδεχομένως, επίδραση που μπορεί να έχει η αρχική συγκέντρωση BA, ο χρόνος επεξεργασίας και η ένταση του ρεύματος στην απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος.

# 8.2. Στατιστική Ανάλυση

Το πρώτο βήμα στην μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) είναι ο προσδιορισμός μίας μαθηματικής εξίσωσης που περιγράφει τη σχέση ανάμεσα στην απόκριση Υ και μίας ομάδας ανεξάρτητων μεταβλητών *x*. Η μαθηματική έκφραση της απόκρισης μπορεί να είναι ένα μοντέλο 1<sup>ης</sup> ή 2<sup>ης</sup> τάξης που κάνει καλή προσαρμογή στην περιοχή των ανεξάρτητων μεταβλητών.<sup>80</sup>

Ο πίνακας 8-2 δείχνει τον κεντρικό σύνθετο πειραματικό σχεδιασμό, τους συνδυασμούς των ανεξάρτητων μεταβλητών  $x_1$ ,  $x_2$  και  $x_3$ , δηλαδή ένταση ρεύματος, αρχική συγκέντρωση BA και χρόνος επεξεργασίας, αντίστοιχα (Πιν. 3-3), καθώς και τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές των αποκρίσεων Y<sub>1</sub> (μάζα BA που απομακρύνεται ανά λίτρο) και Y<sub>2</sub> (μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο). Το πείραμα στο κέντρο του σχεδιασμού επαναλήφθηκε τρεις φορές (πείραμα 9,10 και 11) ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του πειραματικού τυπικού σφάλματος<sup>78, 134</sup>. Παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται και οι συνδυασμοί αυτών στα προεπιλεγμένα επίπεδα (Πιν. 3-2), με στόχο την ανάπτυξη μαθηματικών εξισώσεων (πολυώνυμα 2<sup>ης</sup> τάξης) της μορφής:

 $Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$ (3.4)

Στον πίνακα 8-3 παρουσιάζονται οι στατιστικά σημαντικές παράμετροι του κάθε μοντέλου, όπως προέκυψαν από υπολογισμούς με παλινδρόμηση επιφανειακής απόκρισης (*Response Surface Regression*) και οι οποίες επηρεάζουν την μάζα BA και DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο (Y<sub>1</sub> και Y<sub>2</sub>, αντίστοιχα).

Πίνακας 8-2

| Πείραμα | Κατηγορία                 | $x_I$ | $x_2$ | <i>x</i> <sub>3</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> |
|---------|---------------------------|-------|-------|-----------------------|----------------|----------------|
| 1       |                           | _     | +     | _                     | 52             | 40             |
| 2       |                           | +     | +     | +                     | 85             | -              |
| 3       |                           | -     | +     | +                     | 75             | 34             |
| 4       |                           | -     | -     | +                     | 44             | 18             |
| 5       | Πληρης σχεοιασμος         | +     | -     | +                     | 52             | 21             |
| 6       |                           | +     | -     | -                     | 43             | 16             |
| 7       |                           | -     | -     | -                     | 32             | 10             |
| 8       |                           | +     | +     | -                     | 70             | 26             |
| 9       |                           | 0     | 0     | 0                     | 57             | 24             |
| 10      | Κέντρο σχεδιασμού         | 0     | 0     | 0                     | 53             | 25             |
| 11      |                           | 0     | 0     | 0                     | 54             | 26             |
| 12      |                           | 0     | 0     | -a                    | 36             | 14             |
| 13      |                           | -a    | 0     | 0                     | 36             | 13             |
| 14      | Ακτινωτά ή αζονικά σημεία | 0     | +a    | 0                     | 50             | 35             |
| 15      |                           | 0     | 0     | +a                    | 59             | 28             |
| 16      |                           | +a    | 0     | 0                     | 54             | 26             |
| 17      |                           | 0     | -a    | 0                     | 11             | 5              |

| Κεντρικός  | σύνθετος   | στατιστικός    | σχεδιασμός    | (CCD)     | και   | συνδυασμοί    | των           | πειραματικών |
|------------|------------|----------------|---------------|-----------|-------|---------------|---------------|--------------|
| συνθηκών 7 | του εφαρμά | όζονται με τις | αντίστοιχες τ | τιμές των | ν απο | κρίσεων Υ1 κα | <b>м Y</b> 2. |              |

Μόνο οι όροι που βρέθηκαν να έχουν στατιστική σημασία (τιμές p < 0,05) συμπεριλήφθησαν στα απλουστευμένα μοντέλα που ακολουθούν<sup>79</sup>. Η αρχική συγκέντρωση BA ( $x_2$ ) φαίνεται να αποτελεί σημαντική παράμετρο και για τις δύο αποκρίσεις. Επιπλέον, η τιμή p του χρόνου επεξεργασίας είναι πολύ κοντά στην οριακή τιμή p = 0,05, επομένως συμπεριλήφθηκε στο απλουστευμένο μοντέλο της Y<sub>1</sub>. Ένας τρόπος για να αξιολογηθεί η σημαντικότητα των επιδράσεων των ανεξάρτητων μεταβλητών και η ύπαρξη καμπυλότητας στο σύστημα, είναι τα επαναληπτικά πειράματα στο κεντρικό σημείο του σχεδιασμού (όπου, δηλαδή, η κάθε μεταβλητή λαμβάνει τη μέση τιμή μεταξύ του υψηλού και χαμηλού επιπέδου). Ένας τρόπος να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα είναι μέσω της Εξ. (8.3):

SE = 
$$\sum (Y_{\kappa} - Y_{\mu})^2 / (\alpha \rho i \theta \mu \delta \varsigma ε \pi \alpha \nu \alpha \lambda \eta \psi \epsilon \omega \nu \sigma \tau \sigma \kappa \epsilon \nu \tau \rho o - 1)$$
 (8.3)

όπου Y<sub>κ</sub> είναι η απόκριση του κ<sup>στού</sup> επαναληπτικού πειράματος και Y<sub>μ</sub> είναι η μέση τιμή της απόκρισης των συνολικών επαναληπτικών πειραμάτων. Από την Εξ. (8.3) το SE των επιδράσεων υπολογίστηκε για κάθε μοντέλο στο 2,08 (Y<sub>1</sub>) και στο 1 (Y<sub>2</sub>). Εάν κάποια επίδραση είναι μικρότερη ή περίπου ίδια με το SE, μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντη (ή, σε διαφορετικούς όρους, όχι διαφορετική από μηδέν). Ωστόσο, η συνεισφορά μίας ανεξάρτητης μεταβλητής της οποίας η επίδραση φαίνεται να διαφέρει από το μηδέν (δηλαδή φαίνεται να είναι σημαντική), μπορεί να μην είναι

#### Πίνακας 8-3

|                       | $\mathbf{Y}_1$           |        | Y <sub>2</sub>           |        |
|-----------------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|
| Παράμετροι            | Συντελεστής<br>επίδρασης | р      | Συντελεστής<br>επίδρασης | р      |
| Intercept             | 53,61                    | 0,000* | 24,7                     | 0,000* |
| $x_{I}$               | 5,65                     | 0,107  | 0,97                     | 0,592  |
| $x_2$                 | 12,93                    | 0,004* | 8,48                     | 0,003* |
| <i>X</i> <sub>3</sub> | 7,15                     | 0,052* | 2,55                     | 0,187  |
| $x_1 x_2$             | 1,12                     | 0,786  | -3,32                    | 0,213  |
| $x_2 x_3$             | 2,12                     | 0,611  | -1,82                    | 0,473  |
| $x_1 x_3$             | -1,37                    | 0,741  | 0,92                     | 0,712  |
| $(x_{l})^{2}$         | 0,23                     | 0,947  | -0,93                    | 0,609  |
| $(x_2)^2$             | -4,89                    | 0,189  | -0,75                    | 0,677  |
| $(x_3)^2$             | 1,11                     | 0,750  | -0,40                    | 0,823  |

Παράμετροι του πλήρους δευτεροβάθμιου μοντέλου (Εξ. (3.4)) με απόκριση  $Y_1$  (μάζα BA που απομακρύνεται ανά λίτρο) και  $Y_2$  (μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο)

\*Στατιστικά σημαντικό για α=0,05

απαραίτητα πολύ μεγάλη. Ένας τρόπος να αναγνωριστούν οι πιο σημαντικές επιδράσεις, είναι να κατασκευαστεί το γράφημα κανονικής πιθανότητας<sup>132</sup> (δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Όλες οι επιδράσεις που είναι μικρές δύναται να εξηγηθούν ως «λευκός θόρυβος» και ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή ίση με 0. Στο γράφημα κανονικής πιθανότητας, αυτές οι επιδράσεις εμφανίζονται σε μία ευθεία, ενώ κάθε επίδραση με σημαντική συνεισφορά στην απόκριση, εμφανίζεται μακριά από την γραμμή κανονικής πιθανότητας.

Δεν ανιχνεύτηκε καμπυλότητα στο σύστημα για την πειραματική περιοχή μελέτης (οι δευτεροβάθμιοι όροι  $x_i^2$  είναι ασήμαντοι), επομένως το πλήρες μοντέλο της Εξ. (3.4) που περιγράφει τις αποκρίσεις Y<sub>1</sub> και Y<sub>2</sub>, μπορεί να απλοποιηθεί, απορρίπτοντας τους μη σημαντικούς όρους. Το σύστημα χαρακτηρίζεται από γραμμικότητα, οπότε μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από πιο απλά γραμμικά μοντέλα. Η δημιουργία γραφημάτων Pareto (Εικ. 8-4), επίσης, στοχεύει στην αναγνώριση των περισσότερο σημαντικών παραμέτρων, μέσω της σύγκρισης του σχετικού μεγέθους των επιδράσεων και της εκτίμησης της στατιστικής τους σπουδαιότητας. Στην Εικ. 8-4 παρουσιάζονται οι απόλυτες τιμές των επιδράσεων και μία γραμμή αναφοράς ( $t_{0,025, Res.dof$ ) που προκύπτει από τους όρους σφάλματος και αντιστοιχεί σε επίπεδο εμπιστοσύνης α=0,05.

Κάθε επίδραση που ξεπερνά την γραμμή αναφοράς είναι ενδεχομένως στατιστικά σημαντική. Έτσι, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης BA (x2) φαίνεται να έχει σημαντική θετική επίδραση στην απόκριση Υ1 (Εικ. 8-4 (α)), ενώ ο χρόνος επεξεργασίας (x3), μιας και φτάνει οριακά την γραμμή αναφοράς και η σπουδαιότητα της επίδρασής του δεν είναι ξεκάθαρη, διερευνάται περισσότερο και προστίθεται ως όρος στο απλουστευμένο μοντέλο. Ομοίως, η αρχική συγκέντρωση BA (x2) φαίνεται να έχει επίσης την πιο σημαντική θετική επίδραση στην απόκριση Υ2 (Εικ. 8-4 (β)). Πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι το στατιστικό πρόγραμμα ελέγχει τη σημαντικότητα των επιδράσεων με αρκετά αυστηρούς όρους, οι οποίοι ενδεχομένως να μην ανταποκρίνονται πλήρως στις πραγματικές πειραματικές συνθήκες. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι πρόκειται για ένα εργαλείο μέσω του οποίου παράγονται γενικά μοντέλα τα οποία ο ερευνητής οφείλει να αξιολογεί με κριτική διάθεση. Συνεπώς, οι όροι των αλληλεπιδράσεων και των δευτεροβάθμιων επιδράσεων αφαιρούνται από τα πλήρη μοντέλα και αναπτύσσονται νέα απλουστευμένα γραμμικά μοντέλα (Εξ. (8.4) & (8.5)). Προκειμένου να εξακριβωθεί η καλή προσαρμογή των εν λόγω μοντέλων, έγινε ανάλυση με ΑΝΟVΑ για δεύτερη φορά (Πιν. 8-4).

 $Y_1 = 50,8 + 12,9 x_2 + 7,15 x_3 \tag{8.4}$ 

 $Y_2 = 23,29 + 8,82 x_2 + 2,896 x_3$ (8.5)



(β)

Εικόνα 8-4. Γράφημα Pareto που δείχνει τη στατιστική σπουδαιότητα των κύριων επιδράσεων, των αλληλεπιδράσεων και των δευτεροβάθμιων επιδράσεων στην απόκριση (α) Y<sub>1</sub> (μάζα BA που απομακρύνεται ανά λίτρο) και (β) Y<sub>2</sub> (μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο). Γκρι ράβδοι:θετική επίδραση, Λευκές ράβδοι: αρνητική επίδραση

139

Οι τιμές *p* για τα μοντέλα (0,001 και 0,000) στους πίνακες ANOVA (Πιν. 8-4) δείχνουν ότι αυτά είναι σημαντικά για επίπεδο α=0,05 (διάστημα εμπιστοσύνης 95%). Οι τιμές *p* για τις επιδράσεις  $x_2$  και  $x_3$  είναι 0,001 και 0,033, αντιστοίχως, για το μοντέλο της Εξ. (8.4) (δεδομένα δεν παρουσιάζονται), υποδεικνύοντας τη στατιστική τους σπουδαιότητα ως προς τη μάζα του ΒΑ που απομακρύνεται ανά λίτρο (Y<sub>1</sub>). Οι τιμές *p* για τις επιδράσεις  $x_2$  και  $x_3$  του δεύτερου μοντέλου (Εξ. (8.5) υπολογίζονται ίσες με 0,000 και 0,063, αντιστοίχως (δεδομένα δε δείχνονται). Αν και η τιμή *p* της επίδρασης  $x_3$  υπερβαίνει το 0,05, ωστόσο λαμβάνεται υπόψη, διότι, όπως έχει προαναφερθεί, από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να είναι σημαντική. Παρατηρούμε ότι και τα δύο μοντέλα κάνουν καλή προσαρμογή στις πειραματικές τιμές ( $p_{lack-of-fit} > 0,05$ ) και είναι σημαντικά σύμφωνα με τη δοκιμή-*F* (*goodness-of -fit test*) για διάστημα εμπιστοσύνης 95% (Πιθαν.> *F* <0,05)<sup>132</sup> επαληθεύοντας, έτσι, τη στατιστική σπουδαιότητα των ανεξάρτητων μεταβλητών που ελήφθησαν για τα δύο μοντέλα.

#### Πίνακας 8-4

| $Y_1 = 50,8 + 12,9 x_2 + 7,15 x_3$   |    |         |        |       |       |
|--------------------------------------|----|---------|--------|-------|-------|
| Πηγή                                 | DF | SS      | MS     | F     | Р     |
| Παλινδρόμηση                         | 2  | 2982,0  | 1491   | 11,87 | 0,001 |
| Σφάλμα υπολοίπων                     | 14 | 1759,0  | 125,6  |       |       |
| Έλλειψη προσαρμογής                  | 6  | 1171,7  | 195,3  | 2,66  | 0,101 |
| Καθαρό σφάλμα                        | 8  | 587,3   | 73,4   |       |       |
| Σύνολο                               | 16 | 4741,1  |        |       |       |
| $Y_2 = 23,29 + 8,82 x_2 + 2,896 x_3$ |    |         |        |       |       |
| Πηγή                                 | DF | SS      | MS     | F     | Р     |
| Παλινδρόμηση                         | 2  | 1031,33 | 515,66 | 20,40 | 0,000 |
| Σφάλμα υπολοίπων                     | 13 | 328,61  | 25,28  |       |       |
| Έλλειψη προσαρμογής                  | 6  | 85,31   | 14,22  | 0,41  | 0,852 |
| Καθαρό σφάλμα                        | 7  | 243,30  | 34,76  |       |       |
| Σύνολο                               | 15 | 1359,94 |        |       |       |

Ανάλυση με ΑΝΟΥΑ για τα απλοποιημένα μοντέλα των Εξ. (8.4) & (8.5)

Οι τιμές του συντελεστή παλινδρόμησης ( $\mathbb{R}^2$ ) στον πίνακα 8-5 δείχνουν ότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές που έχουν επιλεγεί, εξηγούν 62,9% έως 75,8% της ολικής διακύμανσης της απόκρισης Y<sub>1</sub> και Y<sub>2</sub>, αντίστοιχα, στα απλοποιημένα μαθηματικά μοντέλα. Η τιμή του  $\mathbb{R}^2$  μειώνεται καθώς οι ανεξάρτητες μεταβλητές που περιέχει ένα μοντέλο λιγοστεύουν. Για τον λόγο αυτό, λαμβάνεται υπόψη η προσαρμοσμένη τιμή του  $\mathbb{R}^2$  ( $\mathbb{R}^2$ -adjusted), η οποία είναι η κανονικοποιημένη τιμή που αντιστοιχεί στον αριθμό των ανεξάρτητων μεταβλητών που έχει το μοντέλο. Οι προσαρμοσμένες τιμές του  $\mathbb{R}^2$  (57,6% και 72,1%) υποδεικνύουν ότι και τα δύο μοντέλα κάνουν ικανοποιητική προσαρμογή στις πειραματικές τιμές (Πιν. 8-5).

### Πίνακας 8-5

Τιμές των στατιστικών παραμέτρων όπως προκύπτουν από την ανάλυση διακύμανσης των απλουστευμένων μοντέλων (Εξ. (8.4) & (8.5))

| Στατιστικές παράμετροι | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> |
|------------------------|----------------|----------------|
| $R^2$ (%)              | 62,9           | 75,8           |
| $R^2$ -adjusted (%)    | 57,6           | 72,1           |
| S                      | 11,2           | 5,03           |
| PRESS                  | 2889,14        | 483,16         |
| $R^2$ -prediction (%)  | 39,06          | 64,47          |

Τα διαγνωστικά γραφήματα που ακολουθούν (Εικ. 8-5 & 8-6) επιβεβαιώνουν ότι τα υπόλοιπα (δηλαδή η διαφορά μεταξύ πειραματικών τιμών και προβλεπόμενων από το μοντέλο), χαρακτηρίζονται από ανεξαρτησία και τυχαιότητα. Από το γράφημα κανονικής πιθανότητας των υπολοίπων για τα δύο μοντέλα (Εικ. 8-5 (α) & (β)) προκύπτει ότι τα υπόλοιπα σχηματίζουν μία ευθεία γραμμή και δεν αποκλίνουν σημαντικά από αυτήν, παραμένοντας συνεχώς εντός των εξωτερικών γραμμών που αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι τα υπόλοιπα ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή κοντά στο μηδέν και επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι υπάρχει ικανοποιητική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και των αντίστοιχων τιμών που προβλέπουν τα απλοποιημένα μοντέλα (Εξ. (8.4) & (8.5)).Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται (δηλαδή τα υπόλοιπα), μπορούν να εξηγηθούν ως «τυχαίος θόρυβος». Οι τιμές p για κάθε δοκιμή καλής προσαρμογής Anderson-Darling (AD) υπερβαίνουν την τιμή 0,05, γεγονός που επίσης επιβεβαιώνει την κανονικότητα στην κατανομή των υπολοίπων. Επιπλέον, τα γραφήματα των υπολοίπων συναρτήσει των προσαρμοσμένων τιμών (Εικ. 8-6) δείγνουν ότι τα υπόλοιπα έχουν τυχαία διασπορά γύρω από το μηδέν.



(β)

Εικόνα 8-5. Γραφήματα κανονικής πιθανότητας των υπολειμματικών τιμών για τα απλοποιημένα μοντέλα των Εξ. (8.4) & (8.5) με απόκριση (α) τη μάζα ΒΑ που απομακρύνεται ανά λίτρο  $(Y_1)$  και (β) τη μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο  $(Y_2)$ , αντιστοίχως.



Εικόνα 8-6. Διασπορά των υπολοίπων συναρτήσει των προσαρμοσμένων τιμών από τα απλοποιημένα μοντέλα των Εξ. (8.4) & (8.5) που εκφράζουν (α) τη μάζα ΒΑ που απομακρύνεται ανά λίτρο (Y<sub>1</sub>) και (β) τη μάζα DOC που απομακρύνεται ανά λίτρο (Y<sub>2</sub>), αντιστοίχως

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε παρατηρώντας την Εικ. 8-7, όπου οι πειραματικές τιμές του πειράματος 15 (Πιν. 8-2) συγκρίνονται με τις αντίστοιχες προσαρμοσμένες τιμές που προκύπτουν από τα μετασχηματισμένα μοντέλα των Εξ. (8.4) & (8.5) που δίνονται από τις Εξ. (8.6) & (8.7). Προκύπτει ότι και τα δύο μοντέλα κάνουν πολύ καλή προσαρμογή για σταθερή τιμή της  $x_1$  (18 A) και της  $x_2$  (100 mg L<sup>-1</sup>) και σε όλο το εύρος της  $x_3$  που μελετήθηκε (99-200 min). Παρατηρείται, επίσης, ότι σε χαμηλότερους χρόνους από αυτούς που αντιστοιχούν στην περιοχή μελέτης (< 99 min), η απόκλιση των πειραματικών και προσαρμοσμένων τιμών γίνεται πιο μεγάλη, γεγονός που καθιστά τα μοντέλα ακατάλληλα για προβλέψεις σε μικρότερους ή και πιθανώς μεγαλύτερους πειραματικούς χρόνους.

$$Y_1 = -10,7 + 0,258 \ C_0 + 0,238 \ t \tag{8.6}$$

$$Y_2 = -8,745 + 0,1764 C_0 + 0,096 t$$
(8.7)



Time (min)



(β)

Εικόνα 8-7. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και προσαρμοσμένων τιμών ως προς την μάζα (α) BA (Εξ. (8.6)) και (β) DOC (Εξ. (8.7)) που απομακρύνεται ανά λίτρο. Οι ευθείες αντιστοιχούν στα γραμμικά μοντέλα των αντίστοιχων εξισώσεων, ενώ οι μαρκαρισμένες περιοχές αντιστοιχούν στην χρονική περίοδο 99 έως 200 min. Πειραματικές συνθήκες: 18 A, T=27 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, BA 100 mg L<sup>-1</sup>, φυσικό pH.

# 8.3. Επαληθεύση Θεώρητικου Μοντελού που Προβλεπεί την Μείωση του COD Κατά την Ηλεκτροχημική Οξείλωση σε Άνολο BDD

Η ηλεκτροχημική οξείδωση υδατικού διαλύματος BA 50 mg L<sup>-1</sup> σε ένταση ρεύματος 14 A, παρουσία 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συνοδεύεται από εκθετική μείωση του COD (εκφρασμένο σε mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) συναρτήσει του χρόνου (Εικ. 8-8). Η εκθετική τάση είναι χαρακτηριστική για διεργασία που βρίσκεται κάτω από έλεγχο μεταφοράς μάζας<sup>55, 61, 135</sup> και η οξείδωση ελέγχεται περισσότερο από τον ρυθμό με τον οποίο τα οργανικά μόρια μεταφέρονται από τον όγκο του διαλύματος κοντά στην επιφάνεια της ανόδου και λιγότερο από τον ρυθμό με τον οποίο τα ηλεκτρόνια διανέμονται στην άνοδο. Ακολουθεί η εκτίμηση της ισχύος ενός θεωρητικού μοντέλου<sup>61, 135</sup> το οποίο προβλέπει τις μεταβολές στην τιμή του COD με τον χρόνο, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ρύπων σε ηλεκτρόδια BDD, που βρίσκεται σε συνθήκες ελέγχου μεταφοράς μάζας ( $j > j^0_{lim}$ ). Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου δίνεται παρακάτω:

$$COD_{t} = a COD_{0} \exp\left(-A\frac{k_{m}}{V_{R}}t + \frac{1-a}{a}\right)$$
(8.8)

όπου COD<sub>0</sub> και COD<sub>t</sub> είναι η τιμή του COD (mol O<sub>2</sub> m<sup>3</sup>) σε χρόνο 0 και σε χρόνο t(s), A είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (m<sup>2</sup>), k<sub>m</sub> είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στον ηλεκτροχημικό (m s<sup>-1</sup>), V<sub>R</sub> είναι ο όγκος του διαλύματος (m<sup>3</sup>),  $a = j/j^{0}_{lim}$  και  $j^{0}_{lim}$  αντιστοιχεί στην αρχική περιοριστική τιμή της πυκνότητας ρεύματος (A m<sup>-2</sup>). Επειδή στις παρούσες πειραματικές συνθήκες  $j >> j^{0}_{lim}$  η Εξ. (8.13) μετατρέπεται στην Εξ. (8.9):

$$COD_{t} = COD_{0} \exp(-A k_{m} t / V_{R})$$
(8.9)

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας  $k_m$  προσδιορίστηκε στα 1,75·10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup>, με χρήση του ζεύγους κυανιούχου δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου<sup>136</sup>. Όπως προκύπτει από την εικόνα 8-8(α), εφαρμόζοντας τη συγκεκριμένη τιμή  $k_m$  στην Εξ. (8.9), το μοντέλο (διακεκομμένη ευθεία) υποτιμά την οξειδωτική ικανότητα της ηλεκτροχημικής διεργασίας, μιας και η πραγματική μείωση του COD είναι μεγαλύτερη από την θεωρητική μείωση που υπολογίζει το μοντέλο. Πέραν από την έμμεση οξείδωση του οργανικού ρύπου από τις ρίζες υδροξυλίου κοντά στην επιφάνεια της ανόδου, λαμβάνει χώρα οξείδωση και από άλλα δραστικά είδη, όπως



(β)

Εικόνα 8-8. (α) Εκθετική μείωση του COD κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση 50 mg L<sup>-1</sup> BA σε ένταση ρεύματος 14 A και προσαρμογή του μοντέλου (Εξ. (8.14)) στις πειραματικές τιμές. (β) Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης BA (+) 16 mg L<sup>-1</sup>, (Δ) 100 mg L<sup>-1</sup>, (□) 184 mg L<sup>-1</sup> στη μείωση του COD σε ένταση ρεύματος 18 A. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του θεωρητικού μοντέλου (Εξ. (8.9) για τις προσαρμοσμένες τιμές του k<sub>m</sub> (συμπαγείς γραμμές) από τα πειραματικά σημεία (σύμβολα) και για την υπολογισμένη τιμή k<sub>m</sub> (διακεκομμένες γραμμές). Πειραματικές συνθήκες: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, T=28-31°C, φυσικό pH.

το περοξοδιθειϊκό οξύ και θειϊκές ρίζες, στον όγκο του διαλύματος, που, ωστόσο, το θεωρητικό μοντέλο δε συμπεριλαμβάνει στις παραδοχές του<sup>61</sup>. Η ύπαρξη ενός

επιπρόσθετου μηχανισμού έμμεσης οξείδωσης των ρύπων, εξηγεί την απόκλιση μεταξύ των πειραματικών τιμών και των τιμών που προβλέπει το μοντέλο.

Μιας και ο ρυθμός οξείδωσης των οργανικών ρύπων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας των ρύπων κοντά στην επιφάνεια της ανόδου, ώστε να αντιδράσουν από τις ρίζες υδροξυλίου, αλλά επίσης από τον ρυθμό των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον όγκο του διαλύματος, έγινε μία προσπάθεια να παραχθεί μία πειραματική τιμή του  $k_m$  που λαμβάνει και τις δύο διεργασίες έμμεσης οξείδωσης. Το θεωρητικό μοντέλο της Εξ. (8.9) προσαρμόστηκε στις πειραματικές τιμές και οι προσαρμοσμένες τιμές του  $k_m$  παρουσιάζονται στην εικόνα 8-8 (α) &(β). Φαίνεται ότι οι προσαρμοσμένες τιμές είναι τέσσερις με πέντε φορές μεγαλύτερες από την τιμή που υπολογίστηκε ( $k_m$ =1,75·10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup>) και κυμαίνονται από 8,6 έως 14·10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup>. Η διακύμανση αυτή είναι αναμενόμενη εάν λάβουμε υπόψη μας την πολυπλοκότητα και την ποικιλία των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόζονται.

# 8.4. Σχηματισμός Ενδιαμέσων Προϊόντων

Προκειμένου να διερευνηθεί ο πιθανός σχηματισμός ενδιάμεσων συστατικών από την οξείδωση του BA, καθώς και η απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος και του DOC του διαλύματος σε μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας, διεξήχθη ένα επιπλέον πείραμα: υδατικό διάλυμα BA αρχικής συγκέντρωσης 50 mg L<sup>-1</sup> υποβλήθηκε σε ηλεκτρολυτική επεξεργασία διάρκειας 7 hr, σε ένταση ρεύματος 14 A (Eικ. 8-9). Το BA υπόκειται σε γρήγορη οξείδωση στην αρχή της επεξεργασίας και αργότερα ο ρυθμός οξείδωσης μειώνεται, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι νέα οργανικά συστατικά που σχηματίζονται, ανταγωνίζονται με το BA για τις διαθέσιμες δραστικές ρίζες. Ο χρόνος που απαιτείται για πλήρη απομάκρυνση του αρχικού οργανικού ρύπου (420 min) είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο που απαιτείται για πλήρη ανοργανοποίηση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι κάποια σχηματιζόμενα οργανικά συστατικά συστατικά οξειδώνονται πιο αργά

Το περικυκλωμένο σημείο στην εικόνα 8-9 αντιπροσωπεύει την θεωρητική τιμή της μάζας DOC (32 mg L<sup>-1</sup>) που απομακρύνεται με την πλήρη οξείδωση του ΒΑ και η τιμή αυτή ισούται με αυτήν που μετρήθηκε πριν την έναρξη της διεργασίας. Η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ του ολικού μετρούμενου DOC και του θεωρητικού DOC που οφείλεται αποκλειστικά στο BA που απομακρύνεται, υποθέτοντας πλήρη οξείδωσή του προς CO<sub>2</sub>, απουσία ενδιάμεσων προϊόντων, επιβεβαιώνει επίσης την παρουσία ενδιάμεσων συστατικών, τα οποία αυξάνουν το οργανικό περιεχόμενο στο διάλυμα και συνεπώς μειώνουν τη μάζα του DOC που απομακρύνεται απομακρύνεται ανά λίτρο.



Εικόνα 8-9. Αλλαγές στη μάζα που απομακρύνεται ανά λίτρο του (•) BA, (Δ) DOC, (▲) θεωρητικού DOC που οφείλεται στο BA και (□) COD σε συνάρτηση με τον χρόνο επεξεργασίας. Πειραματικές συνθήκες: 14 A, T=28 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, BA 50 mg L<sup>-1</sup>, φυσικό pH=3,8.

Η ανάλυση με LC/MS-MS αποκάλυψε τον σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων ήδη από τα αρχικά στάδια της επεξεργασίας, και συγκεκριμένα ανιχνεύτηκε υδροξυβενζοϊκό οξύ (HBA), δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (DHBA) και γαλλικό οξύ (GA). Τα μονο-υδροξυλιωμένα παράγωγα του BA (HBAs) σχηματίζονται με την έναρξη της διεργασίας και συνεχίζουν να παρίστανται ακόμη και μετά από παρατεταμένη επεξεργασία, φανερώνοντας μία μάλλον σταθερή χημική φύση ή και ρυθμό παραγωγής μεγαλύτερο από τον ρυθμό με τον οποίο οξειδώνονται οι συγκεκριμένες ενώσεις. Αντίθετα, το DHBA και ιδιαίτερα το GA φαίνεται να καταστρέφονται πολύ πιο εύκολα. Μία σύγκριση του εμβαδού των χρωματογραφικών κορυφών των ενδιάμεσων προϊόντων με το αντίστοιχο εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο πρόδρομο μόριο (BA), αποκαλύπτει ότι το οξειδωμένο προϊόν που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι το HBA, ακολουθεί το DHBA, ενώ το GA βρίσκεται σε ίχνη. Οι μικρότερες ποσότητες διυδροξυλιωμένων και τρι-υδροξυλιωμένων ενδιάμεσων προϊόντων ενδεχομένως υποδηλώνουν ότι τα συγκεκριμένα οργανικά συστατικά καταστρέφονται πολύ πιο γρήγορα από ό,τι το πρόδρομο μόριο και το HBA. Η ανάλυση LC/MS-MS επίσης επιβεβαιώνει την αποδόμηση του BA κατά την ηλεκτροχημική διεργασία. Τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύουν την άποψη ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του BA φαίνεται να προχωράει με αργή υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου, μηχανισμός που έχει ήδη προταθεί για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση με TiO<sub>2</sub><sup>108</sup> και την οξείδωση με φωτο-Φέντον<sup>130</sup> του BA. Οι Montilla et al.<sup>60</sup> αναφέρουν στη μελέτη τους την ανίχνευση του σαλικυλικού οξέος (2-HBA), του 2,5-υδροξυβενζοϊκού οξέος (DHBA) και της υδροκινόνης ως ενδιάμεσα συστατικά (σε ίχνη), αλλά δίχως να δίνουν πληροφορίες σχετικά με την αφθονία τους ή σε ποιο σημείο της επεξεργασίας εμφανίζονται.

# 8.5. Προσδιορισμός Οικοτοξικότητας

Στην εικόνα 8-10 παρουσιάζεται η τοξικότητα δειγμάτων που ελήφθησαν σε διαφορετικά στάδια της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, εκφρασμένη ως αναστολή (%) που ορίζεται ως η ποσοστιαία ελάττωση της βιοφωταύγειας του θαλάσσιου βακτηρίου *V.fischeri* εξαιτίας της αναστολής της ενζυματικής του δραστηριότητας.

Από τα αποτελέσματα (Εικ. 8-10) προκύπτει ότι η ηλεκτροχημική επεξεργασία προκαλεί αύξηση της τοξικότητας του διαλύματος ήδη από τα αρχικά στάδια της αντίδρασης (για παράδειγμα στα πρώτα 30 min), όταν η μείωση του DOC είναι ακόμη ελάχιστη. Καθώς το πρόδρομο μόριο δεν βρέθηκε να είναι τοξικό στα βακτήρια για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετάται και εφόσον έχει αποδομηθεί κατά 17% μέσα στο ίδιο χρονικό διάστημα (δηλαδή τα 30 min), μπορεί να υποτεθεί ότι η παρατηρούμενη τοξικότητα ενδεχομένως να οφείλεται στον σχηματισμό ενδιάμεσων



Еικόνα 8-10. Χρονική μεταβολή της τοξικότητας διαλύματος BA στο V.fischeri (□) εκφρασμένη σε αναστολή (%) και μείωση της συγκέντρωσης BA (▲) και DOC (♦) κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία. Πειραματικές συνθήκες: 14 A, T=26 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, BA 50 mg L<sup>-1</sup>, φυσικό pH

οξειδωμένων προϊόντων. Από τα 30 έως 240 min επεξεργασίας, το διάλυμα επιδεικνύει μεγάλη τοξικότητα (EC<sub>50</sub> < 20%), που φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς μετά από 360 min αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο (360 min), το μεγαλύτερο ποσοστό του αρχικού BA έχει απομακρυνθεί (περίπου 80%), αλλά περίπου 14 mg L<sup>-1</sup> DOC εξακολουθεί να παραμένει. Αξίζει να σημειωθεί ότι προτού αρχίσει η αντίδραση, το DOC που μετριέται αποδίδεται εξ ολοκλήρου στο BA (η μετρούμενη τιμή DOC συμπίπτει, άλλωστε, με την θεωρητικά αναμενόμενη). Ωστόσο, καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, παρατηρείται ότι η τιμές του DOC υπερβαίνουν από ένα σημείο και έπειτα (30 min) τη συγκέντρωση του BA, που εξηγείται από τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του αρχικού μορίου. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα από την ηλεκτροχημική οξείδωση του BA είναι τοξικά προς το V.*fischeri*. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος<sup>108</sup>.

### 8.6. Ηλεκτροχημική Οξείλωση Άλλων Οργανικών Ενώσεων

Προκειμένου να διερευνηθεί η απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην απομάκρυνση του 4-HBA, ενός αρκετά σταθερού προϊόντος οξείδωσης του BA που ανήκει στην οικογένεια των παραγώγων του ΒΑ, και του κινναμικού οξέος, ενός οργανικού συστατικού που αποτελεί το πρόδρομο μόριο της δεύτερης μεγάλης οικογένειας φαινολικών ενώσεων, διεξήχθησαν συμπληρωματικά πειράματα (Εικ. 8-11). Παρόλο που οι νόμοι της χημείας υπαγορεύουν ότι στις ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις υποκατάστασης αρωματικών ενώσεων η ομάδα-υποκαταστάτης (στην προκειμένη περίπτωση η ρίζα υδροξυλίου) κατευθύνεται στην θέση μετα-89, εντούτοις επιλέχθηκε το συγκεκριμένο HBA (υποκαταστάτης HO στη θέση παρα-) έναντι των ορθο- και μετα- ισομερών του (2-ΗΒΑ και 3-ΗΒΑ, αντίστοιγα), επειδή από προηγούμενες μελέτες που σχετίζονται με την οξείδωση του BA<sup>108, 130</sup>, το 4-ΗΒΑ ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα ισομερή του. Το κινναμικό οξύ επιλέγθηκε για να διερευνηθεί η επίδραση της διαφορετικής γημικής δομής της οργανικής ένωσης στην απόδοση της διεργασίας αλλά και να εξεταστεί το ενδεχόμενο, συστατικά από γειτονικές οικογένειες (οικογένειες ΒΑ και CA), να αποδομούνται σε κοινά ενδιάμεσα πρϊόντα. Από το γράφημα (Εικ. 8-11) είναι εμφανές ότι λαμβάνει χώρα σχηματισμός του CO2 ήδη από την αρχή της επεξεργασίας των διαλυμάτων. Ο ρυθμός ανοργανοποίησης (μείωση του DOC) είναι χαμηλότερος του ρυθμού αποδόμησης, γεγονός που είναι ενδεικτικό της δημιουργίας ενδιάμεσων οργανικών συστατικών που συνεισφέρουν στο οργανικό περιεχόμενο του διαλύματος. Γενικά, η τάση που διαφαίνεται από την εικόνα 8-11 είναι ότι στα πρώτα 30 min της αντίδρασης  $(0.7 \text{ A h L}^{-1})$  τόσο ο ρυθμός οξείδωσης όσο και ο ρυθμός ανοργανοποίησης είναι κοινός για όλες τις οργανικές ενώσεις. Από εκεί και έπειτα παρατηρείται μία διαφοροποίηση, που είναι περισσότερο έκδηλη στην οξείδωση των αρχικών μορίων και μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό ενδιάμεσων συστατικών. Παρατηρείται επιτυγχάνονται ότι χαμηλότεροι ρυθμοί ανοργανοποίησης και αποδόμησης για το 4-HBA από ό,τι για το πρόδρομό του μόριο, το BA. Για παράδειγμα, με το πέρασμα φορτίου 2,8 AhL<sup>-1</sup> το 4-ΗΒΑ έχει απομακρυνθεί κατά 30% έναντι του 43% που παρατηρείται στην περίπτωση του ΒΑ. Ωστόσο, σε προηγούμενες μελέτες<sup>130</sup> έχει αναφερθεί ότι το 4-ΗΒΑ αποδομείται γρηγορότερα από το ΒΑ, θεωρώντας ότι η παρουσία ομάδων υδροξυλίου στον αρωματικό δακτύλιο διευκολύνει την ηλεκτρονιόφιλη επίθεση των ριζών υδροξυλίου<sup>92, 118</sup>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι πειραματικές συνθήκες (δηλαδή ένταση ρεύματος, pH του διαλύματος, αρχική συγκέντρωση ρύπου και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη) είναι όμοιες κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία των δύο συστατικών, η παρατηρούμενη διαφορά στον ρυθμό αποδόμησης θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορά δραστικότητας μεταξύ των συγκεκριμένων ενώσεων και των δραστικών ριζών κοντά στην επιφάνεια της ανόδου ή και του περοξοδιθειϊκού ιόντος στον όγκο του διαλύματος<sup>52, 65</sup>. Η ταυτοποίηση των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων συστατικών του 4-HBA έγινε μέσω ανάλυσης με LC/MS-MS και επιβεβαιώθηκε η παραγωγή του δι-ϋδροξυβενζοϊκού και γαλλικού οξέος, τα οποία επίσης ανιχνεύτηκαν και κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του BA.



Εικόνα 8-11. Μείωση του DOC και συγκέντρωσης του BA (■, □), 4-HBA (▲, Δ) και CA (•, •) ως προς το διερχόμενο φορτίο. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση του οργανικού ρύπου και τα κλειστά σύμβολα αντιστοιχούν στο DOC των διαλυμάτων. Πειραματικές συνθήκες: 14 A, T = 28 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, [BA]<sub>0</sub> = [4-HBA]<sub>0</sub>= [CA]<sub>0</sub>= 50 mg L<sup>-1</sup>, φυσικό pH 4-4,4.

Η πολύ πιο γρήγορη οξείδωση του κινναμικού οξέος, σε σχέση με τα προαναφερόμενα συστατικά BA και HBA, αποδίδεται στην ύπαρξη εξωκυκλικού διπλού δεσμού στη δομή του μορίου που το καθιστά περισσότερο δεκτικό στην συνεργιστική δράση των οξειδωτικών ειδών. Επίσης, η ανάλυση με LC/MS-MS ταυτοποίησε κάποια από τα ενδιάμεσα οργανικά συστατικά που σχηματίζονται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CA. Κατ' αντιστοιχία με τα προϊόντα οξείδωσης του BA, επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός του π-κουμαρικού (μονοϋδροξυλιωμένο προϊόν οξείδωσης του CA) και καφεϊκού οξέος (διϋδροξυλιωμένο προϊόν οξείδωσης του CA), γεγονός που υποδεικνύει ότι βασικός μηχανισμός οξείδωσης του κινναμικού οξέος είναι η οξείδωση με ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CA παράγεται φερουλικό οξύ, ο σχηματισμός του οποίου αποδίδεται στην ύπαρξη μηχανισμού οξείδωσης από ελεύθερες οργανικές ρίζες. Οι χημικές δομές των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του CA που ανιχνεύθηκαν παρουσιάζονται στην εικόνα 8-12.



Εικόνα 8-12. Χημικές δομές των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του κινναμικού οξέος που ανιχνέυθηκαν κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπου υδατικού διαλύματος CA 50 mg L<sup>-1</sup>. Πειραματικές συνθήκες: 14 A, T = 28 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, φυσικό pH 4,4

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι, με εξαίρεση το καφεϊκό οξύ που ανιχνεύτηκε μετά από 60 min επεξεργασίας, τα υπόλοιπα ενδιάμεσα οργανικά συστατικά ανιχνεύτηκαν από το αρχικό στάδιο της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην άμεση οξείδωση του καφεϊκού οξέος σε σχέση με τα λοιπά μόρια, έτσι ώστε δε λαμβάνει χώρα συσσώρευση του εν λόγω συστατικού στην υδατική φάση.

### 8.7. Συνοπτικά Αποτελέσματα

Η ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδια BDD χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων αρωματικού χαρακτήρα, όπως το βενζοϊκό οξύ και έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη υπαγορεύει την συνοξείδωση των οργανικών ρύπων από επιπρόσθετα δραστικά είδη πέραν των ριζών υδροξυλίου και ως εκ τούτου έπαιξε σημαντικό ρόλο στην απόδοση της επεξεργασίας. Η οξείδωση του ΒΑ λάμβανε χώρα μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του ΒΑ, κάποια από τα οποία, όπως το 4-μονοϋδροξυβενζοϊκό οξύ, παρέμεναν ακόμη και μέχρι το τέλος της επεξεργασίας. Ωστόσο, η μείωση του COD που καταγράφεται κατά την διεργασία, οφείλεται κατά κύριο λόγο σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης και σε μικρότερο βαθμό σε αντιδράσεις μερικής οξείδωσης.

Η ίδια απόδοση (ως προς τη μάζα που απομακρύνεται) μπορεί να επιτευχθεί για παρατεταμένους χρόνους επεξεργασίας και χαμηλή ένταση ρεύματος ή αντίθετα, για σύντομους χρόνους επεξεργασίας και αυξημένη ένταση ρεύματος.

Έγινε εφαρμογή μεθοδολογίας επιφανειακής απόκρισης και στατιστικής ανάλυσης, προκειμένου να αξιολογηθεί η στατιστική σημασία ποικίλων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η ένταση του ρεύματος, η αρχική συγκέντρωση του BA και ο χρόνος επεξεργασίας. Προέκυψε ότι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και ο χρόνος επεξεργασίας συνιστούν παραμέτρους ιδιαίτερα σημαντικές αναφορικά με την απόδοση της διεργασίας, τόσο ως προς την απομάκρυνση του μορίου, όσο και ως προς την ανοργανοποίηση που επιτυγχάνεται. Στα πλαίσια της πειραματικής περιοχής που μελετήθηκε, αύξηση των εν λόγω μεταβλητών επιφέρει ενίσχυση της απόδοσης της επεξεργασίας.

Αναπτύχθηκαν απλά γραμμικά μοντέλα που κάνουν ικανοποιητική προσαρμογή στις πειραματικές τιμές, εντός της περιοχής μελέτης. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα συγκεκριμένα μοντέλα επιδεικνύουν ικανοποιητική απόκριση στην πειραματική περιοχή μελέτης από την οποία προέκυψαν, αλλά δεν είναι κατάλληλα για προβλέψεις εκτός αυτής.

Από τη σύγκριση των προσαρμοσμένων τιμών που προέκυψαν από ένα διαδεδομένο θεωρητικό μοντέλο που περιγράφει την μείωση του COD συναρτήσει του χρόνου με τις πραγματικές πειραματικές τιμές, προέκυψε ότι το θεωρητικό μοντέλο υποτιμά την απόδοση της διεργασίας. Η ύπαρξη επιπρόσθετου μηχανισμού έμμεσης οξείδωσης των ρύπων, που το θεωρητικό μοντέλο δε λαμβάνει υπόψη του, εξηγεί αυτή την απόκλιση.

Ήδη από τα αρχικά στάδια της επεξεργασίας ανιχνεύτηκαν μονουδροξυβενζοϊκό, δι-υδροξυβενζοϊκό και γαλλικό οξύ. Τα μονο-υδροξυλιωμένα παράγωγα του BA σχηματίστηκαν από τα πρώτα στάδια της διεργασίας και συνέχισαν να παρίστανται ακόμη και μετά από παρατεταμένη επεξεργασία, φανερώνοντας μία μάλλον σταθερή χημική φύση ή και ρυθμό παραγωγής μεγαλύτερο από τον ρυθμό οξείδωσης. Αντίθετα, τα δι-υδροξυβενζοϊκά οξέα και ιδιαίτερα το γαλλικό οξύ αποδομήθηκαν πολύ πιο γρήγορα.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση του 4-HBA οδηγεί επίσης στον σχηματισμό ενδιάμεσων συστατικών όπως δι-ϋδροξυβενζοϊκό οξύ και γαλλικό οξύ, των οποίων η ταυτοποίηση έγινε μέσω LC/MS-MS. Η δημιουργία των ενώσεων αυτών ενισχύει την υπόθεση ότι η χημική επεξεργασία με ΠΟΜΑ μπορεί να μετατρέψει ουσίες από την ίδια οικογένεια ρύπων σε κοινά ενδιάμεσα προϊόντα.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση προκάλεσε αύξηση της τοξικότητας του διαλύματος ήδη από τα αρχικά στάδια της αντίδρασης και άρχισε να μειώνεται ελαφρώς μετά από παρατεταμένη επεξεργασία, όταν, ωστόσο, υπήρχε ακόμη εναπομένουσα ποσότητα DOC. Η μη τοξική φύση του αρχικού μορίου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κάποια από τα ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης του BA είναι τοξικά προς το *V.fischeri*.

Οι χαμηλότεροι ρυθμοί ανοργανοποίησης και αποδόμησης που παρατηρήθηκαν κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του 4-HBA, σε σχέση με τις γονικό του μόριο (BA), οφείλεται σε διαφορά δραστικότητας μεταξύ των προαναφερόμενων ενώσεων και των δραστικών οξειδωτικών ειδών που κυριαρχούν στην ηλεκτροχημική οξείδωση. Αντίθετα, η πολύ πιο γρήγορη οξείδωση του κινναμικού οξέος αποδίδεται στην ύπαρξη του εξωκυκλικού διπλού δεσμού στη δομή του μορίου που το καθιστά περισσότερο επιρρεπές στην συνεργιστική δράση των οξειδωτικών ειδών.

# 9. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΜΑ

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του βενζοϊκού οξέος και των COD και DOC διαλύματος 50 mg L<sup>-1</sup> BA που επιτεύχθηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση με TiO<sub>2</sub> (UV/TiO<sub>2</sub>), την οξείδωση με διεργασία Φέντον (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/SBA-15) και φωτο-Φέντον (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/SBA-15), την καταλυτική υγρή οξείδωση (CWO) και την ηλεκτροχημική οξείδωση (EO), παρουσιάζονται στον πίνακα 9-1.

# Πίνακας 9-1

Ποσοστιαίες απομακρύνσεις BA, COD και DOC για κάθε ΠΟΜΑ, σε αρχική συγκέντρωση διαλύματος BA 50 mg  $L^{\text{-1}}.$ 

| ПОМА                                     | Χρόνος<br>(min) | Απομάκρυνση ΒΑ<br>(%) | Απομάκρυνση<br>COD <sup>α</sup> (%) | Απομάκρυνση<br>DOC (%) |
|--|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|
| UV/TiO <sub>2</sub>                      | 60              | ~100                  | 83                                  | 85                     |
| $H_2O_2/SBA-15$                          | 240             | 64                    | 14                                  | -                      |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /SBA-15 | 180             | ~100                  | 88 (240 min)                        | -                      |
| CWO                                      | 90              | 98                    | 85 (180 min)                        | -                      |
| EO                                       | 180             | ~88                   | 57                                  | 52                     |

<sup>α</sup> οι παρενθέσεις αντιστοιχούν στον χρόνο επεξεργασίας που επιτυγχάνεται η απομάκρυνση COD

Παρατηρείται ότι επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του αρχικού μορίου (BA) με όλες σχεδόν τις τεχνικές (εξαιρείται η διεργασία Φέντον με την οποία μετά από 240 min έχει απομακρυνθεί 64% της αρχικής ποσότητας BA) αλλά ο χρόνος μέσα στον οποίο επιτυγγάνεται η πλήρης απομάκρυνση του ΒΑ διαφέρει σημαντικά για την κάθε μέθοδο. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία TiO<sub>2</sub> φαίνεται να έχει την καλύτερη απόδοση μιας και μέσα σε 1 hr επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση. Το οργανικό περιεχόμενο του διαλύματος δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως (περίπου 15% DOC παραμένει στα 60 min), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία προϊόντων οξείδωσης. Σε προηγούμενο κεφάλαιο (κεφ. 4) έχει αναφερθεί ο σχηματισμός μικρού καρβοξυλικού οξέος που εξαφανίζεται πλήρως μετά από 90 min επεξεργασίας UV/TiO2. Η αμέσως επόμενη σε αποτελεσματικότητα είναι η καταλυτική υγρή οξείδωση όπου ο οργανικός ρύπος απομακρύνεται πλήρως μέσα σε 90 min. Ωστόσο, μετά από 180 min παραμένει περίπου 15% COD, που μπορεί να αποδοθεί στη συσσώρευση μικρών καρβοξυλικών οξέων ως τελικά προϊόντα<sup>137</sup>, τα οποία είναι ανθεκτικά σε περαιτέρω χημική οξείδωση και ως εκ τούτου, συνεισφέρουν στο εναπομένον οργανικό περιεχόμενο του διαλύματος. Η σχετικά χαμηλή απόδοση της ετερογενούς διεργασίας φωτο-Φέντον αποδίδεται στην ετερογενή φάση της αντίδρασης που παρεμποδίζει τη διείσδυση της φωτεινής ακτινοβολίας και προσδίδει περιορισμούς μεταφοράς μάζας στο σύστημα. Η ηλεκτροχημική επεξεργασία επιτυγχάνει αρκετά υψηλή απομάκρυνση του BA μέσα σε 180 min, με ανάλογα ποσοστά μείωσης του COD (57%) και DOC (52%). Η εξήγηση μπορεί να βρεθεί στην μικρή συγκέντρωση του οργανικού ρύπου (50 mg L<sup>-1</sup>), που εισάγει περιορισμούς στη μεταφορά μάζας κατά την επεξεργασία<sup>137, 138</sup>. Η οξείδωση παρουσία περοξοδιθειϊκού οξέος θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση των ενδιάμεσων οξειδωμένων προϊόντων (έντονες συνθήκες οξείδωσης) και προάγει τον σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα<sup>71</sup>.

Οι διαφοροποιήσεις που υφίστανται στην απόδοση των προαναφερθεισών ΠΟΜΑ εξηγείται από την ύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα σε αυτές. Αν και ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω ριζών υδροξυλίου αποτελεί κοινό παρονομαστή σε όλες τις ΠΟΜΑ, ωστόσο, ανάλογα με την συγκεκριμένη μέθοδο, συμπεριλαμβάνονται επιπρόσθετοι μηχανισμοί οξείδωσης οι οποίοι, υπό συνθήκες, αποδεικνύονται ιδιαίτερα σημαντικοί. Για παράδειγμα, στην διεργασία Φέντον και φωτο-Φέντον συμμετέχει στην οξείδωση των οργανικών ρύπων και το υπεροξείδιο του υδρογόνου πέρα από τις ρίζες υδροξυλίου (HO') και υδροπεροξειδίου (HO2<sup>•</sup>). Επίσης, στην ετερογενή φωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα άμεση οξείδωση των προσροφημένων, στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, οργανικών μορίων, από οπές  $h^+$  και έμμεση οξείδωση από δραστικά είδη όπως ρίζες υδροξυλίου (HO<sup>•</sup>), περοξειδικές ρίζες  $(O_2^{\bullet})$ , ρίζες υδροπεροξειδίου  $(HO_2^{\bullet})$  και συνοξείδωση από ενδιάμεσες οργανικές ρίζες (R' και ROO'). Αντίστοιχα, στην ηλεκτροχημική οξείδωση σε άνοδο BDD συντελούν, πέρα από τις ρίζες υδροξυλίου και άλλα οξειδωτικά είδη όπως το περοξοδιθειϊκό οξύ, δραστικές θειϊκές ρίζες  $(SO_4^{2^{-1}})$  που δημιουργούνται στην άνοδο και είναι υπεύθυνες για τα υψηλά ποσοστά ανοργανοποίησης που επιτυγγάνονται<sup>71</sup>.

Η αξιολόγηση μίας μεθόδου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί να λάβει χώρα μέσα από διάφορα κριτήρια, τα οποία περιλαμβάνουν το οικονομικό και ενεργειακό αποτύπωμα της τεχνικής, την δυνατότητα κλιμάκωσης του μεγέθους της, την αποτελεσματικότητά της ως προς την επίτευξη συγκεκριμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών της εκροής που ορίζονται από τη νομοθεσία, τη λειτουργία

(συντήρηση, έλεγχος, ασφάλεια), τον περιβαλλοντικό χαρακτήρα, την αποδοχή από την κοινωνία και την προσαρμοστικότητα και ευελιξία σε ξαφνικές διαταραχές του συστήματος. Κάθε ένα από αυτά τα κριτήρια είναι σημαντικό, ωστόσο η οικονομική βιωσιμότητα αποτελεί συχνά τον πιο καθοριστικό παράγοντα.

Εφόσον οι μελετηθείσες ΠΟΜΑ σχετίζονται άμεσα με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, που αποτελεί το μεγαλύτερο μερίδιο στο λειτουργικό κόστος της μεθόδου, ορίστηκαν απλές σχέσεις που παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται με το εκάστοτε σύστημα επεξεργασίας<sup>81</sup>. Στον πίνακα 9-2 δίνονται οι τιμές της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας (ΕΚΕ) που υπολογίστηκαν μέσω της Εξ. (3.5) για τα αντίστοιχα πειράματα του πίνακα 9-1 και για μείωση της μάζας του BA κατά μία τάξη μεγέθους (δηλαδή από 50 mg L<sup>-1</sup> σε λιγότερα από 5 mg L<sup>-1</sup>, περίπου, μετά την επεξεργασία).

Έτσι, προκύπτει ότι η απόδοση της κάθε διεργασίας ως προς την ειδική κατανάλωση ενέργειας ΕΚΕ μειώνεται με τη σειρά ΕΟ > TiO<sub>2</sub>/UV > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/SBA-15 > CWO. Η ηλεκτροχημική οξείδωση φαίνεται να είναι η λιγότερο ενεργοβόρα τεχνική για την απομάκρυνση του ΒΑ κατά μία τάξη μεγέθους.

### Πίνακας 9-2

| Σύγκριση  | των  | μελετηθεισών   | ПОМА | ως | προς | την | ειδική | κατανάλωση | ενέργειας | και | τα |
|-----------|------|----------------|------|----|------|-----|--------|------------|-----------|-----|----|
| σχηματιζό | μενα | ενδιάμεσα προϊ | όντα |    |      |     |        |            |           |     |    |

| ПОМА                                     | EKE<br>(kWh g <sup>-1</sup> BA) | HBA          | DHBA         | GA           | Μικρά οξέα   |
|--|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| UV/TiO <sub>2</sub>                      | 6,8                             | $\checkmark$ | $\checkmark$ | ✓            | ~            |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /SBA-15 | 20,6                            | $\checkmark$ | -            | $\checkmark$ | $\checkmark$ |
| CWO                                      | 68,2                            | $\Delta \Pi$ | ΔΠ           | ΔΠ           | ΔΠ           |
| EO                                       | 5,1                             | $\checkmark$ | $\checkmark$ | $\checkmark$ | -            |

ΔΠ: Δεν προσδιορίστηκε

Αναφορικά με τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά την επεξεργασία του βενζοϊκού οξέος, προκύπτει ότι τόσο στην ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία TiO<sub>2</sub> όσο και στην ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον, σχηματίζονται υδροξυλιωμένα παράγωγα του BA, αρωματικού χαρακτήρα (HBA, DHBA, GA), αλλά και μικρά καρβοξυλικά οξέα που προκύπτουν από τη ρήξη του αρωματικού δακτυλίου, όπως οξαλικό οξύ. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα συστατικά απομακρύνονται λίγο μετά την πλήρη απομάκρυνση του ΒΑ. Αντίστοιχα, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του ΒΑ, επίσης ανιχνεύτηκαν υδροξυλιωμένα αρωματικά οξέα, όπως ΗΒΑ, DHBA και GA αλλά όχι μικρά καρβοξυλικά οξέα. Σε όλες τις περιπτώσεις το HBA αποτελεί το βασικό ενδιάμεσο συστατικό, ενώ τα λοιπά αρωματικά οξέα ανιχνεύτηκαν σε ίχνη, πιθανώς εξαιτίας της ραγδαίας οξείδωσής τους.

# 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Το βασικό συμπέρασμα που προκύπει από την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι ότι οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης αποτελούν ιδιαίτερα υποσχόμενες τεχνολογίες για την επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος και άλλων οργανικών ενώσεων.

Με την εφαρμογή των μελετηθεισών ΠΟΜΑ επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του οργανικού ρύπου και υψηλός βαθμός ανοργανοποίησης του διαλύματος. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν στην απόδοση των διεργασιών, αποδίδονται στην ύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης, ανάλογα με την μέθοδο που εφαρμόζεται. Ωστόσο, η οξείδωση μέσω ριζών υδροξυλίου αποτελεί κοινό παρονομαστή σε όλες τις ΠΟΜΑ, όπως διαπιστώθηκε από τον σχηματισμό υδροξυλιωμένων αρωματικών παραπροϊόντων που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Η ταυτοποίηση των βασικών ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης που σχηματίζονται κατά την διεργασία είναι μείζονος σημασίας, καθώς παρέχει πληροφορίες σχετικά με τους βασικούς μηχανισμούς οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα. Το βενζοϊκό οξύ οξειδώνεται από τα πρώτα στάδια της αντίδρασης σε υδροξυβενζοϊκό, που αποτελεί και το βασικό ενδιάμεσο προϊόν, διϋδροξυβενζοϊκό και γαλλικό οξύ. Στην πορεία ανιχνεύονται μικρότερα οργανικά οξέα που σχηματίζονται από τη ρήξη του αρωματικού δακτυλίου. Η φύση των ενδιάμεσων συστατικών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου του αρχικού μορίου του ΒΑ έως την τελική ρήξη του. Παρατείνοντας την επεξεργασία δύναται να επιτευχθεί πλήρης ανοργανοποίηση του οργανικού περιεχομένου του διαλύματος προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Η επεξεργασία με ΠΟΜΑ παρατηρήθηκε ότι ενισχύει την τοξικότητα του αρχικού διαλύματος γεγονός που αποδίδεται στον σχηματισμό μη ανιχνεύσιμων παραπροϊόντων, στα οποία το θαλάσσιο βακτήριο *V.fischeri* παρουσιάζει ευαισθησία. Ωστόσο, οι υψηλές τιμές τοξικότητας θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με σκεπτικισμό, αφού δεν συνεπάγονται, απαραίτητα, χαμηλή βιοαποδομησιμότητα. Η ποικιλία των μικροοργανισμών που συμβιώνουν στην ενεργό ιλύ είναι υπεύθυνη για την μεγαλύτερη ικανότητα προσαρμογής και αντοχή σε διαταραχές που επιφέρει η παρουσία βιοανθεκτικών ή και τοξικών ενώσεων, σε σχέση με δείκτες τοξικότητας όπως το *V.fischeri*.

Επίσης, αποδείχθηκε ότι η απόδοση της μεθόδου μεταβάλλεται ελαφρώς ανάλογα με την χημική δομή της ένωσης που υπόκειται σε επεξεργασία. Σε γενικές γραμμές, τα προϊόντα οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος (4-υδροξυβενζοϊκό και γαλλικό οξύ) και παρεμφερή συστατικά (π-κουμαρικό και κινναμικό οξύ) είναι περισσότερο επιρρεπή στην χημική οξείδωση από το πρόδρομο μόριο. Η επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων διαφορετικών οργανικών ενώσεων, της ίδιας ή διαφορετικής οικογένειας ρύπων, έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της χημικής δομής και του ρυθμού οξείδωσης και η αντιδραστικότητα των εν λόγω συστατικών εξαρτάται από τον αριθμό και τη θέση των ομάδων υδροξυλίου που βρίσκονται αγκυρωμένες στον αρωματικό δακτύλιο, αλλά και από τους μηχανισμούς οξείδωσης που συμμετέχουν στην αποδόμηση των οργανικών μορίων. Μόρια που περιέχουν μία ομάδα υδροξυλίου στη δομή τους οξειδώνονται πλήρως, σχετικά εύκολα, με την αντιδραστικότητά τους να αυξάνει ανάλογα με τον αριθμό των ομάδων υδροζυλίου.

Η αποδόμηση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος με ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία TiO<sub>2</sub> λαμβάνει χώρα σχετικά εύκολα και, γενικά, πλήρης απομάκρυνση του συγκεκριμένου ρύπου μπορεί να επιτευχθεί αρκετά γρήγορα, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, το αρχικό pH του διαλύματος και η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, επηρεάζουν σημαντικά τη μετατροπή του BA.

Η προεπεξεργασία των πρότυπων διαλυμάτων ΒΑ με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον ενίσχυσε την αερόβια βιοαποδομησιμότητα του αρχικού διαλύματος. Συγκρίσιμα αποτελέσματα ελήφθησαν και σε δοκιμή που έγινε με πραγματικό απόβλητο από ελαιουργείο. Συνεπώς, η ετερογενής διεργασία φωτο-Φέντον θα μπορούσε να αποτελέσει μέρος μίας συνδυασμένης δράσης βιολογικών και χημικών μεθόδων επεξεργασίας με στόχο την αποτελεσματική διαχείριση αποβλήτων αγροβιομηχανικού τύπου.

Αντίστοιχα, η καταλυτική υγρή οξείδωση αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στην πλήρη απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος. Οι ομογενείς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ενίσχυσαν τον ρυθμό αντίδρασης της αντίστοιχης μη καταλυτικής υγρής οξείδωσης. Ωστόσο, με τη χρήση του καταλύτη, στις παρούσες πειραματικές συνθήκες, η οξείδωση του ρύπου ολοκληρωνόταν σε λίγα λεπτά. Η περίοδος υστέρησης που προηγούταν της οξείδωσης, μελετήθηκε εκτενώς, συναρτήσει λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η μερική πίεση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του BA και η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη. Με την εφαρμογή μεθοδολογίας πειραματικού σχεδιασμού κατασκευάστηκε γραμμικό μοντέλο που περιγράφει ικανοποιητικά τη διάρκεια του σταδίου υστέρησης σε συνάρτηση των σημαντικότερων πειραματικών μεταβλητών.

Στην ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδια BDD η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζει την οξείδωση των οργανικών ρύπων από επιπρόσθετα δραστικά είδη πέραν των ριζών υδροξυλίου και ως εκ τούτου έχει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και ο χρόνος επεξεργασίας συνιστούν παραμέτρους ιδιαίτερα σημαντικές αναφορικά με την απόδοση της διεργασίας, τόσο ως προς την απομάκρυνση του μορίου, όσο και ως προς την ανοργανοποίηση που επιτυγχάνεται. Στα πλαίσια της πειραματικής περιοχής που μελετήθηκε, αύξηση των προαναφερόμενων μεταβλητών επιφέρει ενίσχυση της απόδοσης της επεξεργασίας.

Αναπτύχθηκαν απλά γραμμικά μοντέλα που κάνουν ικανοποιητική προσαρμογή στις πειραματικές τιμές, εντός της περιοχής μελέτης. Ωστόσο, η χρήση των πειραματικών μοντέλων σε πειραματικές συνθήκες που κυμαίνονται εκτός της πειραματικής περιοχής μελέτης από την οποία προέκυψαν, θα έπρεπε να εφαρμόζεται με κριτική διάθεση. Επίσης, αξιολογήθηκε η καταλληλότητα θεωρητικού μοντέλου που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την μείωση του COD συναρτήσει του χρόνου ηλεκτροχημικής επεξεργασίας. Από τη σύγκριση με τις πειραματικές τιμές προέκυψε ότι το θεωρητικό μοντέλο υποτιμά την πραγματική απόδοση της διεργασίας. Η ύπαρξη συμπληρωματικού μηχανισμού έμμεσης οξείδωσης των ρύπων, που το θεωρητικό μοντέλο δε λαμβάνει υπόψη του, εξηγεί αυτή την απόκλιση.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση του 4-HBA οδηγεί επίσης στον σχηματισμό ενδιάμεσων συστατικών όπως δι-ϋδροξυβενζοϊκό οξύ και γαλλικό οξύ, των οποίων

162
η ταυτοποίηση έγινε μέσω LC/MS-MS. Η δημιουργία των ενώσεων αυτών ενισχύει την υπόθεση ότι η χημική επεξεργασία με ΠΟΜΑ μπορεί να μετατρέψει ουσίες από την ίδια οικογένεια ρύπων σε κοινά ενδιάμεσα προϊόντα. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή περισσότερων πειραμάτων προς αυτή την κατεύθυνση.

Από τη μελέτη της επεξεργασίας μίγματος φυτοφαρμάκων με **ομογενή** φωτοκαταλυτική διεργασία φωτο-Φέντον, προέκυψε ότι η χημική προεπεξεργασία ενισχύει σημαντικά την βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου, ενώ η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας ενισχύει την απόδοση της διεργασίας με τρόπο που την καθιστά οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη.

Η επιλογή χρησιμοποίησης ιόντων δισθενούς σιδήρου έναντι ιόντων τρισθενούς σιδήρου ως πηγή καταλύτη, δεν είναι ουσιαστικής σημασίας στην διεργασία Φέντον, καθώς τα αποτελέσματα ως προς την αποδόμηση των ενεργών ουσιών και την ανοργανοποίηση είναι συγκρίσιμα. Ωστόσο, ήταν ξεκάθαρη η ενίσχυση της διεργασίας Φέντον, όταν διεξήχθη κάτω από την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Μελέτες οικοτοξικότητας και αερόβιας αποδομησιμότητας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι βασική προϋπόθεση για την επιτυχή σύζευξη της χημικής οξείδωσης με βιολογική μετεπεξεργασία είναι η πλήρης εξαφάνιση των ενεργών συστατικών που έχουν τοξική δράση προς τους μικροοργανισμούς.

Η αξιοποίηση των ΠΟΜΑ στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί έναν σχετικά καινούριο τομέα έρευνας με μεγάλες και ποικίλες δυνατότητες εφαρμογών. Ως εκ τούτου, η ερευνητική περιοχή που καλύπτουν επεκτείνεται συνεχώς προς νέες κατευθύνσεις. Στα πλαίσια εξέλιξης της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θα μπορούσε να γίνει μελλοντική έρευνα με επίκεντρο:

α)Την μελέτη της συνεργιστικής δράσης δύο ή περισσότερων ΠΟΜΑ για την διάσπαση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών και να γίνει εκτίμηση του τρόπου σύζευξης των ΠΟΜΑ ώστε να μεγιστοποιηθούν τα πλεονεκτήματα (και αντιστοίχως να ελαχιστοποιηθούν το μειονεκτήματα) των επιμέρους διεργασιών.

β) Την εφαρμογή του βέλτιστου συνδυασμού συστήματος επεξεργασίας, όπως προκύπτει από τη μελέτη των πρότυπων διαλυμάτων, σε συνθετικά και πραγματικά απόβλητα και την αξιολόγηση ενδεχόμενων μεταβολών στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

<u>163</u>

γ) Να γίνει βελτιστοποίηση των ΠΟΜΑ με κριτήριο το οικονομικό κόστος,
μέσα από την διεξαγωγή εκτενούς οικονομοτεχνικής μελέτης.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Molina, V. G. Wet oxidation processes for water pollution remediation. Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, 2007.

2. Penarroya, J. B. Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, 2007.

3. Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chaplin, D. H., The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science Engineering* **1987**, 9, 335-352.

4. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, A., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **1999**, **53**, 51-59.

5. Haag, W. R.; Yao, C. D., Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology* **1992**, 26, 1005-1013.

6. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO'/O') in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 17, 513-886.

7. Montano, J. G. Combination of AOPs and biological treatment for commercial azodyes. Ph.D. Thesis, 2007.

8. Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L.; Straub, M.; Wörner, M.; Braun, A. M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 5542-5550.

9. Pignatello, J.; Oliveros, E.; MacKay, A., Advanced Oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews on Environmental Science and Technology* **2006**, 36, 1-84.

10. Munter, R., Advanced oxidation processes - Current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Science and Chemistry* **2001,** 50, 59-80.

11. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C., Review: Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 37, 1-15.

12. Marugan, J.; Aguado, J.; Gernjak, W.; Malato, S., Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot-plant scale. *Catalysis Today* **2007**.

13. Bahnemann, D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* **2004**, 77, 445-459.

14. Bauer, R.; Fallmann, H., The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.* **1997**, 23, 341-354.

15. Hancock, F. E., Catalytic strategies for industrial water reuse. *Catalysis Today* **1999**, 53, 3-9.

16. Blesa, M. A., *(Ed.) Eliminación de Contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Red CYTED VIII-G: Buenos Aires, 2001.

17. Zapata, A.; Velegraki, T.; Sanchez-Perez, J. A.; Mantzavinos, D.; Maldonado, M. I.; Malato, S., Solar photo-fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation, assessment of cotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 88, 448-454.

18. Gernjak, W.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Malato, S.; Caceres, J.; Bauer, R.; Fernandez-Alba, A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* **2003**, 50, 71-78.

19. Azabou, S.; Najjar, W.; Gargoubi, A.; Ghorbel, A.; Sayadi, S., Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 77, 166-174.

20. Penarroya, J. B. Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, 2007.

21. Ku, Y.; Leu, R. M.; Lee, K. C., Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research* **1996**, 30, 2569-2578.

22. Dionysiou, D. D.; Khodadoust, A.; Kern, A. M.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Laîné, J. M., Continuous mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a benchscale TiO<sub>2</sub> rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 24, 139-155.

23. De Lasa, H.; Serrano, B.; Salaices, M., *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Science and Business Media, LLC: 2005.

24. Tang, W. Z.; Huang, C. P., Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4dichlorophenol by CdS in basic and acidic solutions. *Water Research* **1995**, 29, 745-756.

25. Fenton, H. J. H., Oxiation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society* **1894**, 65, 899-910.

26. Haber, F.; Weiss, J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society* **1934**, 147, 332-351.

27. Walling, C., Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, 125-131.

28. Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L. J.; Straub, M.; Worner, M.; Braun, A. M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry* **1998**, 102, 5542-5550.

29. Pignatello, J. J.; Liu, D.; Huston, P., Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33, 1832-1839.

30. Rios-Enriquez, M.; Shahin, N.; Duran-de-Bazua, C.; Lang, J.; Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M., *Solar Energy* **2004**, 77, 491-501.

31. Fernandez, J.; Bandara, J.; Lopez, A.; Buffat, P.; Kiwi, J., Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes. *Langmuir* **1999**, 15, 185-192.

32. Bahnemann, D. W., *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991.

33. Martinez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Molina, R., Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 452-460.

34. Teletzke, G. H., Wet air oxidation. *Chemical Engineering Progress* **1964**, 60, 33-38.

35. Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Foger, K.; Akolekar, D. B.; Grocott, S. C., Reviews: Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Industrial Engineering and Chemical Research* **2006**, 45, 1221-1258.

36. Mantzavinos, D.; Sahibzada, M.; Livingston, A. G.; Metcalfe, I. S.; Hellgardt, K., Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today* **1999**, *53*, 93-106.

37. Debellefontaine, H.; Foussard, J. N., Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management* **2000**, 20, 15-25.

38. Levec, J.; Pintar, A., Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today* **2007**, 138, 172-184.

39. Luck, F., Wet air oxidation: past, present, future. *Catalysis Today* **1999**, 53, 81.

40. Molina, V. G. Wet oxidation processes for water pollution remediation. Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, 2007.

41. Mantzavinos, D. Integrated wet air oxidation and biological treatment of organic containing wastewaters. Ph.D. Thesis, University of London, 1996.

42. Debellefontaine, H.; Chakchouk, M.; Foussard, J. N.; Tissot, D.; Striolo, P., Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation. *Environmental Pollution* **1996**, 92, 155-164.

43. Day, D. C.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., Oxidation of propionic acid solutions. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1973**, 51, 733-740.

44. Li, L.; Peishi., C.; Earnest, F. G., Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE J.* **1991,** 37, 1687-1697.

45. Canizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Saez, C., Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research* **2005**, 39, 2687-2703.

46. Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A., Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 649-656.

47. Rodrigo, M. A.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Comninellis, C., Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, D60-D64.

48. Murugananthan, M.; Yoshihara, S.; Rakumab, T.; Shirakashi, T., Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 154, 213-220.

49. Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Machado, S. A. S.; Olivi, P.; Motheo, A. J., Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrodes. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, B137, 565-572.

50. Scialdone, O.; Galia, A.; Filardo, G., Electrochemical incineration of 1,2dichloroethane: Effect of the electrode material. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7220-7225.

51. Comninellis, C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1857-1862.

52. Panizza, M.; Cerisola, G., Critical review: Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* **2005**, *5*1, 191-199.

53. Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; Mascia, M., On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, 29, 147-151.

54. Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A., Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27, 970-974.

55. Panizza, M.; Cerisola, G., Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 153, 83-88.

56. Brillas, E.; Boye, B.; Sirés, I.; Garrido, J. A.; Rodriguez, R. M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Comninellis, C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 4487-4496.

57. Faouzi, A. M.; Nasr, B.; Abdellatif, G., Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. *Dyes and Pigments* **2007**, 73, 36-39.

58. Martinez-Huitle, C. A.; Brillas, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 87, 105-145.

59. Iniesta, J.; Michaud, P. A.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Aldaz, A.; Comninellis, C., Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3573-3578.

60. Montilla, F.; Michaud, P. A.; Morallon, E.; Vazquez, J. L.; Comninellis, C., Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3509-3513.

61. Panizza, M.; Michaud, P. A.; Cerisola, G.; Comninellis, C., Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 507, 206-214.

62. Iniesta, J.; Michaud, P. A.; Panizza, M.; Comninellis, C., Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode:application to

electroorganic synthesis and wastewater treatment. *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, 346-351.

63. Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A., Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Industrial and Engineering Chemical Research* **2003**, 42, 956-962.

64. Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism. *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 33, 917-927.

65. Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, C., Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, D79-D83.

66. United States Environmental Protection Agency, Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101), Fates, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.3200 Zahn-Wellens/EMPA Test, EPA 712-C-96-084, 1996. In.

67. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R., IUPAC Technical Report, Chemical actinometry. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, (12), 2105-2146.

68. Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C., Simple and fast spectrophotometric determination of  $H_2O_2$  in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* **2005**, 66, 86-91.

69. Bizani, E.; Fytianos, K.; Poulios, I.; Tsiridis, V., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 136, 85-94.

70. Lapertot, M.; Pulgarin, C.; Fernandez-Ibanez, P.; Maldonado, M. I.; Perez-Estrada, L.; Oller, I.; Gernjak, W.; Malato, S., Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research* **2006**, 40, 1086-1094.

71. Louhichi, B.; Ahmadia, M. F.; Bensalah, N.; Gadri, A.; Rodrigo, M. A., Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 158, 430-437.

72. Canizares, P.; Hernández-Ortega, M.; Rodrigo, M. A.; Barrera-Díaz, C. E.; Roa-Morales, G.; Sáez, C., A comparison between Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation and other Advanced Oxidation Processes for the treatment of synthetic melanoidins. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 164, 120-125.

73. Gernjak, W.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; Fuerhacker, M., Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances-process parameters and control strategies. In CIEMAT, Ed. Ciemat: 2006.

74. Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L., *Statistical design and analysis of experiments: with applications in engineering and science*. John Wiley & Sons: New York, 1989.

75. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S., *Statistics for experimenters*. John Wiley & Sons: New York, 1978.

76. Lenth, R. V., Quick and easy analysis of unreplicated factorials. *Technometrics* **1989**, 31, 469-473.

77. Lenth, R. V., Lenth's method for the analysis of unreplicated experiments. Eqr014, <u>http://www.wiley.com/legacy/wileychi/eqr/docs/sample\_1.pdf</u>. *Department of Statistics and Actuarial Science, University of Iowa* **2006**.

78. Deligiorgis, A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Diamadopoulos, E.; Mantzavinos, D., Electrochemical oxidation of table olive-processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design. *Water Research* **2008**, 42, 1229-1237.

79. Hamed, E.; Sakr, A., Application of multiple response optimization technique to extended release formulations design. *Journal of Controlled Release* **2001**, 73, 329-338.

80. Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments, 5th Edition* John Wiley & Sons: New York, 2001.

81. Bolton, J. R.; Bircher, K. G.; Tumas, W.; Tolman, C. A., Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 627-637.

82. Scott, J. P.; Ollis, D. F., Integration of chemical and biological oxidation processe for water treatment. II.Recent illustrations and experiences. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* **1997**, **2**, 374-381.

83. Mantzavinos, D.; Lauer, E.; Sahibzada, M.; Livingston, A. G.; Metcalfe, I. S., Assessment of partial treatment of polyethylene glycol wastewaters by wet air oxidation. *Water Research* **2000**, 34, 1620-1628.

84. Jochimsen, J. C.; Jekel, M. R., Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology* **1997**, 35, (4), 337-345.

85. Comninellis, C.; Pulgarin, C., Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* **1991**, 21, 703-708.

86. Vione, D.; Minero, C.; Maurino, V.; Carlotti, M. E.; Picatonotto, T.; Pelizzetti, E., Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of aTiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 58, 79-88.

87. Mehrotra, K.; Yablonsky, G. S.; Ray, A. K., Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. *Chemosphere* **2005**, 60, 1427-1436.

88. Mehrotra, K.; Yablonsky, G. S.; Ray, A. K., Kinetic studies of photocatalytic degradation in TiO<sub>2</sub> slurry system: distinguishing working regimes and determining rate dependences. *Industrial Engineering and Chemical Research* **2003**, 42, 2273-2281.

89. Chan, A. H. C.; Chan, C. K.; Barford, J. P.; Porter, J. F., Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water Research* **2003**, *37*, 1125-1135.

90. Chan, A. H. C.; Porter, J. F.; Barford, J. P.; Chan, C. K., Photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of organic compounds in wastewater. *Water Science and Technology* **2000**, 44, (5), 187-195.

91. Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Ikeda, S.; Marcı, G.; Ohtani, B.; Palmisano, L., Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 87-93.

92. Miranda, M. A.; Galindo, F.; Amat, A. M.; Arques, A., Pyrylium saltphotosensitised degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part II. Benzoic acid derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 30, 437-444.

93. Muneer, M.; Singh, H. K.; Bahnemann, D., Semiconductor mediated photocatalysed degradation of two selected priority organic pollutants, benzidine and 1,2-diphenylhydrazine, in aqueous suspension. *Chemosphere* **2002**, 49, 193-203.

94. Muneer, M.; Bahnemann, D., Semiconductor mediated photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 36, 95-111.

95. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M., Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 82-86.

96. Velegraki, T.; Poulios, I.; Charalabaki, M.; Kalogerakis, N.; Samaras, P.; Mantzavinos, D., Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 62, 159-168.

97. Herrmann, J. H., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53, 115-129.

98. Goncalves, M. S. T.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Pinto, E. M. M. S.; Plasencia, P. M. S.; Queiroz, M. J. M. S., Photochemical treatment of solutions of azodyes containing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere* **1999**, 39, 781-786.

99. Kiriakidou, F.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today* **1999**, 54, 119-130.

100. Zielinska, B.; Grzechulska, J.; Kalenczuk, R. J.; Morawski, A. W., The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 45, 293-300.

101. Akyol, A.; Yatmaz, H. C.; Bayramoglou, M., Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 54, 19-24.

102. Deng, Y.; Zhang, K.; Chen, H.; Wu, T.; Krzyaniak, M.; Wellons, A.; Bolla, D.; Douglas, K.; Zuo, Y., Iron-catalyzed photochemical transformation of benzoic acid in atmospheric liquids: Product identification and reaction mechanisms. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 3665-3676.

103. Matthews, R. W., Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research* **1986**, 20, 569-578.

104. Matthews, R. W., Photocatalytic oxidation of organic contaminant in water: an aid to environmental preservation. *Pure and Applied Chemistry* **1992**, 64, 1285-1290.

105. Sakkas, V. A.; Arabatzis, I. M.; Konstantinou, I. K.; Dimou, A. D.; Albanis, T. A.; Falaras, P., Metolachlor photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 49, 195-205.

106. Thiruvenkatachari, R.; Kwon, T. O.; Moon, I. S., Degradation of phthalic acids and benzoic acid from terephthalic acid wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health. Part A* **2006**, 41, 1685-1697.

107. Andreozzi, R.; Marotta, R., Removal of benzoic acid in aqueous solution be Fe(III) homogeneous photocatalysis. *Water Research* **2004**, 38 1225-1236.

108. Velegraki, T.; Mantzavinos, D., Conversion of benzoic acid during TiO<sub>2</sub>mediated photocatalytic degradation in water. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 140, 15-21.

109. Gernjak, W.; Maldonado, M. I.; Malato, S.; Caceres, J.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Bauer, R., Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy* **2004**, 77, 567-572.

110. Beltran, F. J.; Ovejero, G.; Rivas, J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3.UV radiation combined with hydrogen peroxide. *Industrial and Engineering Chemical Research* **1996**, 35, 883-890.

111. Martinez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Molina, R., Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 60, 181-190.

112. Pulgarin, C.; Kiwi, J., Iron oxide-mediated degradation, photodegradation and biodegradation of aminophenols. *Langmuir* **1995**, 11, 519-526.

113. Melero, J. A.; Calleja, G.; Martinez, F.; Molina, R.; Pariente, M. I., Nanocomposite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 131, 245-256.

114. Santos, A.; Yustos, P.; Quintanilla, A.; Ruiz, G.; Garcia-Ochoa, F., Stude of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 61, 323-333.

115. Oller, I.; Malato, S.; Sanchez-Perez, J. A.; Gernjak, W.; Maldonado, M. I.; Perez-Estrada, L. A.; Pulgarin, C., A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today* **2007**, 122, 150-159.

116. Barbeni, M.; Minero, C.; Pelizeti, E.; Borgarello, E.; Serpone, N., Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ( $Fe^{2+} + H_2O_2$ ). *Chemosphere* **1987**, 16 2225-2237.

117. Rivas, F. J.; Beltran, F. J.; Gimeno, O.; Frades, J., Treatment of olive oil mill wastewater be Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49 1873-1880.

118. Parra, S.; Olivero, J.; Pacheco, L.; Pulgarin, C., Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43, 293-301

119. Oller, I.; Malato, S.; Sanchez-Perez, J. A.; Maldonado, M. I.; Gasso, R., Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPsbiological coupled system. *Catalysis Today* **2007**, 129, 69-78.

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

121. Blanco-Galvez, J.; Fernandez-Ibanez, P.; Malato-Rodriguez, S., Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water. *Journal of Solar Energy Engineering* **2007**, 129, 4-15.

122. Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P., The photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for wastewater treatment-novel developments. *Catalysis Today* **1999**, **53**, 131-144.

123. Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J., Hydroxyl radicals transformation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science & Technology* **1992**, 26, 313-319.

124. Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews of Environmental Science and Technology* **2006**, 36, 1-84.

125. Gallard, H.; De Laat, J., Kinetic modelling of  $Fe(III)/H_2O_2$  oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research* **2000**, 34, 3107-3116.

126. Segura, C.; Zaror, C.; Mansilla, H. D.; Mondaca, M. A., Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 150, 679-686.

127. Gernjak, W.; Fuerhacker, M.; Fernandez-Ibanez, P.; Blanco, J.; Malato, S., Solar photo-Fenton treatment-Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 64, 121-130.

128. Harvey Jr., J.; Han, J. C.-Y., Decomposition of oxamyl in soil and water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1978**, 26, 536-541.

129. Munoz, I.; Peral, J.; Ayllon, J. A.; Malato, S.; Martin, M. J.; Perrot, J. Y.; Vincent, M.; Domenech, X., Life-Cycle assessment of a coupled Advanced Oxidation-Biologica Process for wastewater treatment: Comparison with granular activated carbon adsorption. *Environmental Engineering Science* **2007**, 24, 638-651.

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

131. Wu, Q.; Hu, X.; Yue, P., Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol. *Chemical Engineering Science* **2003**, 58, 923 - 928.

132. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S., *Statistics for experimenters. John Wiley & Sons, New York, 1978* 

133. Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Palmas, S.; Mascia, M., Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, 33, 885-892.

134. Hammami, S.; Ouejhania, A.; Bellakhala, N.; Dachraoui, M., Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 163, 251-258.

135. Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, C., Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated curent electrolysis. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 2289-2295.

136. Chatzisymeon, E.; Xekoukoulotakis, N. P.; Diamadopoulos, E.; Katsaounis, A.; Mantzavinos, D., Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: statistical analysis, kinetic modelling and biodegradability *Water Research, In Press, Corrected Proof,* **2009**.

137. Canizares, P.; Paz, R.; Saez, C.; Rodrigo, M. A., Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes *Journal of Environmental Management* **2009**, 90, 410-420.

138. Faouzi, M.; Canizares, P.; Gadri, A.; Lobato, J.; Nasr, B.; Paz, R.; Rodrigo, M. A.; Saez, C., Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 325-331.